

На правах рукописи

Массалимов Исмаил Александрович

ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ В ДЕЗИНТЕГРАТОРЕ И ИХ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ

специальность 05.17.08 – процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

УФА 2005

Диссертация выполнена в Институте механики Уфимского научного центра Российской академии наук и в Научно-исследовательском институте малотоннажных химических продуктов и реактивов.

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор Сангалов Юрий Александрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Кузеев Искандер Рустемович

доктор технических наук, профессор

Кузнецов Владимир Александрович

доктор физико-математических наук, профессор

Александров Игорь Васильевич

Ведущая организация: Казанский государственный технологический университет

Защита состоится «22» апреля г. в «14⁰⁰» часов на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном университете по адресу: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного университета.

Автореферат разослан «___» _____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.т.н., профессор

Абдульминев К.Г.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Развитие современных технологий, использующих измельчительные аппараты, сделало весьма актуальной проблему исследования свойств кристаллических материалов, подвергнутых интенсивным механическим воздействиям. Работы в этом направлении стимулируются необходимостью получения активированных веществ со свойствами (растворимость, реакционная способность и др.) в значительной мере отличающимися от таковых в исходном состоянии. Применение таких активных реагентов позволяет ускорить и проводить в более мягких условиях многие производственные процессы металлургии, неорганической и органической химии.

Механическая энергия занимает заметное место в современных промышленных технологиях, ее применение во многих случаях является необходимым этапом подготовки веществ к различного рода технологическим операциям. Различное сырье и материалы в огромных масштабах подвергаются механической обработке на химических, металлургических, машиностроительных, пищевых и других предприятиях. Наиболее распространенным и эффективным способом передачи энергии в процессах измельчения является ударное воздействие, так как именно оно позволяет концентрировать механическую энергию в определенных участках обрабатываемого тела в количествах, необходимых для его разрушения. Ударные воздействия реализуются в большинстве конструкций современных измельчительных аппаратов: дезинтеграторах, шаровых, струйных, вибрационных, молотковых, планетарных, ударно-дисковых и др. типах мельниц. Возможности передачи механической энергии измельчаемому веществу в значительной степени зависят от конструкции мельницы, а также от условий измельчения, например, от скоростей, амплитуды и частоты движения ударных элементов измельчителя. Изучение свойств веществ, обработанных в таких устройствах, представляет, наряду с несомненным практическим, и научный интерес, так как позволяет прояснить вопросы устойчивости и стабильности кристаллических структур веществ в условиях

сильных деформаций. Эффективность процесса измельчения и изменения свойств (химических и др.) материалов в результате механической обработки, именуемого, в настоящее время механической активацией, определяется природой химических связей (прочностными характеристиками измельчаемого вещества) и динамическими характеристиками измельчительного устройства. В связи с этим, значение теоретических и экспериментальных исследований явления механической активации чрезвычайно велико как для рационального конструирования измельчительных устройств, так и для разработки эффективных технологий механической активации веществ, применяемых в органическом и неорганическом синтезе, процессах переработки минерального сырья, материаловедении и др. Актуальность проблемы в значительной степени возрастает, имея в виду увеличение мощности современных измельчительных машин и рост скоростей движения их ударных элементов. К настоящему времени интенсивность ударного воздействия в современных измельчительных устройствах достигла значений, позволяющих эффективно вмешиваться в структуру кристаллов, что дает возможность менять свойства материалов в широком диапазоне [1,2]. С другой стороны, изучение физических явлений, возникающих в результате удара, дает уникальные возможности выяснения: природы устойчивости кристаллической решетки по отношению к интенсивным механическим воздействиям, механизма генерации структурных несовершенств, установления роли химической связи и геометрии решетки в этих процессах.

Среди современных измельчительных устройств наиболее подходящими, с точки зрения достижения на них высокой интенсивности механической обработки и производительности, являются дезинтеграторы, центробежные и струйные мельницы. В этих устройствах реализуется режим свободного удара (скорости соударений в них могут достигать 450 м/с) и единичных столкновений, позволяющий изучать изменения вещества после нескольких мощных ударных воздействий. В настоящее время известны измельчительные устройства этого класса, позволяющие перерабатывать десятки тонн сырья в час, а потому результаты исследований можно непосредственно использовать для решения практических задач.

Работа выполнялась в лаборатории «Механика и физика интенсивной пластической деформации» Института механики УНЦ РАН и в лаборатории «Малотоннажные химические продукты» Научно-исследовательского института малотоннажных химических продуктов и реактивов (НИИРЕАКТИВ) Министерства образования РФ в соответствии с программами: ГКНТ АН РБ на 2002-2005 гг. по направлению «Научные технологии, малотоннажная химия, материалы и препараты с заданными свойствами» по теме «Элементарная сера, новые превращения, модификации и области применения»; ГКНТ Министерства образования РФ на 2000–2004 гг. «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» по темам: «Химическая технология получения продуктов на основе механически активированной серы» (подпрограмма «Химия и химические продукты», раздел «Теоретические основы химической технологии и новые принципы управления химическими процессами»); «Разработка методов получения и исследование физико-химических свойств соединений, полученных с помощью механически активированной серы» (подпрограмма «Научные основы методов получения малотоннажных химических продуктов и реактивов»); «Создание новых ресурсосберегающих технологий на основе предлагаемых видов торцевых зубчатых зацеплений и универсальных конструкций дезинтеграторов для решения экологических проблем по мелкодисперсному измельчению многокомпонентных продуктов» (подпрограмма «Производственные технологии», раздел «Механика в машиностроении и приборостроении»); «Исследование возможностей использования серы – попутного продукта нефтепереработки путем создания специализированных продуктов на ее основе» (подпрограмма «Химические технологии», раздел «Нефтехимия и переработки»).

Цель работы. Исследование явления механической активации, включающее процесс первичного, хрупкого разрушения и последующие изменения состояний кристаллических материалов на атомном, микро – и макроуровнях. Для достижения поставленной цели необходимо было решить

следующие задачи:

- исследовать механизм распространения трещины в хрупких материалах, а также явления, сопровождающие процесс разрушения материалов;
- рассмотреть возможные механизмы передачи энергии при обработке кристаллических веществ в режиме свободного удара;
- исследовать процесс интенсивного измельчения экспериментально – путем многократной обработки различных веществ в режиме свободного удара – и теоретически – рассмотрением флуктуаций энергии в вершине трещины;
- провести анализ изменений структурных характеристик и поглощенной веществом энергии на разных этапах механической обработки, исследовать возможные корреляции структурных, термодинамических и других характеристик механически активированных материалов;
- изучить влияние механической активации веществ на их растворимость и реакционную способность и, на основе результатов исследований, решить задачу получения практически полезных продуктов на примере элементной серы.

Решение поставленных задач в научном плане обеспечивается комплексным теоретическим и экспериментальным изучением влияния механического удара на геометрические размеры, структурные и термодинамические характеристики дисперсных веществ. В том числе исследованием механизма возбуждения колебаний атомов механическим ударом, приводящего к образованию дефектов; рассмотрением процессов измельчения и распространения трещин в хрупких материалах; изучением явления фрактоэмиссии на стадии измельчения и механизма передачи энергии механического удара кристаллической решетке по завершении стадии измельчения. Практическое применение экспериментальных данных по механической активации веществ в дезинтеграторе осуществляется использованием механически активированной серы в реакциях синтеза серосодержащих продуктов.

Научная новизна.

1. Впервые получены выражения для вероятностей возбуждения механически индуцированных колебаний кристаллических веществ посредством ударных воздействий в дезинтеграторе. Установленные соотношения для критических скоростей соударений позволяют связать скорость соударений с молекулярными характеристиками (масса атомов и межатомные расстояния) кристаллов. На основании полученных результатов определены режимы механической обработки, приводящие к появлению в процессе удара дефектов – смещенных относительно узлов кристаллической решетки атомов. Получено выражение для критической частоты – характеристики, определяющей устойчивость кристаллической решетки к ударным воздействиям. Проведены расчеты для изоструктурных кристаллов алмаза, кремния, германия и ряда щелочно-галогенидных кристаллов и установлена корреляция критических частот и скоростей соударений с энергетическими (энергия связи, температура плавления) и механическими (упругие константы, сжимаемость) характеристиками веществ.

2. Впервые получены зависимости для величин флуктуации энергии от давления и температуры в вершине трещины и в зоне контакта соударяемых тел. Они позволяют рассматривать процессы фрактоэмиссии различного типа (эмиссии электронов, излучения квантов электромагнитного излучения, отщепления компонентов решетки в виде ионов, атомов, молекул, а также в виде субнаноразмерных и наноразмерных кластеров) путем анализа величин давлений и температур, возникающих в вершине трещины в момент удара. Полученные соотношения позволяют оценить диапазон энергий и размеры частиц, вылетающих из вершины трещины, а также величину области перенапряжения.

3. Для кристаллических веществ с различным типом химической связи (типичные, ионные и ковалентные кристаллы, вещества со смешанным типом связи) установлено влияние продолжительности обработки на их структуру. Впервые выявлены детали изменения структурных характеристик, указывающие на перераспределение структурных единиц в процессе механической обработки в дезинтеграторе. Определена угловая зависи-

мость ширины и положения рентгеновских дифракционных пиков при последовательном увеличении продолжительности обработки от 0.01 до 0.10 секунды. Для всех исследованных кристаллов Si, S, NaCl, KCl, BaO₂, CaO₂, тройных металлооксидов Nd₁Ba₂Cu₃O_y, Y₁Ba₂Cu₃O_y, установлена немонотонная зависимость интегральной ширины линий от продолжительности механической обработки.

4. Впервые детально исследован процесс возникновения микродеформаций и изменение размеров блоков мозаики в процессе механической обработки в дезинтеграторе. Установлено, что кристаллы реагируют на ударные воздействия путем изменения размеров блоков и величин микродеформаций. Причем, характер изменения этих величин одинаков для одного типа кристаллов и различен – у веществ с разным типом химической связи.

5. Для механически активированных BaO₂ и CaO₂ впервые обнаружены немонотонные зависимости параметров элементарной ячейки от продолжительности механической обработки и температуры отжига, которые коррелируют с поведением отдельных рентгеновских дифракционных пиков, значениями микродеформаций. Для BaO₂ установлен немонотонный характер изменения величин энергий, накопленных на отдельных этапах механической обработки, указывающий на наличие последовательных процессов поглощения и выделения энергии, обнаружена корреляция их с энтальпией, температурой разложения и растворимостью.

Практическая ценность.

1. На основе данных термического и рентгеновского анализа механически обработанных в дезинтеграторе образцов вещества разработана методика, позволяющая выбирать оптимальный, с точки зрения синтеза неорганических материалов, режим механической обработки.

2. Разработан метод синтеза практически полезных композиций с использованием механически активированной серы. Установлено, что использование механически активированной серы позволяет существенно ускорить синтез полисульфида кальция и создать безотходную технологию утилизации серы.

3. Разработан новый метод пропитки строительных материалов серосо-

держащими композициями, позволяющий существенно улучшить их эксплуатационные (прочность, водопоглощение, морозостойкость, долговечность и химстойкость) характеристики.

4. Разработаны эффективные, экологически безопасные серосодержащие композиции, предназначенные для защиты растений от грибковых заболеваний и растительноядных клещей. Испытаниями показано преимущество их применения (уменьшение кратности обработки и увеличение эффективности воздействия) над препаратами аналогичного назначения – молотой и коллоидной серой.

Положения, выносимые на защиту:

- ◆ особенности передачи энергии в дезинтеграторе, выражаемые через уравнения для вероятностей возбуждения механически индуцированных колебаний кристаллов и через связь напряжения и температуры в вершине трещины с явлением фрактоэмиссии при разрушении кристаллов;
- ◆ немонотонная зависимость параметров элементарной ячейки, величин блоков мозаики и микродеформаций, связываемая со структурной неустойчивостью кристаллической решетки на определенных стадиях механической обработки;
- ◆ осцилляционное поведение энергии, запасенной в процессе механической обработки в дезинтеграторе, связанное с процессами накопления и выделения энергии;
- ◆ полученные с использованием механически активированной серы серосодержащие композиции, эффективные для практического применения в сельском хозяйстве и строительной индустрии;
- ◆ способ пропитки строительных материалов неорганической природы (бетон, кирпич, шифер и др.), приводящий к существенному улучшению их эксплуатационных характеристик.

Совокупность полученных результатов определяет следующее научное направление: исследование явления разрушения и механической активации твердых веществ, обработанных в дезинтеграторе; разработка основ анализа структурных (размеров блоков, микродеформаций, параметров решетки) и термических характеристик, изменяющихся при интенсивной

механической обработке; создание оптимальных методов механической обработки веществ и разработка, на основе полученных активированных веществ технологии синтеза неорганических материалов.

Апробация работы.

По материалам диссертации опубликованы 63 печатные работы.

Основные результаты докладывались на международных, всесоюзных и российских научных и научно-технических конференциях: 2-ой Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных им материалов (Звенигород, 1983); 23-ем Всесоюзном совещании по физике низких температур (Таллинн, 1984); IV-том Всесоюзном совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Бухара 1986); 8-ом Всесоюзном семинаре «Дезинтеграторная технология» (Киев, 1991); Международном симпозиуме «Фундаментальные основы механохимических технологий» (Новосибирск, 2001); VI-ой Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» УДС-VI, (Томск, 2002); Международной научной конференции «Кристаллизация в наносистемах» (Иваново, 2002); VIII-th European Powder Diffraction conference (Uppsala, Sweden, 2002); X-ой Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2002); Международной конференции «Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии» (Москва, 2002); XVI Международных научно-технических конференциях «РЕАКТИВ – 2003» (Москва, 2003) и «РЕАКТИВ – 2004» (Уфа, 2004); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); Научной Сессии МИФИ-2004 «Ультрадисперсные материалы (нано-) материалы» (Москва, 2004); Международной конференции «Mechanochemical Synthesis and Sintering» (Новосибирск, 2004).

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из восьми глав, списка литературы из 236 наименований. Общий объем диссертации составляет 263 страницы, включая 59 рисунков и 10 таблиц.

Содержание работы

Во введении (первая глава) обсуждается актуальность темы, обосновывается выбор объектов исследования и цель работы, указывается научная новизна и практическая ценность работы. Показано, что, несмотря на большое количество работ в области механохимии, процессы активации неорганических веществ в дезинтеграторах исследованы недостаточно. Указывается, что прогресс в указанной области с выходом на практическое применение возможен при проведении экспериментальных и теоретических исследований процессов, протекающих при обработке твердых веществ в дезинтеграторе, с привлечением понятий и методов из смежных областей: химии, физики, механики и материаловедения.

Во второй главе рассмотрены процессы, сопровождающие интенсивную механическую обработку: разрушение, измельчение, дефектообразование, содержатся сведения о современных способах описания межатомного взаимодействия и атомных колебаний в кристаллах с различным типом химической связи.

В третьей главе рассмотрены вопросы, касающиеся описания процесса удара с точки зрения классической механики, описаны типичные черты удара. Указывается, что процесс удара может быть описан как с точки зрения «волнового» подхода, предложенного Сен-Венаном, так и «локального», предложенного Герцем, а все современные подходы являются либо развитием этих подходов, либо их комбинацией. Подчеркивается, что применимость к процессам измельчения и механической активации «локального» подхода ограничивается скоростями соударений порядка 1–5 м/с, а использование «волнового» подхода к описанию последствий удара в частицах малых размеров затруднительно. Рассмотрены процесс измельчения и механической активации, различные механизмы возникновения напряжений при механическом воздействии на частицы твердого тела, особенности ударных воздействий и характер искажений структуры при обработке веществ в современных измельчительных устройствах различного типа. Анализ современных работ показал, что особенности механической активации веществ в таких энергонапряженных измельчительных устройствах,

как дезинтеграторы и центробежные мельницы исследованы недостаточно, несмотря на то, что скорости соударений (порядка 100 – 400 м/с) в этих устройствах обеспечивают высокий уровень напряжений, а относительно малые времена обработки (порядка 0,01 – 0,1 секунды) – необходимую производительность.

В четвертой главе рассматриваются процессы развития трещин в хрупких кристаллах. Указывается, что для корректного описания развития трещины необходимо введение понятия зоны предразрушения (рис. 1) – области перенапряжения с линейными размерами Δ , охватывающей довольно большую группу межатомных связей в объеме материала у вершины трещины. Такими областями в металлах могут быть зоны пластического течения, а в хрупких веществах (соли, оксиды, сульфиды и др.), обычно обрабатываемых в измельчительных устройствах, это структурные неоднородности, а также малые области сильнодеформированного материала, в которых проявляются особенности (нелинейный характер) сил межатомного взаимодействия, локальные давления $P_{\text{лок}}$ могут достигать гПа. Согласно экспериментальным данным

по кинетике роста трещин размер области предразрушения, с высокой вероятностью распада напряженных связей, оценивается протяженностью Δ порядка от 10^2 нм до 10^4 нм. Скоротечность процесса удара затрудняет детальное его исследование, и в этих условиях основную информацию можно получить из явления фрактоэмиссии. Впервые введенное в динамических задачах разрушения понятие зоны предразрушения в данной работе использовано для получения характеристик фрактоэмиссии кристаллических веществ.

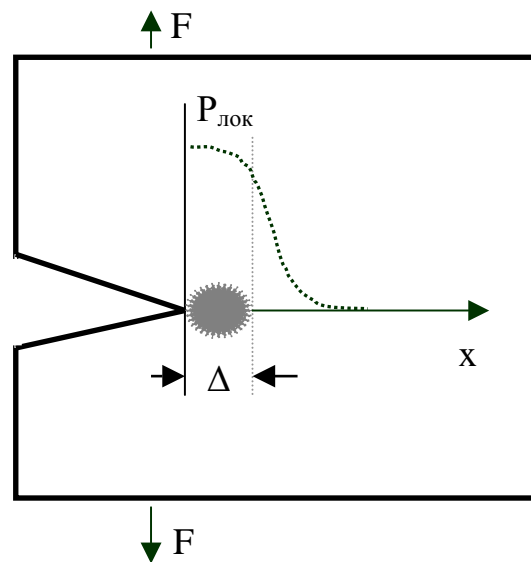


Рис.1. Схематичное изображение распределения локальных давлений $P_{\text{лок}}$ под действием внешних сил F в области с линейными размерами Δ у вершины трещины, растущей по направлению оси x

При движении трещины накопленная в области перенапряжения с линейными размерами Δ энергия упругой деформации $E_{\text{упр}}$ трансформируется в тепловую энергию, в энергию образования новой поверхности $E_{\text{пов}} = \sigma S_{\text{пов}} = 2\sigma\Delta^2$ и энергию фрактоэмиссии $E_{\text{фракт}}$, здесь σ – удельная поверхностная энергия кристалла. Для энергии упругой деформации, запасенной в области $V_{\text{упр}} = \Delta^3$, используя выражение для сжимаемости $\gamma = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$ и значения давления в перенапряженной области кристалла P можно записать:

$$E_{\text{упр}} = 0.5 \gamma P^2 V_{\text{упр}}. \quad (1)$$

В расчетах в качестве P используются значения давления, при которых происходит разрушение кристалла. В случае ряда щелочно-галогидных кристаллов (LiF, NaCl, KCl, KF и NaF) и значений характерных для них величин $\Delta=10^2-10^3$ нм значения $E_{\text{упр}} \approx 10^5 - 10^8$ эВ. Этой энергии достаточно для образования $N_p = E_{\text{упр}}/E_d = 10^4 - 10^7$ пар ионов. Для оценки N_p использованы величины энергий диссоциации E_d – энергии в расчете на пару ионов, необходимой для превращения твердого тела в изолированные ионы, находящейся для ионных кристаллов в пределах от 6 до 10 эВ. Анализ явления фрактоэмиссии в обобщенной форме, в виде процесса выделения частиц не только в молекулярной и ионной формах, а также в виде образования из наноразмерных частиц, предполагает рассмотрение процесса эмиссии совокупности атомов или молекул в виде единого образования – кластера. Для решения такой задачи – рассмотрения возможности выделения системой значительных порций энергии одноактным способом получено следующее выражение для квадрата флуктуации энергии δE^2 для области в вершине трещины с линейными размерами Δ [3]:

$$\delta E^2 = [\beta \gamma^{-1} T + P]^2 \gamma V_{\text{упр}} k T + C_V k T^2, \quad (2)$$

где $\beta = V_{\text{кр}}^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ – коэффициента объемного теплового расширения, T – температура в вершине трещины, k – постоянная Больцмана, C_V – теплоемкость вещества при постоянном объеме, P – напряжение скола кристалла, $V_{\text{кр}}$ – объем кристалла, а $V_{\text{упр}}$ – объем области в вершине трещины с линейными размерами Δ . Член $C_V k T^2$ дает величину флуктуации энергии для массы $m=\rho V_{\text{упр}}$, (здесь ρ – плотность материала) в вершине трещины,

находящейся в тепловом равновесии при температуре T . Выражение в квадратных скобках дает вклад флуктуаций температуры и давления P в искомую величину флуктуации энергии. Оценки показали, что в широком интервале температур для величин P – напряжений скола для различных кристаллов $[\beta \gamma^{-1} T + P]^2 \gamma V_{\text{упр}} k T \gg C_V k T^2$. Поэтому ниже рассматривается вклад лишь первого слагаемого в (2). С учетом сказанного, выражение (2) для квадрата флуктуации энергии δE^2 можно переписать в виде суммы трех слагаемых:

$$\delta E^2 = \delta E_{\text{мех}}^2 + \delta^2 E_{\text{смешан}} + \delta^2 E_{\text{терм}}. \quad (3)$$

В (3) $\delta E_{\text{мех}}^2 = P^2 \gamma V_{\text{упр}} k T$ представляет вклад в энергию флуктуации давления, $\delta^2 E_{\text{смешан}} = 2P\beta V_{\text{упр}} k T^2$ – совместный вклад давления и температуры, а $\delta^2 E_{\text{терм}} = \beta^2 \gamma^{-1} V_{\text{упр}} k T^3$ – вклад температуры. Так как точные значения $V_{\text{упр}}$ и температуры в вершине трещины не известны, расчеты δE были проведены для значений $\Delta = 10^2 - 10^3$ нм, характерных для щелочно-галогидных кристаллов, и для комнатной температуры, и для температуры плавления соответствующего соединения. Вычисленные таким образом величины δE указывают на диапазон изменения энергии эмиттированных элементарных частиц. По определению величина δE означает порцию энергии, которая может выделиться одноактно при указанных давлениях и температуре, поэтому ее можно использовать и для оценки эмиссии образований (кластеров) из наноразмерных частиц. Наряду с δE были также рассчитаны ее составляющие, а также $N_{\text{мол}}$ – число молекул в кластере и R_{cl} – линейный размер кластера. Результаты расчетов для ряда щелочно-галогидных кристаллов, приведенные в табл. 1, показывают, что вклад в δE дают все три члена в (3). Причем значения $\delta E \approx 50 \div 80$ кэВ, приведенные в нижней строке табл.1, согласуются с экспериментальным энергетическим спектром эмиссии электронов высокой энергии LiF и NaF [2]. Из табл.1 также видно, что значения δE достаточны для отрыва наноразмерных и субнаноразмерных частиц с поверхности сколов. Согласно данным табл.1, причиной эмиссии являются и высокие давления, и интенсивные тепловые колебания в особой области (рис. 1) перенапряженного материала на фронте движущейся трещины. Следует отметить, что, наряду с условием (3), определяющим

диапазон энергий, в вершине трещины реализуются также и необходимые силовые условия – на частицы в окрестности вершины трещины действуют локальные растягивающие напряжения, способствующие эмиссии частиц с поверхности сколов трещины.

Предложенный подход позволяет оценивать не только диапазон энергий эмиттированных частиц, но также дает возможность рассчитывать распределение вероятностей для различных значений флуктуаций энергии [3]:

$$\Omega_{\text{флукт}}(E) = (2\pi\delta E^2)^{-1} \exp[-E^2/2\delta E^2] . \quad (4)$$

Таблица 1. Параметры щелочно-галогидных кристаллов, число молекул в кластере, а также размеры кластеров, вылетающих из вершины трещины

Свойство	Кристалл					Размер области
	LiF	NaF	KF	NaCl	KCl	
P , ГПа	4,73	5,00	4,12	1,60	2,66	
$\gamma \cdot 10^{10}$, м ² /н	0,149	0,215	0,328	0,417	0,318	
$\beta \cdot 10^4$, град ⁻¹	1,25	1,2	1,0	1,54	1,39	
E_d , эВ	10,52	9,31	8,24	7,93	7,20	
$T_{\text{плав}}$, К	1122	1269	1130	1074	1049	
$\delta E_{\text{мех}}$, эВ	232	295	300	131	193	$\Delta = 10^2$ нм $T = 300\text{К}$
$\delta E_{\text{терм}}$, эВ	124	99	67	91	94	
$\delta E_{\text{смешан}}$, эВ	239	241	200	154	189	
δE	595	635	567	376	476	
$N_{\text{мол}} \approx \delta E / E_d$	56	68	68	47	66	
R_{cl} , нм	0,60	0,74	0,85	0,79	0,99	
$\delta E_{\text{мех}}$, эВ	449	606	582	248	357	$\Delta = 10^2$ нм $T = T_{\text{плав}}$
$\delta E_{\text{терм}}$, эВ	894	859	486	616	615	
$\delta E_{\text{смешан}}$, эВ	896	1020	753	551	662	
δE , эВ	2239	2485	2889	1415	1634	
$N_{\text{мол}} \approx \delta E / E_d$	212	266	350	178	226	
R_{cl} , нм	0,94	1,17	1,47	1,24	1,50	
δE , кэВ	18,8	20,0	17,9	12,0	15,0	$\Delta = 10^3$ нм $T = 300\text{К}$ $T = T_{\text{плав}}$
δE , кэВ	70,7	78,5	57,5	44,7	51,6	

Из (4) видно, что распределение вероятностей $\Omega_{\text{флукт}}(E)$ для различных значений энергии E , в значительной степени, определяется среднеквадратичной флуктуацией δE^2 . Эта функция $\Omega_{\text{флукт}}(E)$ имеет тем более острый мак-

симум, чем меньше δE^2 . Так как по определению $\Omega_{\text{флукт}}(E)dE$ вероятность выделения энергии в интервале от E до $E+dE$ эта функция может быть использована для интерпретации экспериментов по фрактоэмиссии, в которых измеряется распределение по энергиям эмиттированных частиц и квантов, а также для уточнения деталей элементарных физических процессов, лежащих в основе фрактоэмиссии. Предложенный подход позволяет проводить оценку важнейшего параметра механики разрушения – зоны перенапряжения, для которой в настоящее время нет надежного способа определения. Считая, что интенсивность фрактоэмиссии $I(E)$ пропорциональна вероятности $\Omega_{\text{флукт}}(E)$, измеряя в одном эксперименте для двух значений энергии E_1 и E_2 интенсивности фрактоэмиссии $I(E_1)$ и $I(E_2)$, можно определить величину области перенапряжения следующим образом:

$$V_{\text{упр}} = (E_2^2 - E_1^2)[2P^2\gamma kT \ln(I(E_1)/I(E_2))]^{-1}. \quad (5)$$

Полученные зависимости (2–5) носят общий характер, они позволяют определить диапазон энергий и размеров частиц, вылетающих из устья трещины, и распределение этих частиц по энергиям в процессах эмиссии электронов и квантов излучения. При наличии соответствующих экспериментальных данных, используя соотношения (4,5), можно оценить размеры зоны перенапряжения.

Известно [1,2], что в процессе интенсивной механической обработки наступает момент, когда разрушение прекращается, а изменения внутренних (структурных и термодинамических) характеристик может продолжаться. При этом механическая энергия ударного воздействия расходуется, наряду с нагревом и фрактоэмиссией, и на образование в твердом веществе дефектов. Именно создание условий, благоприятствующих аккумуляции энергии в виде структурных нарушений, определяет эффективность механической активации. Ниже приводится механизм передачи энергии при обработке твердого вещества в дезинтеграторе и устанавливается связь скорости соударений с атомными и геометрическими параметрами исследуемого вещества.

Механические напряжения, возникающие в момент удара, вызывают, как впервые было отмечено Болдыревым В.В. [4], возбуждение колеба-

тельных степеней свободы кристаллической решетки, релаксация которых может вызвать нарушения структуры. Для получения уравнений, связывающих скорость соударений с величинами, характеризующими процессы возбуждения колебательных уровней кристалла, и изучения условий, при которых механическая обработка является достаточно эффективной и может привести к образованию дефектов кристаллической решетки, твердое тело представлено в виде жесткой решетки, в узлах которой находятся совершающие тепловые колебания атомы. Для упрощения расчетов принято, что в решетке присутствуют атомы одного типа, и они совершают гармонические колебания относительно узлов решетки с одной и той же частотой (модель Эйнштейна). Каждый атом в кристаллической решетке можно рассматривать, в первом приближении, как гармонический осциллятор с волновыми функциями:

$$\Psi_n(x) = \left(2^n n! a \sqrt{\hbar}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{x^2}{2a}\right] H_n\left(\frac{x}{a}\right), \quad (6)$$

где $H_n(x/a)$ – полином Эрмита, $a = \hbar/m\omega$, ω – частота колебаний атома, n – главное квантовое число осциллятора может принимать любые целые значения $0, 1, 2, 3 \dots n$. Энергия гармонического осциллятора E_n определяется из соотношения: $E_n = \hbar\omega(n+1/2)$.

Рассмотрение процесса соударения, в котором частица в полете сталкивается с ударными элементами аппарата, можно представить как одновременное и внезапное изменение скоростей всех атомов в направлении удара. Если удар направлен вдоль условной оси x , каждый осциллятор, описываемый волновой функцией (6), начинает в момент времени $t = 0$ двигаться со скоростью v в направлении оси x . Вероятность возбуждения осциллятора найдена путем перехода в систему координат K^1 , движущуюся вместе с решеткой; тогда получаем $x^1 = x - vt$. Волновая функция любого исходного состояния до начала движения, посредством использования закона изменения волновой функции при преобразовании Галилея, связана с волновой функцией после начала движения (в случае отсутствия возбуждения) соотношением [5]:

$$\Psi'_n(x^1) = \exp[-imvx^1/\hbar] \Psi_n(x^1). \quad (7)$$

В общем случае вероятность перехода, в результате внезапного изменения скорости движения гармонического осциллятора из состояния с волновой функцией $\Psi_n(x)$ в состояние с волновой функцией $\Psi_k(x)$, описывается соотношением:

$$W_{nk} = \left| \int \Psi_k^*(x) \exp[-imvx/\hbar] \Psi_n(x) dx \right|^2. \quad (8)$$

Здесь W_{nk} – искомая парциальная вероятность. Выражение (8) представляет вероятность перехода из состояния с квантовым числом n в состояние с квантовым числом k . Для твердого тела, находящегося при $T = 0$ с осцилляторами в основном состоянии с $n = 0$, выражение для W_{nk} можно для каждого осциллятора записать в аналитическом виде:

$$W_{0k} = g^k \exp[-g]. \quad (9)$$

Здесь $g = mv^2/2\hbar\omega$ – безразмерный параметр.

Таким образом, рассмотрение механического удара как процесса резкого (мгновенного) изменения скоростей осцилляторов дает непосредственно вероятность возбуждения механически индуцированных колебаний решетки. Величина W_{0k} означает вероятность перехода осциллятора из основного ($n = 0$) на k -тый возбужденный уровень. По определению все функции W_{0k} являются безразмерными и нормированы, так что сумма всех W_{0k} равна единице. Подставляя в (8) значение $\Psi_k^*(x) = \Psi_0(x)$ и $\Psi_n(x) = \Psi_0(x)$ можно вычислить W_{00} – вероятность того, что в процессе удара система останется в основном состоянии:

$$W_{00} = \exp[-g].$$

Используя выражение для W_{00} , можно подсчитать суммарную вероятность возбуждения в процессе удара: $W = 1 - W_{00}$. Зависимости вероятностей ударного возбуждения W_{0n} для первых трех значений k от параметра $g = mv^2/2\hbar\omega$ показаны на рис. 2а. Видно, что функции W_{0k} достигают своих максимальных значений в точках $mv^2/2 = k \cdot \hbar\omega$. Иначе говоря, максимальная парциальная вероятность возбуждения решетки, а соответственно и эффективность механического воздействия, наблюдаются для скоростей, при которых кинетическая энергия удара, приходящаяся на один атом, кратна энергии квантов колебаний решетки. Принимая, что условие $mv^2/2$

$= k \cdot \hbar \omega$ выполняется, амплитуду колебаний r_M , вызванных ударом, можно вычислить для перехода W_{01} (в этом случае $k = 1$) с основного на ближайший возбужденный уровень, используя соотношение $mv^2 = m\omega^2 r^2$. Тогда получаем:

$$r_M = v/\omega. \quad (10)$$

Здесь ω – частота колебаний атома. При определенных значениях скоростей соударений $v_{кр}$ амплитуда колебательного движения атома r_M может достигнуть некоторой критической величины $r_{кр}$, при которой положение атома в узле кристаллической решетки станет неустойчивым, т.е. появляется возможность перемещения атома относительно соседей. Вводя величину $\alpha_{кр} = r_{кр}/R$, где R – межатомное расстояние, и считая, что при

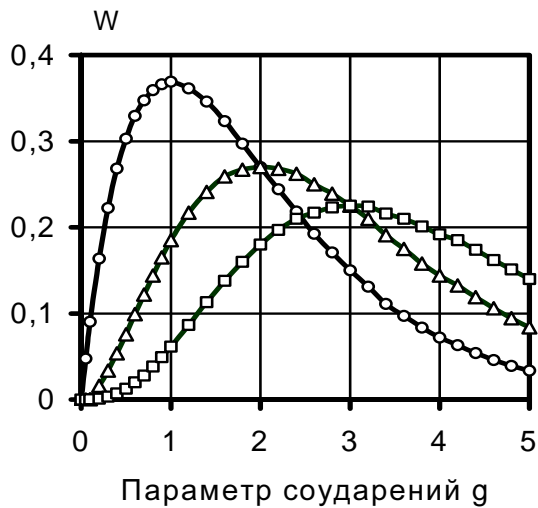


Рис.2а. Вероятности возбуждения колебательных степеней свободы кристалла:

○ - W_{01} ; △ - W_{02} ; □ - W_{03}

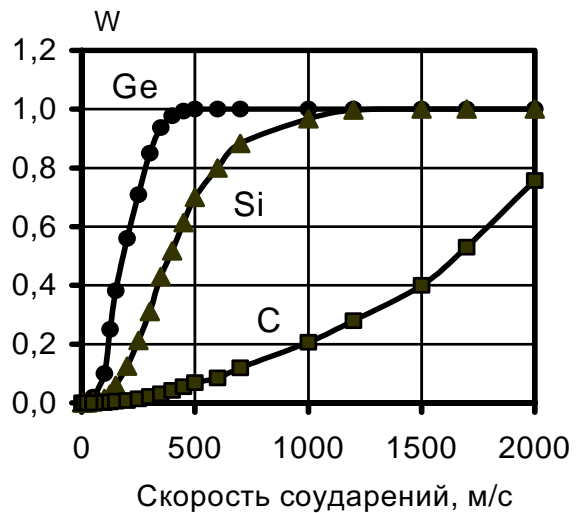


Рис. 2б. Зависимости полных вероятностей возбуждения колебательных уровней кристаллов алмаза (■), кремния (▲), германия (●) от скорости соударений

$r_M = \alpha_{кр}R$ амплитуды колебаний атомов достигают критических значений, можно из (10) получить:

$$v_{кр} = 2\hbar / (\alpha_{кр}Rm) \quad (11)$$

В выражении (11) $v_{кр}$ – скорость соударений, необходимая для раскачки атома относительно узла решетки на величину, равную $\alpha_{кр}R$ от межатомного расстояния. Соотношение (11) полезно тем, что позволяет оценить

режим эффективной механической обработки, зная молекулярные характеристики вещества: массу атома, межатомное расстояние и величину $\alpha_{кр}$. В расчетах $v_{кр}$ использовано $\alpha_{кр} = 0.1$ (критерий Линдемана), а также значения скорости соударений, соответствующие на рис. 2а максимуму функции W_{01} . Результаты расчетов величины $v_{кр}$ для трех одноатомных, кубических, изоструктурных кристаллов (алмаз, кремний и германий), значительно отличающихся друг от друга механическими свойствами и температурами плавления, приведены в табл. 2. Учитывая, что современные дезинтеграторы позволяют достигать скорости соударений 450 м/с, режим эффективной механической обработки легко достижим для германия ($v_{кр} = 180$ м/с). Реальным этот режим является и для кремния ($v_{кр} = 410$ м/с), но он недостижим для алмаза – самого твердого и тугоплавкого одноатомного материала ($v_{кр} = 1680$ м/с). Используя приведенные выше соотношения, можно представить функцию W в зависимости не от безразмерного параметра g , а от скорости соударений v . Зависимости, приведенные на рис. 2б, убедительно подтверждают высказанные ранее рассуждения относительно различий реакции кристаллических решеток этих материалов на ударные воздействия. Далее, используя соотношение (11), можно получить:

$$\omega_{кр} = \hbar / (0,005 R m). \quad (12)$$

Таблица 2. Критическая скорость и частота для алмаза, кремния и германия

Параметры	Алмаз	Кремний	Германий
Объемный модуль упругости, 10^{11} н/м ²	5,45	0,988	0,772
Модуль сдвига, 10^{10} дж/м ³	93,88	11,35	9,39
Температура плавления, °С	3500	1420	937
Межатомное расстояние, Å	1,54	2,35	2,44
Диапазон частот колебательного спектра, см ⁻¹	550–1250	100–530	65–300
Критическая частота $\omega_{кр}$, см ⁻¹	1433	233	97
Критическая скорость $v_{кр}$, м/с	1680	410	180

Величина $\omega_{кр}$ в (12) есть частота колебаний атома с амплитудой $r = 0,1R$, значения ее приведены в табл. 2. Сравнение ее со значениями частот

в диапазоне ИК поглощения показывает, что для Si и Ge $\omega_{кр}$ находится в указанном диапазоне, соударения с $v \approx v_{кр}$ эффективно возбуждают их колебательные степени свободы. Поглощенная энергия является причиной интенсивных колебаний, приводящих к срыву атомов с равновесных позиций в регулярной решетке и образованию дефектов структуры. В то же время результаты расчетов для алмаза (для алмаза $\omega_{кр} > \omega$ для любых частот этого диапазона) можно интерпретировать как невозможность достижения условия $r = 0,1R$ даже при выполнении условия возбуждения любой частоты из колебательного спектра. Это, в свою очередь, означает, что энергии в диапазоне колебательного спектра недостаточно для раскачки атомов до нужной амплитуды, т.к. $\omega_{кр}$ находится за пределами диапазона спектров поглощения. Этот факт является еще одним доказательством уникальной устойчивости кристаллической структуры алмаза к механическим и термическим воздействиям. Полученные соотношения объединяют макроскопический параметр (скорость соударений частицы с ударными элементами аппарата) с микроскопическими параметрами кристаллической решетки (масса атомов и межатомные расстояния) и позволяют предсказывать режим эффективной механической обработки.

Результаты расчета для одноатомных кристаллов являются наиболее ясными для интерпретации. Можно распространить использованный метод и на многоатомные соединения. Необходимо отметить, что в этом случае возникает необходимость введения величин $v_{кр}$ и $\omega_{кр}$ для каждого типа ионов. Расчет соответствующих величин для ряда LiF, NaF, KF, NaCl и KCl (табл.3) показал отчетливую корреляцию между $v_{кр}$, $\omega_{кр}$ и механическими и термодинамическими величинами. Также как и для одноатомных кристаллов, в данном случае можно проводить анализ и выбор режима механической обработки предложенным методом. Существует также отчетливая корреляция $v_{кр}$ и $\omega_{кр}$ с механическими и термодинамическими характеристиками для CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , а также в рядах многих других соединений.

Проблема выбора величин $v_{кр}$ и $\omega_{кр}$ может возникнуть и в случае веществ, состоящих из атомов одного типа, если в кристаллической решетке

расстояния между атомами разные. Примером может служить элементарная сера: в этом веществе существуют два типа межатомных расстояний. Одно из них $R_1 = 2,07 \text{ \AA}$ является расстоянием между атомами внутри молекулы S_8 , а другое – $R_2 = 3,3 \text{ \AA}$ представляет расстояние между атомами серы из разных молекул. Расчеты дают в первом случае $V_{кр}(1) = 190 \text{ м/с}$ и $\omega_{кр}(1) = 306 \text{ см}^{-1}$, а во втором $V_{кр}(2) = 120 \text{ м/с}$ и $\omega_{кр}(2) = 120 \text{ см}^{-1}$. Первые две величины означают, соответственно, скорость соударений и критическую частоту, необходимые для преодоления сил связи внутри молекулы, а вторые – соответствующие величины, необходимые для преодоления сил связи между молекулами. Из полученных соотношений можно также заключить, что для многоатомных соединений в соударениях в режиме свободного удара наибольший вклад в деформацию кристаллической решетки вносят тяжелые атомы.

Таблица 3. Параметры щелочно-галогидных кристаллов и значения критических скоростей и частот

Параметры	Кристалл				
	LiF	NaF	KF	NaCl	KCl
Межатомные расстояния, \AA	2,014	2,317	2,674	2,82	3,147
Энергия связи, ккал/моль	-242,3	-214,4	-189,8	-182,6	-165,8
$V_{кр}$ (катион), м/с	899	236	120	154	102
$V_{кр}$ (анион), м/с	328	285	247	126	112
$\omega_{кр}$ (катион), 10^{13} с^{-1}	4,46	1,62	0,45	0,69	0,33
$\omega_{кр}$ (анион), 10^{13} с^{-1}	1,63	1,23	0,93	0,45	0,11

Из вышеприведенных соотношений вытекает также пороговый характер явления механической активации. При малых скоростях соударений вероятности возбуждения малы и, соответственно, изменений состояния твердого тела не происходит. Формула (9) и зависимости W от скорости соударений для трех рассмотренных веществ на рис.2б подтверждают многочисленные экспериментальные данные [1,2] о пороговости явления механической активации. Таким образом, предложенный подход подтвер-

ждает экспериментальные данные о пороговом характере явления механической активации, дает механизм явления ударной механической активации твердых веществ, позволяет прогнозировать режимы эффективного механического воздействия для неорганических веществ.

В пятой главе приводится способ подготовки механически обработанных образцов и методы седиментационного и рентгеновского анализов. Частицы порошка в дезинтеграторе подвергаются действию нескольких мощных ударов и, согласно расчетам, покидают его рабочую камеру за время порядка 0,01 с. Образцы с различной продолжительностью механической обработки получены повторным пропуском порошков через рабочую камеру. Образцы нумеровались так, что номер образца N (он равен кратности обработки) и продолжительность обработки t связаны соотношением $t = 0,01 \cdot N$. Седиментационным анализом на центрифугальном СВ-3 и фотоэлектрическом «Lumosed» седиментографах установлено, что для исследованных веществ процесс измельчения в дезинтеграторах и центробежных мельницах завершается практически сразу после однократной обработки, в результате которой размеры частиц уменьшаются для разных веществ в 100 – 300 раз. Наблюдаемые особенности измельчения указывают, что для всех исследованных кристаллов скорости соударений порядка 200 – 300 м/с достаточны для скоростного измельчения до размеров зерен порядка $10^3 - 10^4$ нм, которые, в свою очередь, состоят из блоков мозаики с линейными размерами порядка $10 - 10^2$ нм, сравнительно свободных от нарушений структуры (точечных дефектов, дислокаций и др.). Следует отметить, что внутри этих, не измельчаемых, частиц (зерен) в процессе дальнейшей интенсивной механической обработки происходят изменения размеров блоков когерентного рассеяния и величин микродеформаций; характер изменения этих величин установлен в процессе анализа физического уширения дифракционных линий.

Для расчетов использован метод аппроксимаций [6], позволяющий определять средние размеры блоков $\langle D \rangle$ и величины микродеформаций ϵ в случае их отдельного и совместного наличия в изучаемом образце. Принципиальная возможность разделения эффектов мелкодисперсности

(влияния размеров кристаллитов) и микронапряжений основана на различной их зависимости от величины угла дифракции. В связи с этим изучение этих эффектов проводится минимум для двух порядков отражения от одной и той же кристаллографической плоскости. Расчеты проведены с разными аппроксимирующими функциями вида:

$$\varphi_n(x) = (1 + \alpha x^2)^{-n} . \quad (13)$$

Сопоставление результатов расчетов с $n = 1$ и $n = 2$ служило тестом чувствительности расчетов к виду аппроксимирующих функций. Расчеты проводились по формуле [6]:

$$\beta(2\theta) = \lambda / (\langle \mathbf{D} \rangle \cos(\theta)) + 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta), \quad (14)$$

где θ – угол дифракции, λ – длина волны излучения, $\langle \mathbf{D} \rangle$ – средний размер блока, ε – микродеформация, $\beta(2\theta)$ – физическое уширение линии. Если в кристалле отсутствуют микродеформации, размытие линий обуславливается размерами блоков (блочное уширение), тогда:

$$\beta(2\theta) = \lambda / (\langle \mathbf{D} \rangle \cos(\theta)).$$

Для линий, размытых только за счет микродеформаций (деформационное уширение), использовано соотношение:

$$\beta(2\theta) = 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta).$$

В шестой главе представлены результаты седиментационного и рентгеновского анализа подверженных обработке веществ с различным типом химической связи: ионных кристаллов – хлоридов натрия и калия, ковалентного кристалла кремния, пероксидов кальция и бария, тройных металлооксидов. Для всех изученных кристаллов обнаружена немонотонная зависимость ширины линий от продолжительности обработки, причем отжиг обработанных образцов приводил к сужению линий и возврату их к значениям, соответствующим исходным образцам. Результаты расчетов показывают, что характер структурных изменений разных кристаллов при одних и тех же внешних воздействиях зависит от типа химической связи причем структурные изменения для однопольных кристаллов (пероксиды – BaO_2 и CaO_2 или ионные кристаллы – NaCl и KCl) одинаковые.

Результаты для ионных кристаллов. Для всех измеренных отражений ионных кристаллов обнаружены существенные изменения (уширение и сужение) дифракционных пиков в процессах механической обработки и отжига. Причем для отражений (200), (111) и (220) начала дифракционного спектра зависимость ширины линий от продолжительности механической обработки имеет один максимум. А для отражений (222), (400), (420), (440) и др. эта зависимость имеет два максимума. Иллюстрацией полученных результатов служат приведенные на рис.3а зависимости ширины линий (200) и (400) для хлорида натрия от продолжительности механической активации. На рисунке отчетливо видна функция с двумя максимумами для образцов 1 и 3 для отражения (400) и с одним максимумом для отражения (200). Подобные нелинейные зависимости были обнаружены и для всех отражений кристаллов NaCl и KCl.

С целью прояснения связи между термическими и структурными характеристиками для образцов NaCl и KCl, для которых наблюдались максимальные значения ширины линий, был проведен отжиг при разных температурах. Приведенные на рис.3б зависимости ширины линий (200) и (400) образца 3 NaCl от величины температуры отжига указывают на их

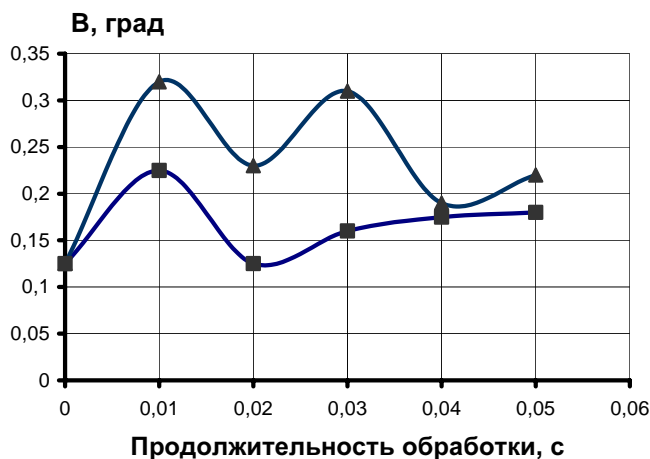


Рис. 3а. Зависимости ширины линий отражений NaCl от продолжительности механической обработки: • - (200), ▲ - (400)

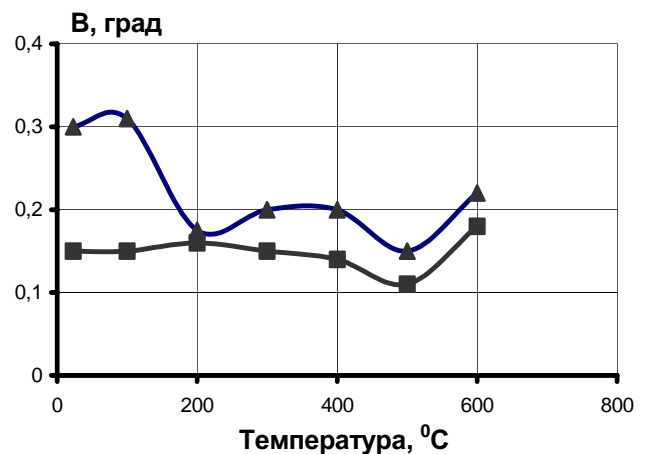


Рис. 3.б Зависимость ширины линий отражений для NaCl от температуры отжига: ■ - (200), ▲ - (400)

различие. Для отражения (400) резкое уменьшение ширины линии в интервале температур $T = 150 - 200$ °C указывает на отжиг точечных дефектов, а

минимум при $T = 500^{\circ}\text{C}$ – на устранение несовершенств дислокационного характера. Такие же зависимости, как и для отражения (200) NaCl, наблюдались для отражений (111) и (220), а также для соответствующих отражений KCl. При проведении расчетов $\langle D \rangle$ и ϵ в качестве эталонных образцов для обоих кристаллов были выбраны образцы, отожженные при температуре 500°C и имеющие минимальные значения ширины линий. Расчеты величин ϵ и $\langle D \rangle$, а также их зависимостей от продолжительности механической обработки и температуры отжига в значительной мере проясняют происхождение физического уширения линий NaCl в табл. 4.

Таблица 4. Зависимость величин блоков и микродеформаций в NaCl от продолжительности механической обработки и температуры отжига

Номер образца	Уширение	Формула (14), $n=1$		Уширение	Формула (14), $n=2$	
		D, нм	$\epsilon, \%$		D, нм	$\epsilon, \%$
Отражения (111) и (222)						
0	блочное	83(14)		блочное	70(14)	
1	блочное	59(12)		блочное	51(10)	
2	блочное	72(13)		блочное	61(11)	
3	блочно-деформ.	119(46)	0,13(4)	блочно-деформ.	94(36)	0,14(4)
4	деформ.		0,12(3)	деформ.		0,14(3)
5	блочно-деформ.	154(42)	0,07(3)	блочно-деформ.	122(33)	0,08(3)
3, отжиг $T=150^{\circ}\text{C}$	блочное	125(26)		блочное	103(21)	
3, отжиг $T=200^{\circ}\text{C}$	блочное	94(12)		блочное	79(10)	
3, отжиг $T=400^{\circ}\text{C}$	блочное	117(22)		блочное	97(17)	
3, отжиг $T=600^{\circ}\text{C}$	блочно-деформ.	125(32)	0,07(2)	блочно-деформ.	111(25)	0,07(2)
3, через 1 год	блочное	151(26)	0,07(2)	блочное	123(20)	
Отражения (200) и (400)						
0	блочное	88(15)		блочное	75(13)	
1	блочное	64(19)		блочное	54(15)	
2	деформ.		0,08(2)	деформ.		0,09(3)
3	деформ.		0,11(3)	деформ.		0,13(4)
4	блочное	148(51)		блочное	117(37)	
5	блочное	122(38)		блочное	98(29)	
3, отжиг $T=150^{\circ}\text{C}$	блочно-деформ.	193(42)	0,05(2)	блочно-деформ.	148(41)	0,06(3)
3, отжиг $T=200^{\circ}\text{C}$	блочное	189(50)		блочное	146(38)	
3, отжиг $T=400^{\circ}\text{C}$	деформ.		0,06(2)	деформ.		0,07(2)
3, отжиг $T=600^{\circ}\text{C}$	блочно-деформ.	166(35)	0,06(2)	блочно-деформ.	128(27)	0,06(2)
3, через 1 год	блочное	348(130)		блочное	268(110)	

Из данных, приведенных на рис. 3 и в табл. 4, видно, что в NaCl значения величин $\langle D \rangle$ и ϵ заметно меняются в процессах механической обработки, отжига и длительной выдержки при комнатной температуре. Сравнивая величины $\langle D \rangle$ и ϵ для разных отражающих плоскостей из табл. 4, можно отметить, что в деталях поведение их в процессе механической обработки и отжига может отличаться. Вместе с тем для этих плоскостей отражения наблюдаются и общие тенденции. Во-первых, для исходного образца и для образца 1 расчеты значений $\langle D \rangle$ для обоих типов отражающих плоскостей дают близкие значения, отличающиеся лишь в пределах ошибки измерения. Максимальные и практически совпадающие значения ϵ для обоих типов отражающих плоскостей получены в случае образца 3, для которого наблюдается максимум на рис.3а. Минимальные и практически совпадающие значения $\langle D \rangle$ наблюдаются для образца №1, у которого также имеет место максимум (рис.3а). Для обоих типов отражающих плоскостей наблюдается сходная зависимость ширины линий от температуры отжига, а выдержка в течение 1-го года приводит к снятию напряжений.

Сравнение данных для кристаллов NaCl и KCl показало, что их поведение в процессах механической обработки и термического отжига подобно. В обоих случаях на начальных стадиях механической обработки наблюдается измельчение материала, а уширение линий на этой стадии «блочное». Микродеформации появляются по завершении этапа измельчения, в результате механической обработки они достигают своего максимального значения ($\epsilon \approx 0,12-0,14\%$). Обработка образцов с $\epsilon \approx 0,12 - 0,14\%$ приводит либо к снижению величины ϵ , либо к полному устранению микродеформаций. В обоих случаях устранить микродеформации можно путем отжига образцов при определенных температурах или выдерживая образцы при комнатной температуре в течение 1 года.

Результаты для кремния. При проведении исследований использован поликристаллический кремний фирмы ASiMI (Advanced Silicon Materials Inc., USA). Для всех измеренных отражений обнаружено существенное уширение дифракционных пиков в процессе механической обра-

ботки, причем для всех механически обработанных образцов ширина линий превышала таковые для необработанного образца. Изменение ширины линий по мере увеличения продолжительности механической обработки, так же как и для ионных кристаллов, не подчиняется линейной зависимости. Для выделения вклада инструментального уширения в экспериментально измеренную ширину линии в качестве эталонного образца был выбран образец кремния ручного помола (отожжен в вакууме при 600 °С в течение 50 часов), обладающий минимальными значениями ширины линий. Зачастую измерение двух одноименных линий разных порядков отражения экспериментально трудно выполнимо: на рентгенограммах кубических кристаллов наблюдается два порядка отражения только от некоторых плоскостей, так как в линиях высших порядков, как правило, происходит наложение интерференций с различными индексами. В связи с этим, весьма привлекательна возможность использования рентгеновских линий из различных отражающих плоскостей. Согласно Ивероновой В.И. [6], задача решается графически, если сделать два предположения: 1) средний размер блоков $\langle D \rangle$ не зависит от индексов (hkl) рассматриваемых направлений и 2) для напряжения σ выполняется соотношение $\sigma = \epsilon_{hkl} \cdot E_{hkl} = \text{const}$. Предположения о равноосности блоков и выполнение последнего соотношения для различных направлений в деформированных кристаллах достаточно естественны, особенно для кристаллов с такой высокой симметрией, как кремний. Использование в расчетах ϵ и $\langle D \rangle$ рентгеновских линий с различными индексами существенно расширяет возможности метода, так как позволяет вовлечь в анализ дополнительные экспериментальные данные, получение которых достаточно легко осуществить и, таким образом, уменьшить экспериментальные погрешности. Для использования указанных преимуществ подхода получен аналог уравнения (14) относительно искомых величин ϵ и $\langle D \rangle$ для разных отражающих плоскостей ((h k l) и (h` k` l`)) с учетом различий значений модуля Юнга в различных направлениях:

$$\beta(2\theta_{h'k'l'}) = \lambda / (\langle D \rangle \cos(\theta_{h'k'l'})) + 4(\epsilon_{hkl} \cdot E_{hkl} / E_{h'k'l'}) \text{tg}(\theta_{h'k'l'}). \quad (15)$$

Если измерено N отражений, то соотношение (15) позволяет записать N уравнений относительно неизвестных величин ϵ_{hkl} и $\langle D \rangle$. Расчеты были проведены для исходного и механически обработанных образцов относительно эталонного, с обоими видами функций для всех измеренных отражений: (111), (220), (311), (331), (400), (422), (511). Для оценки влияния анизотропии модуля Юнга на уширение рентгеновских линий были проведены также расчеты в изотропном приближении – предположении равенства микродеформаций в различных направлениях; в этом случае в уравнении (15) $E_{hkl}/E_{h'k'l'} = 1$. Проведены также расчеты для пары отражений ((220), (422)), имеющих одно и то же значение модуля Юнга. Так же как и для NaCl, расчеты, проведенные для Si с применением разного вида функций и разных расчетных схем, дали близкие результаты, отличия между которыми лежали в пределах ошибки измерения.

Во всех случаях основной причиной, вызывающей уширение линий на разных этапах механической обработки образцов, является блочное уширение и лишь для образцов 3 и 5 зафиксирован вклад микродеформаций со значениями $\epsilon \approx 0,03-0,05\%$. Исключением было решение (16) с $E_{hkl}/E_{h'k'l'} = 1$, в этом случае для образцов 3 и 5 получено $\epsilon = 0$. Сравнение результатов для исходного и механически обработанных образцов показало, что ударные воздействия приводят, в основном, к изменению среднего размера блоков $\langle D \rangle$.

Максимальное уменьшение размеров блоков (в 2,2 раза) происходит в результате первой обработки (рис.4); на этом же этапе обработки происходит также интенсивное измельчение вещества – средний размер частиц уменьшается в 200 раз. Наблюдается четкий максимум для значений раз-

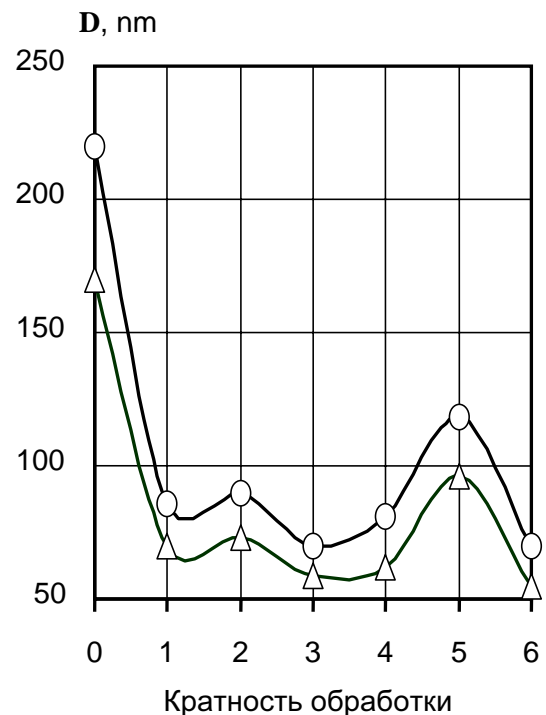


Рис. 4. Зависимость размера блока D от кратности обработки, расчет с разными видами функций: \circ - формула (13) $n=1$; Δ - формула (13) $n=2$

мера блоков $\langle D \rangle$ для образца 5. Расчеты показали, что отжиг образцов 3 и 5 при 200 °С привел к устранению микродеформаций и росту размеров блоков, а дальнейший отжиг при 400 °С вновь привел к появлению микродеформаций. Длительное хранение этих образцов при комнатной температуре (в течение года) привело к удалению микродеформаций, а размер блоков остался практически неизменным.

Результаты для пероксидов щелочноземельных металлов. Для пероксидов BaO_2 и CaO_2 на определенном этапе механической обработки обнаружен скачок в значениях параметров элементарной ячейки. В случае образца 4 BaO_2 обнаружено резкое уменьшение обоих параметров решетки – со значений $a = 3,806(4)\text{Å}$, $c = 6,843(5)\text{Å}$ до величин $a = 3,782(4)\text{Å}$, $c = 6,797(5)\text{Å}$ (цифры в скобках – погрешности измерения). Полученное «сжатое» состояние было стабильно при комнатной температуре. Дальнейшая механическая обработка привела к возврату параметров решетки к прежним значениям. Для всех образцов отношение $c/a = 1,80$ оставалось неизменным. Аналогичная зависимость параметров элементарной ячейки от продолжительности механической обработки была обнаружена и для CaO_2 . Причем, также как и для BaO_2 , а именно для образца 4 пероксида кальция, обнаружено резкое уменьшение параметров решетки со значений $a = 3,545(2)\text{Å}$, $c = 5,895(4)\text{Å}$ до значений $a = 3,462(2)\text{Å}$, $c = 5,777(4)\text{Å}$; отношение c/a для всех образцов CaO_2 оставалось неизменным и равнялось 1,67. Расчеты показали, что объем элементарной ячейки образца 4 CaO_2 на 4,5% меньше объема элементарной ячейки исходного CaO_2 , а для BaO_2 соответствующая разница составила 2,8%. Зависимость объема элементарной ячейки от продолжительности механической обработки для обоих кристаллов приведена на рис. 5а. В результате анализа обнаружено (рис. 5б), что формирование модифицированного состояния со «сжатой» кристаллической решеткой BaO_2 (образец 4) сопровождается увеличением интегральной ширины трех ((004), (103), (114)) линий (рис.5б). Причем, для всех трех отражений изменения интегральной ширины превышают погрешности их измерения в 3 – 4 раза.

Для прояснения природы скачкообразного изменения величины

объема элементарной ячейки был проведен отжиг 4-го образца BaO_2 , CaO_2 при различных температурах (рис. 5а). В результате обнаружено скачкообразное изменение (увеличение) параметров решетки этих образцов при температуре $T > 150^\circ\text{C}$ и возврат их к прежним значениям. Резкое изменение параметров элементарной ячейки отожженных образцов сопровождалось скачкообразным уменьшением интегральной ширины линий (004), (103), (114), уширенных в процессе обработки (рис. 5б). В то же время отражения, интегральная ширина которых не изменялась в процессе механической обработки, не претерпевали изменений и в результате отжига.

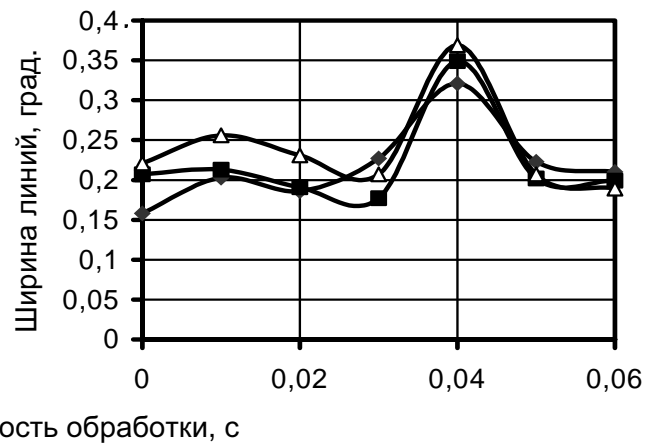
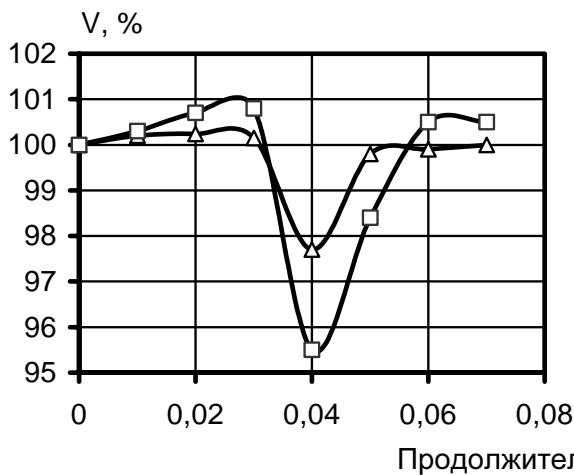


Рис. 5а. Зависимость объемов элементарных ячеек пероксида бария (Δ) и кальция (□) от продолжительности обработки

Рис. 5б. Зависимость ширины линий BaO_2 от продолжительности обработки: Δ - (004); ■ - (103); ◆ - (114)

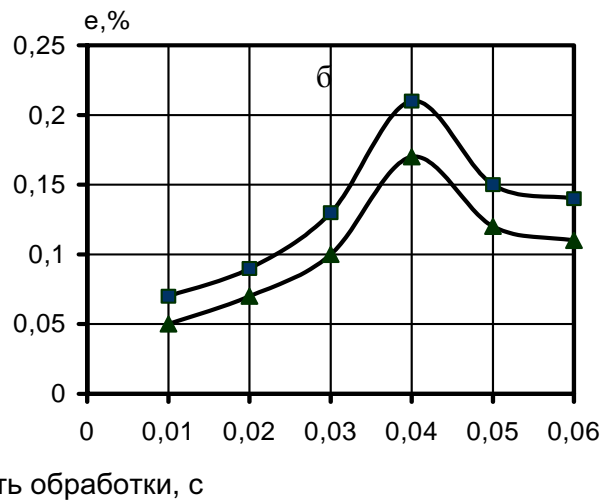
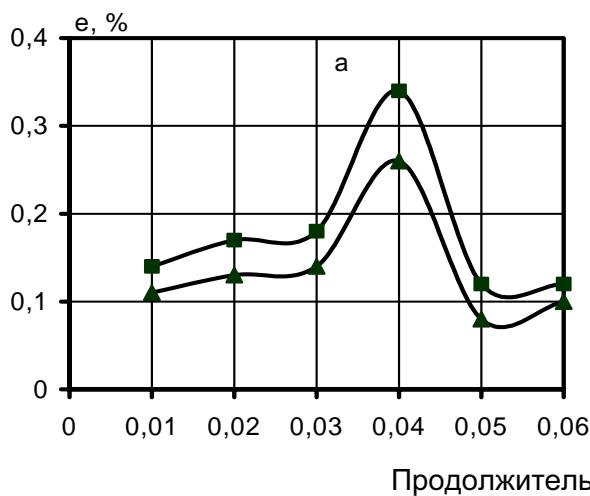


Рис. 6. Зависимость микродеформаций CaO_2 (а) и BaO_2 (б) от продолжительности механической обработки; ■ - расчеты проведены с применением в формуле (13) $n=1$, ▲ - расчеты проведены с применением в формуле (13) $n=2$.

Таким образом, рентгеновские данные указывают на существенные структурные изменения в ходе интенсивной механической обработки для обоих пероксидов. При этом анализ экспериментальных данных показывает на сходное поведение структурных характеристик BaO_2 и CaO_2 в процессе обработки. Для обоих пероксидов в процессе механической обработки обнаружено появление существенных микродеформаций, которые на определенном этапе приводят к скачку в значениях параметров элементарной ячейки. Размеры блоков мозаики в процессе обработки BaO_2 и CaO_2 не изменяются. Энергия механического удара в этом случае расходуется, в основном, на генерацию точечных дефектов. В результате, сразу же после первой обработки, в обоих веществах появляются микродеформации (рис. б), существенный их уровень поддерживается на протяжении всего процесса механической обработки. Достижение максимальных значений микродеформаций сопровождается скачком в значениях периодов элементарных ячеек и ширины линий отдельных отражений для обоих материалов (рис. 5а и 5.б). В результате вычислений по формуле $\beta(2\theta) = 4\epsilon \text{tg}(\theta)$ для BaO_2 получены максимальные значения микродеформаций: для отражения (103) $\epsilon = 0,17(3) - 0,21(4)\%$, для отражения (114) $\epsilon = 0,14(3) - 0,18(4)\%$, а для отражения (004) $\epsilon = 0,15(3) - 0,19(4)\%$. Соответствующие расчеты для CaO_2 и отражения (103) дали значения $\epsilon = 0,25(4) - 0,34(5)\%$.

Для оценки влияния вида использованных в работе функций расчеты проведены с двумя типами функций. Результаты расчетов зависимости микродеформаций для плоскости (103) от продолжительности механической обработки для BaO_2 и CaO_2 приведены на рис. 6. Из рисунка видно, что поведение обоих материалов подобно: микродеформации появляются сразу же после первой обработки и на протяжении всего процесса механической обработки поддерживается существенный их уровень, для образцов 4 достигаются максимальные значения. Сравнение результата расчетов, проведенных с разными функциями, показало, что данные различаются на 25 – 30% и на вид зависимостей не оказывают влияния.

Наряду с рентгеновскими исследованиями получены данные термического анализа для механически обработанных образцов пероксида бария и

смеси оксидов CuO , BaO_2 , Y_2O_3 . Измерение кривых дифференциального термического анализа для исходных и механически обработанных образцов указало на появление экзотермических пиков уже после первой обработки. Сопоставление величин интенсивностей этих пиков и рассчитанных на их основе энергий – избыточных энтальпий ΔH , накопленных на отдельных этапах механической обработки, позволило выявить немонотонный характер изменения энергии аккумулированной кристаллом, указывающий на наличие последовательных процессов поглощения и выделения энергии (рис.7). Сравнение величин ΔH (рис.7) с величинами ϵ (рис. 6) указывает на их отчетливую корреляцию, максимумы обеих функций совпадают (образец 4). Для этого образца, наряду с максимальными значениями ϵ , наблюдаются скачки в значениях параметров элементарной ячейки (рис. 5а) и ширины трех линий (рис.5б), а также минимальное значение температуры разложения и максимум величины растворимости BaO_2 в дистиллированной воде.

На основании зависимости поглощенной кристаллом BaO_2 энергии от продолжительности механической обработки в дезинтеграторе предложена схема энергетических уровней (рис.8), позволяющая исследовать кинетику процесса механической активации. Схема дает возможность интерпретировать данные термического анализа с точки зрения образования в результате механической обработки неравновесных состояний в твердых телах. Вышеприведенный подход анализа явления механической активации, посредством ДТА, позволяет оценить следующие фундаментальные характеристики индивидуального вещества в неравновесном состоянии: 1) величину энергии, аккумулированной кристаллической решеткой в результате механического воздействия; 2) ширину энергетической зоны неравновесных состояний; 3) потенциальный барьер, удерживающий атомы в дефектах решетки; 4) времена жизни неравновесных состояний при различных температурах. Величины энергий (рис.8) придают новый смысл традиционно измеряемым в методе ДТА параметрам механически активированных образцов. Нелинейная зависимость ΔH от числа циклов обработки дает возможность рассматривать последствия интенсивной механической обра-

ботки не как изменения необратимого разрушительного характера, а как, в значительной степени, обратимые переходы между основным и возбужденным состояниями кристалла. Исследование зависимости ΔH (рис.8) для различных материалов позволяет выбрать оптимальный режим обработки с возможностью получения продукта с максимальным значением ΔH и, в случае других типов, измельчительных устройств.

Исследование смеси BaO_2 , CuO и Y_2O_3 показало, что пики на кривых ДТА появляются сразу после первой же обработки в дезинтеграторе, причем интенсивность этих пиков зависит от продолжительности механического воздействия. Твердофазный синтез сверхпроводящего металлооксида $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ с использованием вышеприведенной механически активированной смеси показал, что существенное снижение температуры синтеза (на $100\text{ }^\circ\text{C}$) и улучшение однородности образцов наблюдается уже после однократной обработки исходной смеси реагентов, что указывает на эффе-

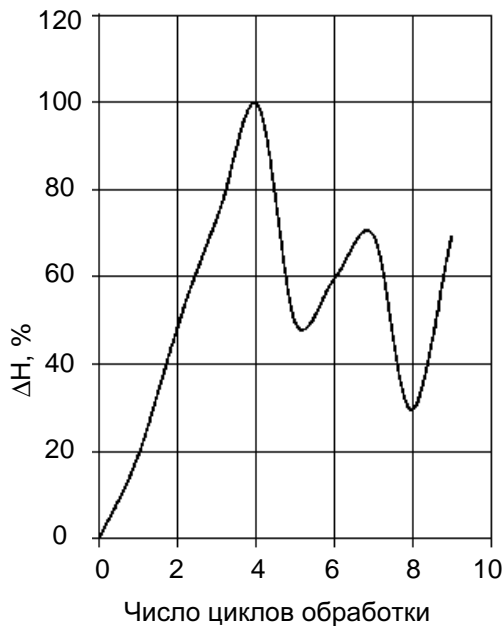


Рис. 7. Зависимость накопленной кристаллом энергии от числа циклов обработки

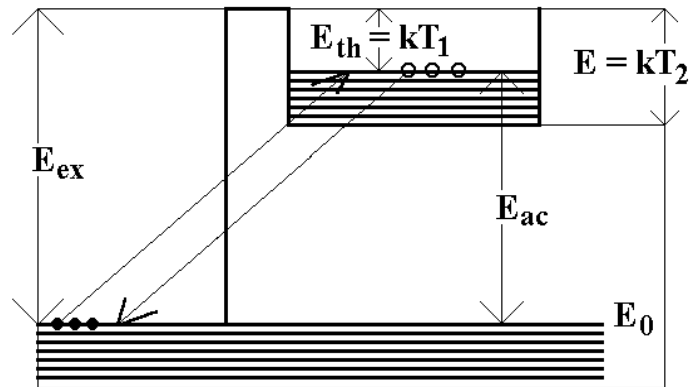


Рис. 8. Схема образования энергетических уровней в механически активированном кристалле: E_0 – энергия основного состояния; E_{ex} – энергия, необходимая для перевода кристалла в возбужденное состояние; E_{th} – энергия порога; E_{ac} – энергия, накопленная кристаллом; kT_1 – соответствует точке начала, kT_2 – точке завершения термоэффекта на кривой ДТА

ктивность применения дезинтегратора для активации реакций твердофазного синтеза. Обнаруженная эффективность дезинтегратора указывает на

возможность применения его для решения практических задач неорганического синтеза, порошковой металлургии, материаловедения, получения катализаторов и керамики.

Наряду с исследованием влияния механической обработки в дезинтеграторе на процесс синтеза металлооксида $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ было также изучено влияние обработки в дезинтеграторе на структурные характеристики самих металлооксидов. Механическая обработка металлооксидов $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ и $Nd_1Ba_2Cu_3O_y$ показала, что им также присущи такие же особенности изменения (осцилляции) ширины линий, которые свойственны веществам, рассмотренным выше.

В седьмой главе на примере элементной серы изложены результаты применения метода механической активации для получения практически полезных продуктов. Накопление серы на предприятиях нефтяного и газового комплекса, а также ценные свойства серы (бактерицидные, гидрофобность, низкая теплопроводность и др.) делают этот материал привлекательным для практического применения. Ограниченные на сегодня возможности использования элементной серы в традиционных сырьевых направлениях (производство серной кислоты, целлюлозно-бумажная промышленность др.), а также возрастающие объемы накапливающейся нефтегазовой серы делают особо актуальной задачу поиска рациональных путей ее применения. Работа является попыткой расширения области применения серы посредством перевода ее в высокодисперсное состояние осаждением из растворов. Для решения этой задачи на первом этапе был использован метод механической активации элементной серы в дезинтеграторе, далее механически активированная сера растворялась в водном растворе гидроксида кальция путем термической обработки. Установлено существенное ускорение перехода механически активированной серы в раствор в составе полисульфида кальция. Обнаружена также возможность уменьшения количества не вступивших в реакцию компонент в три-четыре раза после однократной обработки и полное использование исходных компонент в результате двукратной обработки.

На основе водного раствора полисульфида кальция разработаны композиции для поверхностной и объемной гидрофобизации различных строительных материалов: бетона, силикатного и керамического кирпича, газобетона, шифера и др. Обнаружено, что сера в составе полисульфида в молекулярной форме легко проникает в мельчайшие поры материалов – в результате двукратного нанесения кистью проникает в бетон на глубину 5 – 7 мм. На этапе сушки молекулы полисульфида кальция распадаются под действием атмосферной углекислоты на элементную серу и CaCO_3 .

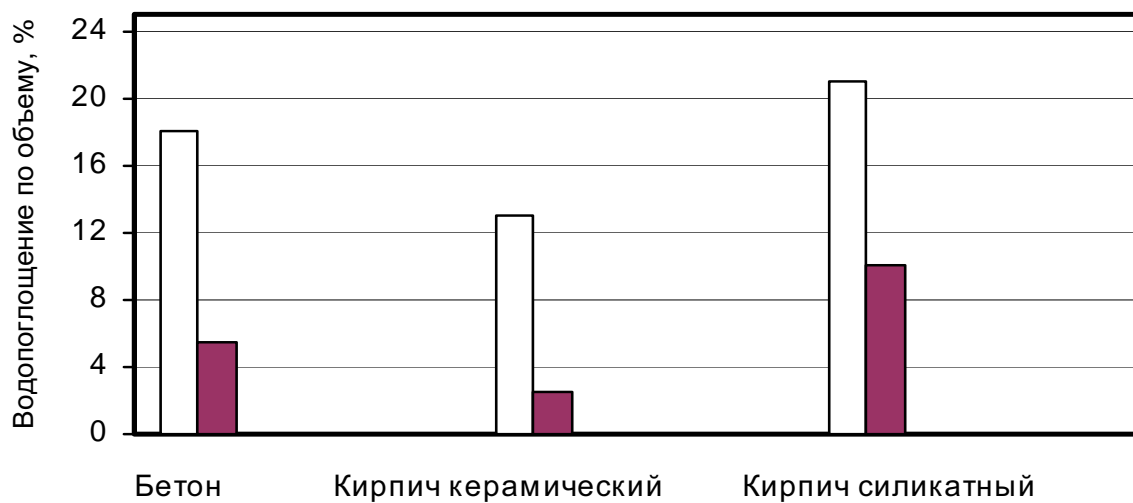


Рис. 9. Водопоглощение исходных (□) и однократно пропитанных (■) в течение 3-х часов в серосодержащем растворе наиболее распространенных строительных материалов.

Установлено, что в процессе высыхания в порах образуется высокодисперсный, химически стойкий и хорошо удерживаемый на поверхности пор гидрофобный слой элементной серы. Обработка серосодержащими композициями приводит к существенному уменьшению водопоглощения различных строительных материалов и в условиях полного погружения изделия (рис.9) и в условиях фронтального воздействия воды (рис.10), когда имитируются условия дождевания. В табл.5 приведены данные для вибропрессованной тротуарной плитки, указывающие на существенное улучшение ее основных, определяющих срок службы, характеристик. Разработанный метод защиты является удобным в применении, уровень защиты мате-

риалов можно регулировать, меняя температуру и концентрацию растворов, а также кратность обработки. Установлено, что разработанный метод гидрофобизации универсален и эффективен в качестве способа защиты бетонных, кирпичных и др. конструкций, подверженных атмосферным воздействиям: продолжительным воздействиям влаги, знакопеременных температур, солнечной радиации, биохимической деструкции. Полученные композиции являются основой для создания нового класса водоотталкивающих материалов неорганической природы, предназначенных для долговременной защиты. Для разработанных серосодержащих растворов оформлены технические условия («Гидроизол» ТУ 2229-008-45225481-2002) и гигиенический сертификат. В настоящее время «Гидроизол» используется в качестве средства защиты строительных материалов.

На основе рассмотренных выше серосодержащих водных растворов были получены препаративные формы, использующие бактерицидные свойства элементной серы и пригодные для обработки растений с целью защиты их от грибковых заболеваний. На примере семян сосны показано, что разработанные препараты в 4 – 6 раз эффективнее, чем традиционно применяемая для этих целей коллоидная сера. Однократное применение раствора на основе серы привело к 80% уничтожению паутинного клеща на смородине; на цветочных культурах – к уменьшению пятен гетероспориоза на 40%, ржавчины на 50%.

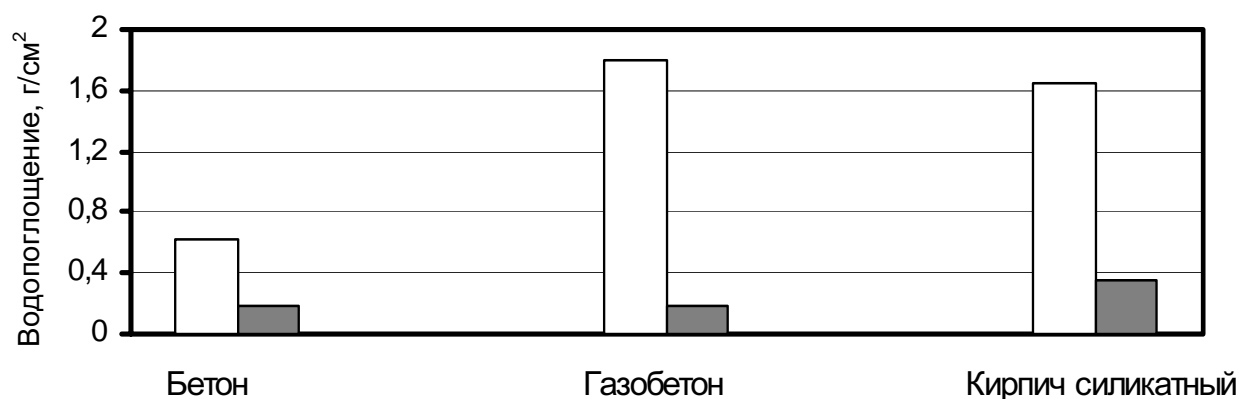


Рис.10. Водопоглощение в условиях фронтального воздействия воды исходных (□) и однократно пропитанных в течение 3-х часов в серосодержащем растворе (■) образцов строительных материалов.

Таблица. 5. Показатели вибропрессованной бетонной плиты мощения, обработанной серосодержащим раствором в течение 4 часов. Размеры плиты 203×102×60 мм³, глубина пропитки 25 мм

Физико-механические показатели вибропрессованной плитки	Плиты	
	контрольные	пропитанные раствором серы
Прочность на сжатие, МПа	33,5	45,8
Упрочнение, %	-	37
Водопоглощение, % по массе	11,2	2,8
Снижение водопоглощения, %	-	75
Морозостойкость, число циклов	500	1140 и более
Повышение морозостойкости	-	2,28 раза
Истираемость, г/см ²	0,6	0,4
Снижение истираемости	-	1,5 раза
Количество ударов до разрушения	141	410
Увеличение ударной стойкости	-	2,9 раз

Своевременное применение препаративной формы на основе серы позволяет полностью защитить урожай винограда от воздействия грибов антракноза, оидиума, церкоспороза. Ультрадисперсная сера из водных растворов оказывает эффективное воздействие и в качестве экологически безопасного средства защиты растений, и в качестве биологически активного вещества (микроэлемента) для лесных, декоративных и культурных растений.

8. Основные результаты и выводы

1. Установлено, что при соударениях в режиме свободного удара, процесс передачи энергии удара кристаллической решетке осуществляется путем возбуждения механически индуцированных колебаний, вероятность возбуждения которых увеличивается с ростом скорости соударений. Делокализация атомных движений, приводящих к образованию дефектов в кристаллической решетке, происходит в результате внезапного изменения скоростей всех атомов в момент удара при достижении летящей частицей

определенных критических значений скоростей соударений. Величины критических скоростей соударений, приводящие к смещениям атомов из узлов в кристаллической решетке, согласно полученным зависимостям зависят от молекулярных характеристик (массы атомов и межатомных расстояний) кристаллов и коррелируют с механическими и термическими характеристиками (температурами плавления, упругими константами, сжимаемостью и др.). Полученное в работе соотношение для критической частоты $\omega_{кр} = \hbar / (0,005 R m)$ определяет частоту атомных колебаний, при которой происходит дестабилизация кристаллической решетки внешними воздействиями. По положению $\omega_{кр}$ относительно спектра колебаний можно судить об устойчивости структуры кристалла по отношению к внешним (ударным и тепловым) воздействиям.

2. Впервые получены соотношения для величины флуктуации энергии в вершине трещины и в зоне контакта соударяемых тел, позволяющие анализировать процессы фрактоэмиссии различного типа: эмиссии электронов, излучения квантов электромагнитного излучения, отщепления компонентов решетки в виде ионов, атомов, молекул, а также в виде субнаноразмерных и наноразмерных кластеров. Предложенный подход позволяет определить возможный диапазон энергий фрактоэмиссионных явлений, который, согласно выражению (3), зависит от величин давлений и температур в вершине трещины, возникающих в момент удара и развития трещины. Полученные зависимости позволяют также рассчитывать распределение по энергиям эмиттированных квантов электромагнитной энергии, электронов, ионов, наноразмерных частиц различной величины, вычислять размеры зоны перенапряженного состояния.

3. Показано, что интенсивная механическая обработка кристаллических веществ в дезинтеграторе или центробежной мельнице приводит к завершению стадии измельчения практически сразу после однократной обработки, в результате чего твердое вещество фрагментируется на частицы (зерна) микронных размеров. В дальнейшем структурные изменения переходят на уровень кристаллитов и проявляются для всех изученных материалов в виде осцилляционной зависимости уширения рентгеновских

дифракционных линий. В свою очередь, кристаллиты, имеющие практически идеальное строение и состоящие из нескольких тысяч топологически упорядоченных атомов, реагируют на ударные воздействия изменением своих размеров и уровня микродеформаций без нарушения целостности зерна. Характер изменения этих величин одинаков для одного типа кристаллов и отличен для веществ с разным типом химической связи.

4. Экспериментально установлено, что ударные воздействия вызывают существенные структурные изменения в кристаллах. Эти изменения одинаковы для одного типа кристаллов и отличны для веществ с разным типом химической связи. Для ионных кристаллов – хлоридов натрия и калия обнаружены осцилляции величин микродеформаций, а также дробление и слияние блоков в процессе механической обработки. Для кремния выявлен блочный тип уширения линий, а уменьшение и увеличение размера блока, на отдельных этапах механической обработки, свидетельствует о процессах дробления и спонтанной рекристаллизации. Для пероксидов бария и кальция обнаружена неизменность размеров блоков мозаики в процессе механической обработки, ударные воздействия в этих случаях приводят к появлению существенных микродеформаций. Для этих соединений на определенном этапе механической обработки (ему соответствуют максимальные значения микродеформаций на приведенном ранее рис.6) структурные изменения проявляются также в виде скачка в значениях параметров элементарной ячейки (рис.5а и 5б). Для всех кристаллов отжиг и хранение при комнатной температуре в течение 1-го года приводит к полному устранению микродеформаций.

5. Обнаружен немонотонный характер изменения энергий, аккумулированных пероксидом бария в процессе механической обработки в дезинтеграторе, указывающий на наличие последовательных процессов поглощения и выделения энергии. Для этого соединения установлена корреляция накопленной энергии, микродеформаций, параметров решетки, температуры разложения, а также значений растворимости в воде.

6. На основании полученных данных о микроструктурных изменениях, вызванных процессом интенсивной механической обработки в дезинтеграторе, установлена причина прекращения процесса измельчения дисперсных частиц, заключающаяся в смягчении воздействия удара посредством изменения размера кристаллитов и величины микродеформаций. Результаты исследований на основе эмпирических зависимостей структурных и термических параметров от продолжительности механической обработки позволяют прогнозировать оптимальный, с точки зрения повышения химической активности, технологической и экономической целесообразности, режим механической обработки кристаллических веществ в измельчительных устройствах рассмотренного типа.

7. В процессах твердофазного синтеза $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ с использованием механически активированных BaO_2 , CuO , Y_2O_3 получено существенное уменьшение температуры синтеза. Установлена достаточность однократной обработки смеси в дезинтеграторе, что указывает на эффективность применения дезинтегратора в качестве активатора реакций неорганического синтеза.

8. Разработан метод синтеза практически полезных композиций с использованием механически активированной элементной серы. Установлено, что использование механически активированной серы позволяет: существенно ускорить процессы синтеза полисульфида кальция, и дает возможность проводить в ряде случаев реакцию с полным использованием исходных реагентов. Получен класс концентрированных серосодержащих композиций различного назначения (сельское хозяйство и строительная индустрия), синтезированных с использованием активированной серы.

9. Разработан новый способ пропитки строительных материалов, позволяющий существенно улучшить их эксплуатационные характеристики (водопоглощение, морозостойкость, механическую прочность, химическую стойкость, срок службы) за счет образования в поровом пространстве высокодисперсного, гидрофобного, хорошо удерживаемого на внутренней поверхности пор слоя элементной серы. Применение разработанного гидрофобизатора на основе серы – материала неорганической природы позво-

ляет решить задачу долговременной (10 лет и более) защиты элементов конструкций промышленного и гражданского назначения от атмосферных и антропогенных воздействий.

10. Установлена высокая эффективность составов на основе серы в качестве фунгицида и акарецида. Высокая степень воздействия препаратов обеспечивается возможностью, в процессе осаждения серы из раствора, регулирования размеров частиц серы путем варьирования температуры и рН среды, концентрации раствора и введением композиционных добавок.

Цитированная литература:

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
2. Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. – 582 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика т.5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964, – 418 с.
4. Болдырев В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах // Кинетика и катализ, – 1972, – №13, С. 1411-1421.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Теоретическая физика. Квантовая механика. Т.3. Нерелятивистская теория. – М.: Наука, – 1974. – 752 с.
6. Иверонова В.И., Ревкевич Г.Н. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. 2. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. – 278 с.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах, из которых первые 20 опубликованы в ведущих журналах и издательствах в соответствии с перечнем ВАК РФ:

1. Массалимов И.А., Арутюнов Н.Ю., Тращакон Н.Ю., Шарипов Х.Т. Особенности образования сверхпроводящей фазы и исследование электронной структуры металлооксидов РЗМ. // Неорганические материа-

- лы. – 1991. – т.27. – №4. – С.747 – 751.
2. Массалимов И.А. Образование неравновесных состояний вещества при ударных воздействиях. // Башкирский химический журнал. – 1998. – т.5. – №1, С. 55–58.
 3. Сангалов Ю.А., Массалимов И.А., Мусавиров Р.С., Каримов Ф.И., Минскер К.С. Некоторые свойства и направления использования фенольной смолы – крупнотоннажного побочного продукта производства фенола-ацетона. // Журнал прикладной химии. – 1998. –т.71. – №4. – С. 671 – 676.
 4. Сангалов Ю.А., Массалимов И.А., Красулина Н.А., Петухова Н.И., Антонова Н.Е., Чанышев Н.С., Турьянов Р.А., Мифтахов А.А., Давлетова А.Р. Препаративная форма водорастворимой элементной серы для защиты культурных растений от вредителей. / Патент России №2142908 БИПМ –1998. – №35.
 5. Сангалов Ю.А., Яковлев В.В., Массалимов И.А. Гибридный материал из поливинил – ацетата и гипса. // Башкирский химический журнал. – 1998. – т.5. – №2. – С. 44 – 47.
 6. Массалимов И.А., Сангалов Ю.А. Влияние интенсивной механической обработки на разложение пероксида бария. // Журнал прикладной химии. – 2001. – т.74. – №5. – С.545 – 548.
 7. Массалимов И.А. Возможный механизм передачи энергии механическим ударом. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – №10. – С. 161 – 164.
 8. Массалимов И.А., Кильмаметов А.Р. Влияние механической обработки на структуру пероксида бария. // Там же. – С. 165 – 169.
 9. Массалимов И.А., Киреева М.С., Кильмаметов А.Р., Каримов Н.Х. Растворимость механически активированной серы. // Там же. – С. 171 – 173.
 10. Массалимов И.А., Киреева М.С., Сангалов Ю.А. Структура и свойства пероксида бария после механической обработки. // Неорганические ма-

- териалы. – 2002. – т.38. – №4, – С. 449 – 453.
11. Массалимов И.А. Кристаллохимические аспекты образования метастабильных фаз тройных металлооксидов в условиях ударных воздействий. // Башкирский химический журнал. – 2002, – т.9. – №3. – С.12–15.
 12. Массалимов И.А. Кинетика выделения кислорода механически обработанным пероксидом бария. // Там же. – С.16–18.
 13. Массалимов И.А., Бабков В.В., Мусавилов Р.С., Чуйкин А. Е., Амирханов К.Ш., Мирсаев Р.Н. Способ гидрофобизации шифера. Патент России № 2243191 // БИПМ – 2004. – №36.
 14. Массалимов И.А., Уракаев Ф.Х. Осцилляционная кинетика механической активации BaO_2 . // Башкирский химический журнал. – 2003. – т.10. – №4. – С.86–90.
 15. Массалимов И.А. О возможности разделения вклада процессов механической и механохимической активации. // Там же. – С.91–94.
 16. . Массалимов И.А. Влияние механической обработки на структуру и свойства хлорида натрия. // Неорганические материалы. – 2003. – том 39. – №. 11. – С.1 – 7.
 17. Мусавилов Р.С., Массалимов И.А., Бабков В.В., Чуйкин А.Е., Балобанов М.А., Шарабыров М.В. Пропиточные гидрофобизирующие композиции на основе водорастворимой серы. // Строительные материалы. – 2003. – №10. – С. 25 – 27.
 18. Чуйкин А.Е., Сафина О.М., Мансуров Т.В., Старцева Л.В., Массалимов И.А. Опыт производства и использования мелкоштучных дорожных вибропрессованных бетонных изделий. // Там же. – С. 28 – 29.
 19. Массалимов И.А., Сангалов Ю.А. Влияние механической активации кристаллических веществ ударными воздействиями на их физико-химические превращения. // Химическая промышленность сегодня. – 2004. – №5 – С. 11 – 20.
 20. Массалимов И.А. Структурная неустойчивость и микронапряжения в

- пероксидах щелочно-земельных металлов после механической обработки. // Неорганические материалы. – 2004. – т.40. – №. 11. – С.1 – 5.
21. Кодесс Б.Н., Массалимов И.А., Бутман Л.А., Родионов А.А. Деформация зарядового распределения валентных оболочек кристаллическим полем в материалах с мягкими модами / II Всесоюзная конференция по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных им материалов. Тезисы докладов. – Звенигород, 1983. – С. 14.
22. Kodess B.N., Massalimov I.A. Effective charges of the valence shells on atoms of A15 compounds. // Solid state communs. – 1983 – v. 47. – № 7. – pp. 545–547.
23. Кодесс Б.Н., Самбуева С.Р., Массалимов И.А., Бутман Л.А. Деформация валентных оболочек и заселенности атомных орбиталей в V_3Si , V_3Ge and CrB_2 Труды XXIII Всесоюзной конференции по физике низких температур. – Таллинн, 1984. – С. 126 – 127.
24. Массалимов И.А., Тухватулин Р.Х., Шарипов Х.Т. Погрешности в экспериментальной электронной плотности, возникающие на этапе уточнения структурных параметров. / Депонент ВИНТИ №1893-B86 от 10.02.1986.
25. Массалимов И.А., Тухватулин Р.Х. Достоверность разностной электронной плотности / IV Всесоюзное совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Тезисы докладов. – Бухара, 1986. – С. 177.
26. Массалимов И.А., Шарипов Х.Т. Участие d – электронов в химических связях соединений непереходных элементов / Там же. – С. 177 – 178.
27. Массалимов И.А., Тухватулин Р.Х., Шарипов Х.Т. Анализ погрешностей в экспериментальной электронной плотности. // Доклады АН УзССР. – 1987. – №3. – С. 31– 34.
28. Массалимов И.А., Файнбух И.В., Юрковская Е.А., Козлов С.Ю., Шарипов Х.Т. Синтез сверхпроводящих материалов с использованием

- золь–гель метода. // Доклады АН УзССР. – 1990. – №5. – С.34 – 36.
29. Массалимов И.А., Юрковская Е.А., Шарипов Х.Т. Синтез и рентгеновский анализ высокотемпературных сверхпроводников состава $Y_1Ba_2Cu_3O_y$. // Узбекский химический журнал. – 1990. – №5. – С.18 – 20.
30. Массалимов И.А., Шарипов Х.Т. Исследование химической связи в кристаллах дифракционным методом. // Узбекский химический журнал. – 1991. – №3. – С.9 –15.
31. Массалимов И.А., Файнбух И.В., Халиков С.М., Шарипов Х.Т.. Механохимическая активация иттриевой керамики. / Дезинтеграторная технология. Тезисы докладов VIII Всесоюзного семинара 1–3 октября 1991. – Киев: КТИПП, 1991. – С. 94 – 95.
32. Массалимов И.А., Файнбух И.В., Халиков С.С., Шарипов Х.Т. Структурные особенности механоактивированной иттриевой керамики. // Узбекский физический журнал. – 1992. – №1. – С. 53 – 55.
33. Массалимов И.А., Рысбаков А.Т., Шарипов Х.Т. Синтез $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ керамики с использованием механоактивированной смеси порошков. // Узбекский физический журнал. – 1993. – №6. – С.28 – 30.
34. Массалимов И.А., Скрыпникова О.В., Рысбаков А.Т., Шарипов Х.Т. Механохимическая активация пероксида бария. // Узбекский физический журнал. – 1993. – №5. – с.56 – 58.
35. Massalimov I.A. On the possible mechanism of energy transmission by mechanical impact. / Book of abstracts FBMT–2001. – Novosibirsk: SB RAN, 2001. – p. 59.
36. Massalimov I.A., Kireeva M.S., Kilmametov A.R., Karimov N.Kh. The solubility of mechanically activated sulfur. / Там же. – p. 65.
37. Massalimov I.A., Kilmametov A.R. Effect of mechanical treatment on the structure of Barium peroxide. / Там же. – p. 51.
38. Массалимов И.А., Киреева М.С. Разработка специализированных композиций и препаративных форм серы для экологически чистых

- отраслей народного хозяйства. / В сборнике «Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов» М.: Изд-во РХТУ, 2001. – Вып. 179. – С. 164 – 170.
39. Массалимов И.А., Уракаев Ф.Х. О возможности образования наноразмерных частиц в носке трещины. // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем / Материалы VI Всероссийской (международной) конференции. – М.: МИФИ. – 2002. – С. 46–47.
40. Массалимов И.А., Савинцев Ю.П., Уракаев Ф.Х. Методы получения и применения высокодисперсной серы. // Там же. – С. 111–112.
41. Мусавилов Р.С., Массалимов И.А., Бабков В.В., Чуйкин А.Е., Балобанов М.А. Эффективность использования водорастворимой серы для улучшения физико-механических характеристик строительных материалов и изделий на цементной основе. / Сборник трудов секции «Строительство» РИА «Современные инвестиционные процессы и технологии строительства». – 2002. – вып.3. – часть 2. – С. 151 – 156.
42. Савинцев Ю.П., Массалимов И.А., Уракаев Ф.Х. Прикладные аспекты использования наноразмерных сферолитов серы / Международная научная конференция «Кристаллизация в наносистемах». Сборник тезисов (10-12 сентября 2002 г.). – Иваново: ГП "Издательство "Иваново", 2002. – С.142.
43. Уракаев Ф.Х., Массалимов И.А. Генерирование субнаноразмерных частиц в процессе разрушения монокристаллов. // Там же. – С.155.
44. Савинцев Ю.П., Массалимов И.А., Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С. Нуклеация, рост и самоорганизация субмикронных сферолитов серы в полимеризующихся средах. / Национальная конференция по росту кристаллов. Сборник тезисов (24–29 ноября 2002г.) – М: Издательство ИК РАН, 2002. – С. 578.
45. Massalimov I.A., Sangalov Yu. A., Zaikov G.E., Zaikov V.G.. Influence of intensive mechanical treatment on decomposition of barium peroxide. // In book «Polimer aging at the cutting edge». Editors: Zaikov G.E.,

- Bouchachenko A.L., Ivanov V.B. Nova Science Publishers, Inc. New York. 2002, p. 39-45.
46. Волгушев А.Н., Массалимов И.А., Мусавилов Р.С.. Пропитка строительных изделий водным раствором серы. / Международная конференция «Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии». Сборник трудов (7–9 октября 2002г. Москва). – М.: Изд-во Центра экономики и маркетинга. – С. 89 – 93.
47. Бабков В.В., Мусавилов Р.С., Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Балобанов М.А. Исследование кинетики водопоглощения строительных материалов и изделий на цементной основе, пропитанных водорастворимой серой. / Материалы VI Международной научно–технической конференции при VI Международной специализированной выставке “Строительство, архитектура, коммунальное хозяйство – 2002”. – Уфа: УГНТУ, 2002. – С. 28.
48. Мусавилов Р.С., Бабков В.В., Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Балобанов М.А. Физико-механические свойства цементных структур, пропитанных водорастворимой серой. / Там же. – С. 29.
49. Бабков В.В., Мусавилов Р.С., Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Балобанов М.А. Пропиточные композиции на основе водорастворимой серы для гидрофобизации бетонных изделий. // Проектирование и строительство в Сибири. – 2002. – №6. – С. 43-45.
50. Массалимов И.А., Киреева М.С. Разработка методов получения и исследование физико-химических свойств соединений, полученных с помощью механически активированной серы. / Тезисы докладов отчетной конференции «Химия и химические продукты». – М.: Изд-во Мин. образования РФ, РХТУ им. Менделеева, 2002. – С. 112.
- 51 Массалимов И.А. Создание новых ресурсосберегающих технологий на основе предлагаемых видов торцевых зубчатых зацеплений и универсальных конструкций дезинтеграторов для решения экологических проблем по мелкодисперсному измельчению

- многокомпонентных продуктов / Там же. – С. 113.
52. Massalimov I.A., Kilmametov A.R. X-ray study of mechanical treatment influence over the structure of BaO₂ and CaO₂ / Abstr. of 8th European Powder Diffraction conference. Uppsala, Sweden 23-26 May 2002. p. 176.
53. Massalimov I.A., Sangalov Yu. A., Zaikov G.E., Zaikov V.G.. Influence of intensive mechanical treatment on decomposition of barium peroxide // Journal of Balcan Tribological Association – 2003. – v.9. – №1. – p. 13 – 19.
54. Массалимов И.А., Уракаев Ф.Х.. Эмиссия наноразмерных частиц в носке трещины // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем / Материалы VI Всероссийской (международной) конференции М.: МИФИ, – 2003. – С. 57 – 60.
55. Массалимов И.А., Савинцев Ю.П., Уракаев Ф.Х.. Получение и применение субмикронных частиц серы // Там же. – С. 109 – 113.
56. Массалимов И.А., Мусавилов Р.С., Чуйкин А.Е., Бабков В.В. Метод применения элементной серы / Труды XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. т.3, «Материалы и нанотехнологии» – 2003. – С. 269.
57. Массалимов И.А. Разработка методов получения и исследование физико-химических свойств соединений, полученных с помощью механически активированной серы / Тезисы докладов отчетной конференции «Химия и химические продукты». М.: Изд-во Мин. образования РФ, РХТУ им. Менделеева, 2003. – С. 136.
58. Массалимов И.А., Савинцев Ю.П., Уракаев Ф.Х., Киреева М.С., Мусавилов Р.С. Способ получения и использования высокодисперсной серы. Труды XVI Международной научно-технической конференции «РЕАКТИВ – 2003». – М.: – 2003. – С. 115.
59. Urakaev F.Kh., Massalimov I.A.. Mechanism and intensity of chemical phenomena at the crack tip. // Mendeleev Communications. – 2003. – vol. 13. – No. 4. – p. 172 – 174.

60. Массалимов И.А. Микромеханика ультрадисперсных частиц в условиях ударных воздействий. / Научная сессия МИФИ – 2004. «Ультрадисперсные (нано) материалы». Сборник тезисов (28 – 29 января 2004) – М.: Изд. МИФИ, 2004. – С.202 – 203.
61. Massalimov I.A. Synthesis of peroxides using mechanical activation and sol-gel procedure. / Abstr. Of International conference «Mechanochemical Synthesis and Sintering», June 14-18, 2004, Novosibirsk, Russia, SB RAN. p. 166.
62. Массалимов И.А. Механохимия и кристаллоструктурные изменения неорганических веществ / Труды XVI Международной научно-технической конференции «РЕАКТИВ – 2004» . – Уфа, 2004. – С. 102-105.
63. Массалимов И.А. Дезинтеграторная технология – метод повышения эффективности технологических процессов. / Там же. – С. 107–109.