ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В.ТАНАНАЕВА
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи

Балякин Константин Викторович

СИНТЕЗ ЦИРКОНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

02.00.21 – химия твёрдого тела

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Калинкин А.М.

Апатиты – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..……4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ……..……...7
1.1. Общая характеристика твердофазных реакций ……..….……7
1.2. Применение методов химической термодинамики для характеристики твердофазных реакций……..……10
1.3. Основные представления о механизме и кинетике твердофазных реакций……..……..……..……12
1.4. Методы изучения кинетики твердофазных реакций и кинетические модели……16
1.5. Влияние механического воздействия на реакционную способность твердых тел……24
1.5.1. Механизмы механохимических реакций……26
1.5.1.1. Тепловое инициирование механохимических реакций….……26
1.5.1.2. Механизмы образования новых фаз под влиянием пластических деформаций ……..……..31
1.5.1.3. Теория короткоживущих активных поверхностных центров……34
1.5.3. Кинетические модели твердофазных механохимических и механически активированных реакций…… ……..35
1.6. Характеристика и методы синтеза цирконатов щелочноземельных металлов…..……40
1.6.1. Цирконат кальция $CaZrO_3$……41
1.6.2. Цирконат стронция $SrZrO_3$……...42
1.6.3. Цирконат бария $BaZrO_3$……42
1.6.4. Методы получения цирконатов кальция, стронция и бария……43
1.7. Заключение к главе 1……..47
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ……..49
2. 1. Реактивы……49

2.2 Приборы и методы исследований……..……49
2.2.1 Проведение механоактивации……...49
2.2.2. Физико-химические методы исследования……50
2.2.3 Методика получения экспериментальных кинетических данных……..51
2.2.3.1 Проведение нагревания смесей……..……51
2.2.3.2 Определение степени протекания реакции синтеза цирконатов……53
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ ……...54
3.1 Кинетические закономерности синтеза циркоината кальция……..54
3.1.1 Синтез циркоината кальция без применения механоактивации……...54
3.1.2 Синтез циркоината кальция с применением механоактивации……...66
3.2 Кинетические закономерности синтеза циркоината стронция ……87
3.2.1 Синтез циркоината стронция без применения механоактивации……...87
3.2.2 Синтез циркоината стронция с применением механоактивации…….93
3.3 Кинетические закономерности синтеза циркоината бария ……..99
3.3.1 Синтез циркоината бария без применения механоактивации……...99
3.3.2 Синтез циркоината бария с применением механоактивации……105
3.4 Получение нанокристаллических цирконатов кальция, стронция и бария……..……...112
3.5 Применение механоактивации для разложения бадделеитового концентрата методом прокаливания с карбонатом кальция с целью получения высокочистого диоксида циркония……...……...117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты работы и выводы.…….……121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……...123

ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация твердофазного синтеза соединений является одной из основных задач неорганической химии и химии твердого тела. Для ускорения твердофазных реакций активно развиваются механохимические подходы [1].

В данной работе объектом изучения являются метацирконаты щелочноземельных металлов (ЩЗМ), которые служат основой керамических материалов, применяемых в резонансных элементах микроволновых фильтров, керамических конденсаторах, газовых сенсорах, катализаторах, огнеупорах и др. [2]. Цирконат кальция $CaZrO_3$ реализуется в качестве промежуточного продукта при глубокой переработке цирконий содержащего минерального сырья с целью получения ZrO_2 и других соединений циркония [3].

Твердофазный синтез $MZrO_3$ (M – Ca, Sr, Ba) проводят прокаливанием смеси соответствующего карбоната (или оксида) ЩЗМ и диоксида циркония при высоких температурах (1200-1500°C), при этом не обеспечивается получение наноструктурированного цирконата. Применение механоактивации в принципе позволяет не только повышать скорость протекания реакций при последующем нагревании смеси исходных веществ, но и получать продукты синтеза в нанокристаллическом состоянии, что соответствует требованиям технологии современных керамических материалов. Для решения этих задач необходимо знание кинетических закономерностей синтеза.

<u>Цель работы:</u>

- исследовать кинетику твердофазного синтеза цирконатов ЩЗМ при нагревании смеси реагентов (MCO_3+ZrO_2) (M – Ca, Sr, Ba) без применения предварительной механоактивации;

- провести сравнительное изучение закономерностей синтеза цирконатов ЩЗМ с применением предварительной механоактивации смеси реагентов (MCO_3+ZrO_2) (M – Ca, Sr, Ba) в планетарной мельнице;

- на основе полученных результатов определить возможность снижения температуры синтеза за счет механоактивации и условия получения $MZrO_3$ (M – Ca, Sr, Ba) в нанокристаллическом состоянии.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые исследована кинетика реакций синтеза цирконатов ЩЗМ без применения и с применением контролируемой предварительной механической обработки смесей MCO_3 (M – Ca, Sr, Ba) и диоксида циркония в диапазоне температур 800–1300°C (для синтеза цирконата Ca) и 900-1050°C (для синтеза цирконатов Sr и Ba).

2. Для синтеза $CaZrO_3$ с применением механоактивации рассчитаны константы скорости реакции, величины избыточной накопленной энергии при механоактивации и энергии активации в рамках макрокинетической модели на основе диффузионных уравнений Яндера и Журавлёва-Лесохина-Темпельмана с учетом величины межфазной поверхности и структурных изменений реагентов в ходе механоактивации в планетарной мельнице.

3. Для реакций образования $MZrO_3$ (M – Sr, Ba), характеризующихся более сложным механизмом по сравнению с синтезом $CaZrO_3$, установлены уравнения, наиболее адекватно описывающие степень образования цирконатов без применения и с применением механоактивации, а также рассчитаны соответствующие эффективные константы скорости реакции.

4. Установлено, что эффективность применения механоактивации для синтеза цирконатов ЩЗМ соответствует ряду: Ca>Sr≈Ba. Впервые обнаружена инверсия относительной скорости образования $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$ в интервале 950–1050°C и обсуждены её причины.

Практическая значимость работы. Установлено, что предварительная МА реагентов значительно повышает скорость образования цирконатов ЩЗМ, что позволяет проводить их синтез при пониженных температурах. Впервые выявлены условия МА исходных веществ и последующего прокаливания механоактивированных реакционных смесей с целью получения нанокристаллических цирко-

натов ЩЗМ. Предложен усовершенствованный способ разложения бадделеита (природного диоксида циркония) в технологии его переработки на высокочистый ZrO_2, основанный на спекании механоактивированной смеси минерального концентрата с карбонатом кальция. Показано, что предварительная МА шихты позволяет снизить температуру образования цирконата кальция на 200-250°C. Предложенный способ защищен патентом РФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Полученные автором данные по степени образования цирконатов ЩЗМ при прокаливании эквимолярных смесей MCO_3 (M – Ca, Sr, Ba) и диоксида циркония без использования и с использованием механоактивации реагентов.

2. Результаты кинетического анализа экспериментальных данных по синтезу $MZrO_3$ (M – Ca, Sr, Ba) без применения и с применением механоактивации. Результаты сравнения эффективности применения механоактивации для синтеза цирконатов ЩЗМ.

3. Возможность использовать контролируемую механоактивацию реагентов для снижения температуры синтеза и получения нанокристаллических цирконатов ЩЗМ.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общая характеристика твердофазных реакций

Элементы твердого тела (атомы, молекулы, ионы) в отличие от газа и жидкости прочно соединены в единое целое, и основная их часть существенным образом изолирована от контакта с окружающей средой. Поэтому одним из решающих факторов при осуществлении химической реакции с участием твердого вещества является обеспечение контакта между его элементами и другими реагентами. Очевидно, что необходимость преодоления ограниченной подвижности элементов кристаллической решетки значительно возрастает в случае химической реакции между двумя твердыми веществами. Не случайно сама возможность твердофазных реакций долгое время подвергалась сомнению [4].

Можно отметить следующие основные специфические особенности, отличающие твердофазные реакции от реакций в жидкостях и газах [4-14]:

- Реакционная способность твердого вещества определяется не столько свойствами отдельных молекул (атомов, ионов), сколько свойствами совокупности элементов реальной кристаллической решетки. Вследствие этого кинетические характеристики реакций с участием твердых тел являются структурно-чувствительными.

- Обычно твердофазные реакции – это реакции в смесях порошкообразных тел, в которых недостижим молекулярный уровень смешения реагентов, как в газах и растворах. Поэтому большое значение имеет разработка способов гомогенизации смесей и возможно более полного развития межфазной поверхности.

- При протекании реакции необходимо учитывать не только временной, но и пространственный фактор. Различные участки твердофазной системы вступают в реакцию неравномерно. Реакция начинается в местах тесного контакта твердых реагентов. После формирования относительно неподвижного слоя продукта протекание реакции будет зависеть от механизма переноса вещества через этот слой в

реакционную зону для восполнения израсходованных реагентов. Геометрия реакционной зоны зависит от размера и формы частиц порошка.

- Дефекты, присутствующие в кристаллической решетке, являются одним из ключевых факторов, сложным образом влияющих на скорость твердофазных реакций и свойства получаемых продуктов.

Типы и концентрации дефектов зависят от «биографии» твердого вещества: условий его получения, дальнейшего хранения и предварительной подготовки. Дефекты могут быть центрами, на которых инициируется реакция. Кроме того, благодаря дефектам протекают транспортные процессы в кристаллической решетке. При накоплении дефектов повышается избыточная свободная энергия вещества, что, соответственно, снижает энергию активации реакции. Если образуется промежуточный продукт, являющийся реагентом для последующей стадии, его дефектность, а также размер, форма кристаллитов и их агрегатов зависят от структурно-морфологических особенностей исходных веществ.

Условно можно выделить две группы дефектов (рис. 1.1). Дефекты, вызывающие изменение соотношения между объемом и поверхностью кристалла (изменение габитуса, вицинали, межблочные границы, трещины), относятся к первой группе. Точечные дефекты, обеспечивающие процессы переноса в кристалле (вакансии, примесные ионы, междоузлия), образуют вторую группу. Дислокации (одномерные дефекты) занимают переходное положение.

Применительно к термическому разложению твердых веществ, дефекты первой группы преимущественно влияют на скорость таких реакций, в ходе которых разрыв исходных и образование новых химических связей имеет локальный характер. Примером таких реакций являются реакции разложения карбонатов щелочноземельных металлов. Если реакция термолиза сопровождается переносом заряда на расстояния, существенно превышающие межатомные (например, разложение оксалата серебра), то помимо дефектов первой группы ее скорость становится чувствительной к точечным дефектам [4].

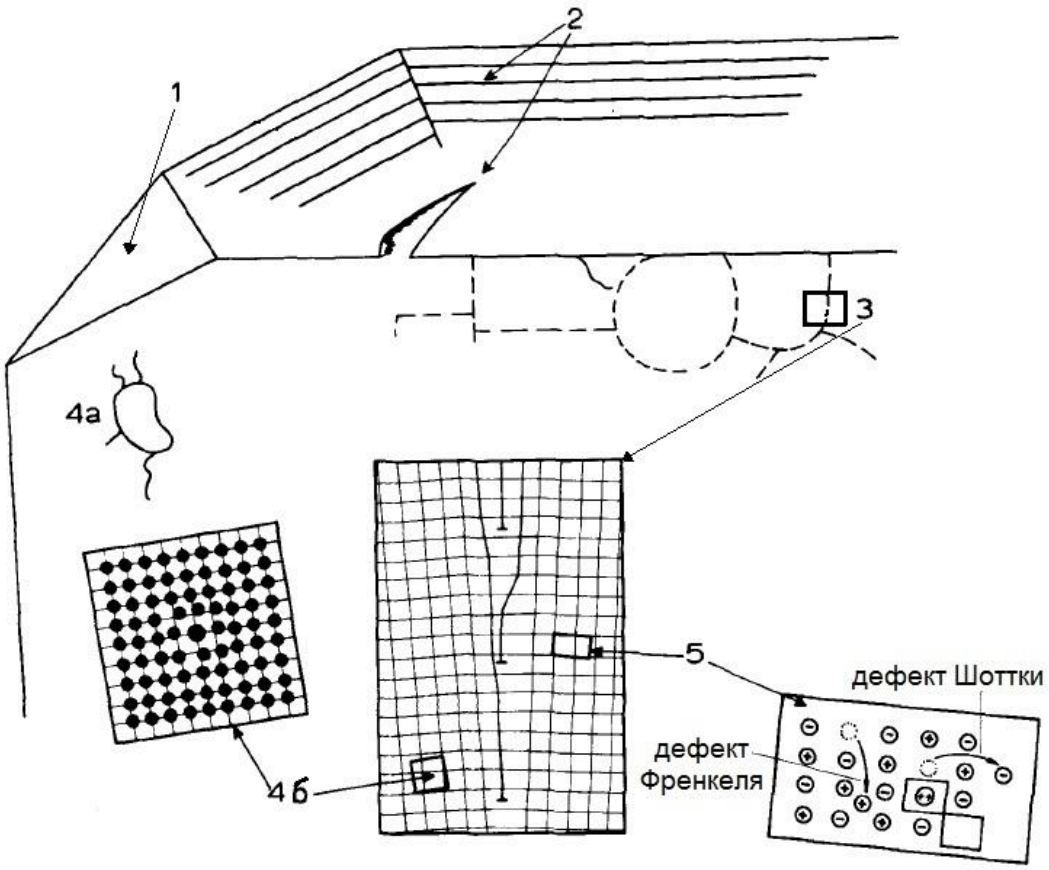


Рис. 1.1. Основные типы дефектов в кристаллах [4]: 1 – изменение габитуса; 2 – микротрещины на поверхности и вицинали; 3 – дислокации и малоугловые межблочные границы; 4 – примесные включения (а – гетерогенные, б – гомогенные); 5 – точечные дефекты.

Различные способы обработки твердых веществ (регулирование скорости роста кристаллов, допирование, старение, предварительные механическая и химическая обработки, обработка излучением) приводят к формированию определенных типов дефектов (табл. 1.1.). Влияние механической обработки на дефектообразование и реакционную способность твердых веществ рассмотрено в разделе 1.3.

Таблица 1.1. Основные дефекты, возникающие при различных методах обработки твердых веществ [11].

Метод обработки	Образование дефектов					
	Поверхность	Габитус	Гетерофазовые примеси	Дислокации	Ионные примеси	Точечные дефекты
Скорость роста						
Допирование						
Старение						
Химическое старение						
Предварительная химическая обработка						
Предварительная обработка излучением						
Предварительная механическая обработка						

1.2 Применение методов химической термодинамики для характеристики твердофазных реакций

Термодинамический подход позволяет получить ответ на следующие важные вопросы: 1) возможно ли принципиально осуществить данную реакцию; 2) если в системе могут реализовываться различные реакции, то каким образом оценить вероятность их протекания. Условием самопроизвольного протекания химической реакции в изобарно-изотермических условиях, как известно, является отрицательное значение изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) реакции: $\Delta_r G<0$. Наибольшая термодинамическая вероятность из совокупности возможных реакций в системе соответствует той, которая сопровождается наибольшим снижением энергии Гиббса. Знак и абсолютная величина $\Delta_r G$

определяются исходя из изменения энтальпии $\Delta_r H$ и энтропии $\Delta_r S$ реакции согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца: $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$. При рассмотрении температурной зависимости $\Delta_r G$ в общем случае необходимо учитывать зависимость от температуры $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

$$\Delta_r S(T_2) = \Delta_r S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} dT,$$

где Δc_p – разность между теплоемкостями продуктов реакции и исходных веществ, взятая с учетом стехиометрических коэффициентов реакции, которая также является функцией температуры. Если температурные зависимости теплоемкостей не известны, то в первом приближении $\Delta_r G^o = \Delta_r H^o_{298} - T\Delta_r S^o_{298}$, где $\Delta_r H^o_{298}$ и $\Delta_r S^o_{298}$ – стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции.

При вычислении температурных зависимостей термодинамических характеристик твердофазных реакций необходимо учитывать полиморфные превращения компонентов реакций и связанные с ними изменения соответствующих величин. Расчеты могут проводиться как «вручную» с использованием опубликованных справочных термодинамических данных (для относительно простых систем), так и с применением современных вычислительных комплексов (ИВТАНТЕРМО, АСТРА, HSC Chemistry и др.) [15,16], позволяющих моделировать сложные физико-химические равновесия в многофазных многокомпонентных системах.

При оценке возможности твердофазных реакций в высокодисперсных порошковых смесях, строго говоря, должен учитываться вклад поверхностной энергии в термодинамические величины. Вместе с тем, например, при механической обработке размер частиц, как правило, не превышает 100 нм вследствие агрегационных процессов, поэтому размерными эффектами в этом случае можно пренебречь [17,18].

1.3 Основные представления о механизме и кинетике твердофазных реакций

Характерной общей особенностью механизмов взаимодействия между двумя твердыми веществами является протекание реакции на границах раздела. После образования слоя продукта для поддержания химического превращения требуется перемещение находящихся в отдельных частицах одного или нескольких малоподвижных реагентов в реакционную зону. Такие реакции во многих случаях являются диффузионно контролируемыми. Лимитирующей стадией часто является перенос частиц исходных веществ через слой продукта в результате диффузии в объеме по направлениям, зависящим от расположения определенных структурных дефектов (межкристаллитные границы, точечные дефекты и др.). Транспорт реагентов может происходить также путем поверхностной диффузии или миграции через газовую фазу.

Скорость диффузионно контролируемых реакций по мере их протекания монотонно падает, т.к. с ростом толщины слоя продукта снижается скорость массопереноса. Среди других важных факторов необходимо выделить геометрию реакционной границы раздела, которая зависит от особенностей диффузии, формы и расположения частиц реагентов.

Теория диффузионно контролируемых твердофазных реакций, основанная на термодинамическом подходе, предложена Вагнером и развита Шмальцридом [12,13] на примере образования шпинелей по реакции

$$AO + B_2O_3 = AB_2O_4 \qquad (1.1)$$

Согласно этой теории можно рассчитать скорость образования шпинели при следующих допущениях:

1. Плотности исходных оксидов и продукта реакции равны их теоретическим значениям для монокристаллов. Существует идеально плотный контакт между фазами.

2. Образуется только один продукт реакции AB_2O_4. Область гомогенности всех участников реакции очень мала (твердые растворы практически не образуются).

3. Реакция протекает изотермически.

4. В слое продукта ионы перемещаются независимо друг от друга, при этом в любом сечении реакционного слоя выполняется условие электронейтральности.

5. На границе фаз реакция протекает существенно быстрее по сравнению с диффузией ионов через слой продукта. Внутри реакционного слоя и на границах фаз устанавливается локальное термодинамическое равновесие.

Возможные механизмы образования шпинели, в том числе включающие перенос кислорода через газовую фазу, представлены на рис. 1.2. Поскольку диффузия кислорода в шпинелях (и других двойных оксидах) пренебрежимо мала по сравнению с диффузией катионов, часть механизмов (варианты 5 и 6) может быть исключена. При условии идеально плотного контакта между фазами транспорт через газовую фазу (варианты 1-3) невозможен. Единственный оставшийся механизм – противодиффузия ионов A^{2+} и B^{3+}, обеспечивающая выполнение условия электронейтральности (вариант 4). Экспериментально установлено, что скорость образования AB_2O_4 весьма точно описывается моделью параболического роста продукта. Этот опытный факт качественно можно обосновать следующим образом. Поскольку на границах фаз устанавливается локальное равновесие, то все термодинамические характеристики и, следовательно, локальные концентрации дефектов постоянны во времени. Поэтому средний концентрационный градиент дефектов между границами реакционного слоя, являющийся движущей силой потока ионов, пропорционален толщине слоя продукта Δx.

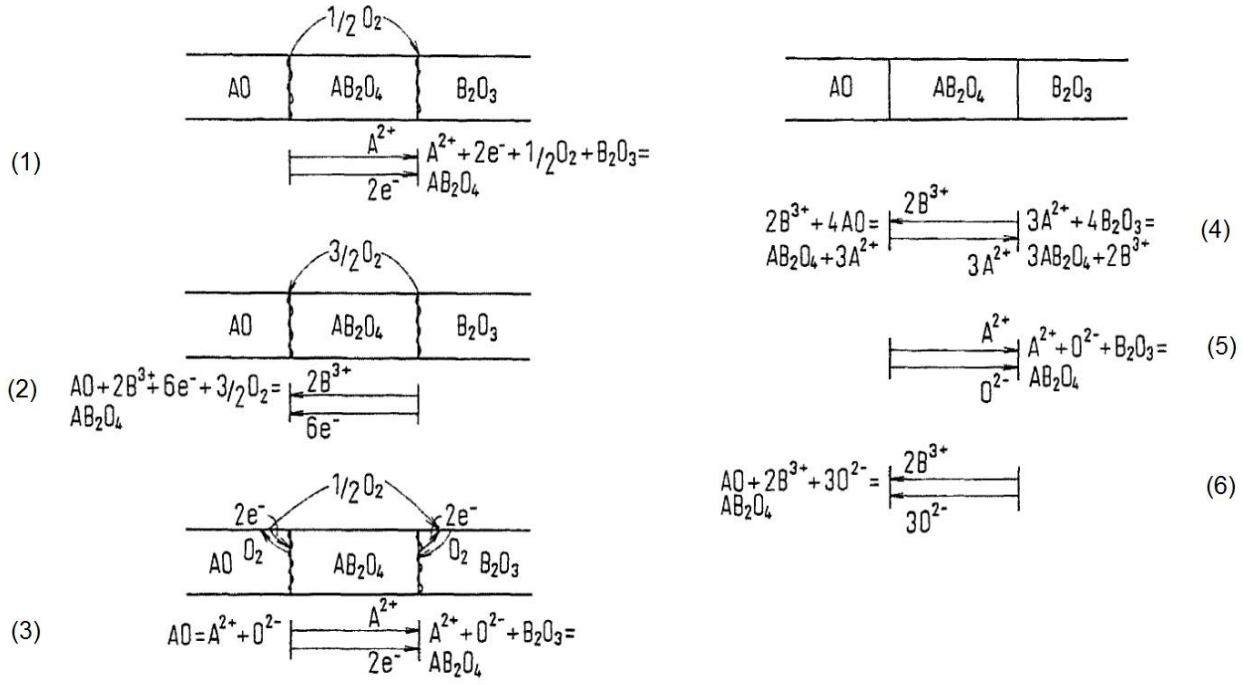


Рис. 1.2. Возможные варианты массопереноса и соответствующие реакции на границах раздела фаз для образования шпинели по уравнению $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$ [12].

Следовательно, контролирующий скорость реакции поток ионов сорта i (I_i) пропорционален $1/\Delta x$. Поскольку I_i пропорционален скорости роста продукта $d\Delta x/d\tau$ (τ - время), то $d\Delta x/d\tau \sim 1/\Delta x$. Интегрирование этого выражения в предположении стационарности ионного потока приводит к уравнению параболического роста продукта

$$\Delta x^2 = 2\,k\tau, \qquad (1.2)$$

где k –константа скорости реакции. В работе [12] показано, что на основе указанных предположений скорость реакции может быть вычислена априори при условии, что известны коэффициенты диффузии ионов, участвующих в реакции, и стандартная энергия Гиббса реакции (1.1). На рис. 1.3 приведены рассчитанные теоретически константы скорости реакции образования $NiGa_2O_4$ из NiO и Ga_2O_3 в сравнении с экспериментальными значениями [12]. Расчет был сделан в предположении, что скорость определяющей является диффузия катионов. Как следует

из рис. 1.3, согласование вычисленных и экспериментальных значений достаточно хорошее.

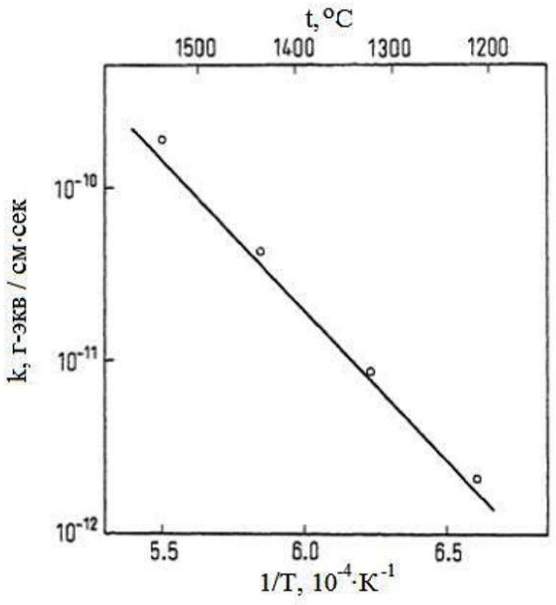


Рис. 1.3. Рассчитанные константы скорости реакции образования $NiGa_2O_4$ из NiO и Ga_2O_3 в воздушной среде в сравнении с экспериментальными значениями [12].

Диффузионные процессы в кристаллических твердых веществах становятся заметными при температуре, которая составляет примерно постоянную долю их температур плавления, равную 0.5 («таммановская температура») [5]. Это позволяет качественно оценить реакционную способность твердого вещества при заданной температуре. Таммановская температура - минимальная температура, при которой данное вещество в твердом состоянии реагирует с заметной скоростью.

Существенный рост скорости реакции, как правило, происходит под влиянием полиморфных превращений твердых реагентов (эффект Хедвала). Этот эффект обусловлен повышенной подвижностью элементов кристаллической структуры вблизи температуры полиморфных переходов [5].

1.4 Методы изучения кинетики твердофазных реакций и кинетические модели

Исследование кинетики состоит из двух основных этапов [7]: 1) экспериментальное определение зависимости степени или скорости превращения от времени (τ) и условий проведения реакции, а также математическая обработка полученных результатов; 2) определение кинетических параметров реакции и их интерпретация в соответствии с природой происходящих процессов.

Степень превращения (α_i) определяется соотношением

$$\alpha_i = N_i/N_{i\ исх},$$

где $N_{i,исх}$ и N_i— число молей i-го реагента соответственно в исходной системе и к моменту времени τ прошедшему от начала взаимодействия.

Для определения степени превращения при проведении твердофазных реакций используют непрерывные и периодические экспериментальные методы. Среди непрерывных методов необходимо отметить термогравиметрический анализ реакционной смеси, который может применяться как изотермическом, так и в политермическом режиме с постоянной скоростью изменения температуры. Во втором случае обычно регистрируют совместно кривую изменения температуры, термогравиметрическую кривую и дифференциальную термографическую кривую, которая характеризует скорость изменения массы системы.

Периодические методы основаны на проведении серии экспериментов при заданном дискретном наборе условий (время, температура эксперимента, соотношение реагентов и др.). По окончании каждого эксперимента выполняется анализ реакционной смеси (количественным рентгенофазовым методом, методом химического анализа или сочетанием различных методов).

Для корректности проведения периодического эксперимента в изотермических условиях большое значение имеют методические особенности условий нагревания смесей реагентов применительно к различным видам реакций. Например, кинетика реакций типа $T_1 + T_2 = T_3 + Г$ удобна для экспериментального исследования, когда удаление газа протекает одновременно с образованием твердо-

го продукта, поскольку степень превращения легко может быть определена по потере массы исходной смеси. Это позволяет минимизировать массу исходной смеси (до 100-200 мг) и, как следствие, толщину реакционного слоя. По теплофизическим соображениям указанный фактор является одним из основных условий, обеспечивающих быстрый нагрев всего объема образца и, соответственно, корректность определения начала изотермической выдержки [7]. На практике образец с минимально допустимой массой вносят в печь, заранее нагретую до заданной температуры $T_{из}$, и с этого момента ведется отсчет общей продолжительности изотермической выдержки.

В соответствии с требованиями анализа реакционной смеси масса реагентов может составлять 1 г и более. В этом случае для обеспечения корректности методики необходимо определить: а) $\tau_{из}^{(о)}$ - время достижения образцом заданной температуры $T_{из}$; б) поправочное слагаемое $\Delta\tau_{эф}$, которое является «эффективной продолжительностью изотермической выдержки, эквивалентной по выходу продукта реакции начальному политермическому прогреву образца» [7]. Общая эффективная продолжительность изотермической выдержки $\tau_{эф}$, которая должна использоваться в качестве координаты времени в кинетическом анализе, составляет

$$\tau_{эф}=\Delta\tau_{эф}+\tau_{из}, \qquad (1.3)$$

При помещении образцов в предварительно нагретую печь определить $\Delta\tau_{эф}$ достаточно сложно вследствие больших температурных градиентов, неравномерности нагрева пробы и трудности определения изменения ее температуры во времени. Решение этой задачи упрощается, если нагрев проводить постепенно. При постепенном нагреве можно считать, что температура образца на политермическом участке приблизительно равна температуре в печи. Величина $\Delta\tau_{эф}$ может быть рассчитана по уравнению [7]:

$$\Delta\tau_{эф}=\int_{\tau_o}^{\tau_{из}^{(o)}}\frac{k_\tau}{k_{из}}d\tau, \qquad (1.4)$$

где интегрирование проводится в интервале от τ_o до выхода на изотермический режим $\tau_{из}^{(o)}$; $k_{из}$ – константа скорости реакции в изотермическом режиме ($T=T_{из}$); k_τ - константа скорости реакции при температуре T, соответствующей времени τ в политермическом режиме. С учетом того, что

$$k_{из} = Aexp(-\frac{E_a}{RT_{из}});$$

$$k_\tau = Aexp(-\frac{E_a}{RT}),$$

где E_a – энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель, уравнение (1.4) записывается в виде

$$\Delta\tau_{эф} = exp(\frac{E_a}{RT_{из}})\int_{\tau_o}^{\tau_{из}^{(o)}} exp(-\frac{E_a}{RT})d\tau \qquad (1.5)$$

Реакции между твердыми веществами, как правило, протекают в несколько элементарных стадий. Соотношение между этими стадиями при изменении условий проведения реакции может заметно меняться. Сложный характер твердофазного взаимодействия отражается на кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ и $\delta\alpha/\delta\tau = f(\alpha)$**.** Характерный вид кинетических кривых твердофазных реакций приведен на рис. 1.4. На стартовом этапе реакции (индукционный период) ее скорость невелика, далее резко увеличивается (период роста скорости), проходит через максимум k и затем уменьшается до нуля. Суммарная зависимость $\alpha = f(\tau)$ изображается S-образной кривой (рис. 1.4, *а*).

Индукционный период включает начальные изменения в системе, связанные с поверхностной диффузией, испарением и конденсацией легколетучего компонента, усадкой и др. В результате увеличивается контакт между реагентами, при этом степень превращения невелика. Быстрый рост скорости реакции может быть обусловлен образованием и ростом ядер продукта в реакционной зоне. Снижение скорости реакции связано со слиянием растущих зародышей продукта, а также с образованием и ростом сплошного слоя продукта. Необходимо отметить, что для реакций типа $T_1+T_2=T_3$ и $T_1+T_2=T_3+Г$ в порошкообразных смесях S-образный характер кривой $\alpha = f(\tau)$ (рис. 1.4 а) не проявляется. В этом случае пер-

вые два участка (индукционной период и период роста скорости реакции) отсутствуют [7].

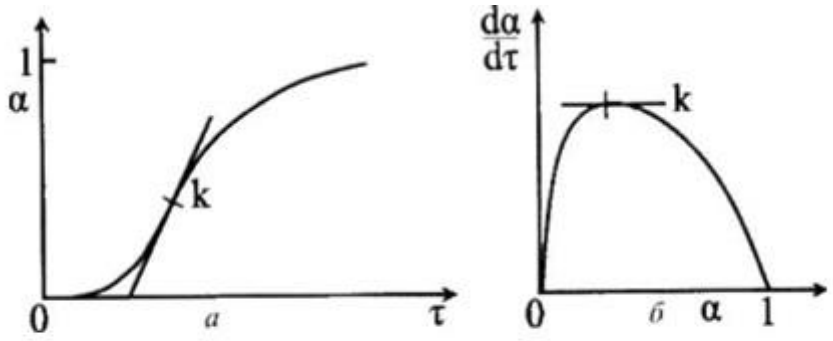


Рис. 1.4. Кинетические кривые: а) степень твердофазного превращения как функция времени; б) скорость твердофазного превращения как функция степени превращения [7].

Математический анализ данных экспериментов, полученных в изотермических условиях, состоит нахождении уравнения, основанного на определенной кинетической модели взаимодействия твердых тел, которая наиболее адекватна механизму процесса и наилучшим образом описывает результаты опытов.

Кинетические модели делятся на три группы в соответствии с характером скорость определяющей (лимитирующей) стадией твердофазной реакции процесса. В качестве лимитирующей стадии рассматривают следующие процессы [7]:

1) объемную диффузию реагентов через слой продукта реакции;

2) взаимодействие исходных компонентов в реакционной зоне на границе раздела фаз;

3) образование и рост зародышей продукта твердофазной реакции.

Для определения природы лимитирующей стадии при анализе опытных данных по степени превращения, полученных в изотермическом режиме для ряда температур, полезным является следующий подход. Экспериментальные степени превращения α изображаются графически в обобщенных координатах $\tau/\tau_{(\alpha o)}$, где

$\tau_{(\alpha o)}$ – время, при котором степень превращения принимает фиксированное значение α_o (например, 1/2, 1/3 и др.). В этом случае данные для различных температур могут быть представлены в виде одной кривой, вид которой типичен для лимитирующей стадии твердофазной реакции (рис. 1.5) [6].

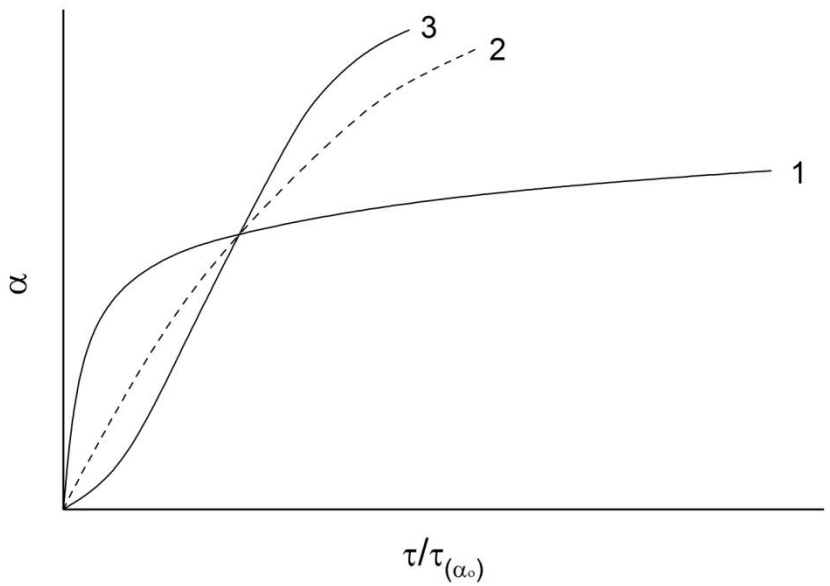


Рис. 1.5. Экспериментальная степень превращения (α) в обобщенных координатах и кинетические кривые, характеризующие: 1 – диффузию через продукт реакции; 2 – химическое превращение на границе раздела фаз; 3 – зародышеобразование новой фазы.

Поскольку образование цирконатов ЩЗМ из диоксида циркония и соответствующих карбонатов относится к типу реакций, которые, как правило, являются диффузионно-контролируемыми, рассмотрим некоторые основные диффузионные кинетические модели.

При изучении реакций образования галогенидов при взаимодействии плоских серебряных, медных и свинцовых пластин с галогенами Тамман вывел следующее кинетическое уравнение [7]:

$$\partial x/\partial \tau = k/x \qquad (1.6)$$

где x — толщина слоя продукта: τ — время; k — константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса. Интегрирование уравнения (1.6) дает уравнение параболического роста продукта

$$x^2 = 2k\,\tau = k_{ПР}\,\tau \qquad (1.7)$$

С целью описания кинетики процессов в порошкообразных системах на основе уравнения (1.6) Яндер предложил модель с учетом следующих предположений [7]:

1. Порошкообразный компонент А состоит из одинаковых по размеру сферических частиц с начальным радиусом R_o.

2. Компонент В благодаря высокой поверхностной диффузии быстро образует непрерывный слой продукта реакции на поверхности частиц А. Это предположение оправдывается, если соотношение R_A/R_B достаточно велико и компонент В присутствует в избытке по сравнению с компонентом А.

3. Твердофазное взаимодействие лимитируется объемной диффузией компонента В через слой продукта к компоненту А (односторонняя диффузия).

4. Продукт реакции не образует твердых растворов с реагентами.

5. Отношение объема продукта к объему прореагировавшего материала близко к единице.

6. Коэффициент диффузии транспортируемых частиц не изменяется во времени, а активность реагентов на границе реакционного слоя остается постоянной.

7. Толщина слоя продукта изменяется во времени по параболическому закону.

Уравнение Яндера имеет вид:

$$(1-\sqrt[3]{1-\alpha})^2 = k_я\tau \qquad (1.8)$$

При выводе уравнения (1.8) Яндер допустил, что для сферических частиц применимо уравнение (1.6), справедливое для диффузии через плоский диффузионный слой. Следовательно, при больших степенях превращения, когда отноше-

ние x/R_A велико, оно не применимо. Действительно, экспериментально установлено, что уравнение (1.8) в большинстве случаев удовлетворительно описывает процесс при степенях превращения α не более 0,2–0,4 [7]. Для преодоления этого ограничения А.М. Гинстлинг и Б.И. Броунштейн [19] в результате интегрирования уравнения скорости увеличения слоя продукта при односторонней диффузии (В→А) в сферическом зерне вывели уравнение

$$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}=k_{ГБ}\tau, \qquad (1.9)$$

которое получило название уравнения Гинстлинга-Броунштейна.

Уравнение Журавлева-Лесохина-Темпельмана [20]

$$\left(\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}}-1\right)^2=k_{ЖЛТ}\tau \qquad (1.10)$$

было получено в результате интегрирования уравнения скорости роста слоя продукта, которое учитывает снижение концентрации диффундирующего вещества в ходе реакции.

Из моделей реакций, лимитируемых процессами на границах раздела фаз, следует отметить уравнение сжимающейся сферы

$$F_{CC}(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}=k_{CC}\tau, \qquad (1.11)$$

а из моделей зародышеобразования – уравнение Аврами-Ерофеева

$$F_{AE}(\alpha)=\ln(-\ln(1-\alpha))=n\ln\tau+\ln k_{AE} \qquad (1.12)$$

Рассмотренные уравнения диффузионной кинетики (1.7)-(1.10), а также их усовершенствованные варианты (уравнения Картера, Крегера-Циглера, Хальберта и др. [7]) были выведены исходя из того, что смеси реагентов состоят из одинаковых частиц сферической формы. При проведении экспериментов в подавляющем числе случаев применяют полидисперсные смеси реагентов, взаимодействие в которых отличается от реагирования монодисперсных частиц. В полидисперсных реакционных смесях на начальной стадии процесса скорость реакции должна быть выше за счет более активного реагирования мелких частиц, а на конечном

этапе, когда взаимодействуют в основном крупные фракции, - заметно ниже. Кроме того, в случае совместного помола исходных веществ могут происходить существенные структурно-химические изменения порошков, ощутимо влияющие на ход реакции при последующем нагревании, а также частичное взаимодействие реагентов в мельнице за счет механохимических процессов. Вместе с тем, на практике кинетические уравнения (1.7)-(1.10) и др. достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные данные для полидисперсных смесей. Это можно объяснить тем, что неоднородность гранулометрического состава компенсируется неоднородным развитием реакционной поверхности [7].

Следует сделать замечание относительно физического смысла константы скорости реакции и энергии активации E_a твердофазных реакций, для которых он неоднозначен [7]. В отличие от газофазных реакций, в которых в каждом элементарном процессе взаимодействия участвует вполне определенная группа частиц, в твердофазных реакциях в каждом элементарном процессе принимает участие неопределенно большое число частиц. Степень участия этих частиц зависит от многих факторов - типа решетки, вида и количества структурных дефектов, сил межатомного взаимодействия и др. В частности, при диффузии совершается перескок атомов из одних узлов в другие, при этом каждый такой перескок вызывает смещение соседних атомов, количество которых и степень их участия в элементарном процессе учесть очень сложно. Таким образом, в твердофазных реакциях молекулярный состав комплекса частиц, участвующих в элементарном процессе, не известен, в результате расчеты констант скорости и энергии активации являются условными. Такие условные расчеты E_a оправданы при сравнении однотипных реакций в подобных системах. Если механизм элементарного процесса сравниваемых реакций одинаков, то значение $E_{акт}$ характеризует степень затрудненности элементарных процессов и всей реакции, являющейся суммой этих процессов.

1.5 Влияние механического воздействия на реакционную способность твердых тел

Среди известных методов регулирования реакционной способности твердых веществ таких, как введение микродобавок, специальная термическая обработка прекурсоров, радиационная обработка и др. в последнее время все большее внимание привлекает механическое воздействие. Как следует из таблицы 1.1, предварительная механическая обработка позволяет генерировать в кристаллических веществах широкий набор дефектов, типы и концентрации которых в конечном итоге и определяют характер протекания твердофазных реакций. Разнообразные структурно-химические изменения, протекающие в твердых телах во время механического воздействия, а также их влияние на физико-химические процессы с участием предварительно механически обработанных веществ являются предметом исследования механохимии. Этапы становления и современное состояние механохимии, в развитие которой очень большой вклад внесли российские (советские) механохимические школы, представлены в ряде монографий и обзоров [21-42]. Рассматриваемые ниже основные положения и закономерности механохимии относятся, главным образом, к реакциям твердофазного синтеза, осуществляемых с использованием мельниц-активаторов.

Существует два основных варианта применения механического воздействия для интенсификации твердофазных реакций. В первом случае реакция происходит непосредственно в ходе механической обработки. Такой синтез принято называть механохимическим. Возможен также вариант предварительной механической обработки (механоактивации) твердых реагентов или их смесей с последующим проведением реакции при нагревании.

Обработка в мельнице отвечает импульсно-локальному типу воздействия на частицу твердого вещества со стороны мелющих тел и других частиц. При этом происходит чередование возникновения поля напряжений и его релаксации только в ограниченном объеме частицы, примыкающем к месту механического воздействия [1]. Основные факторы, влияющие на формирование поля напряже-

ний и каналы его релаксации при механической обработке индивидуального твердого вещества, приведены на рис. 1.6.

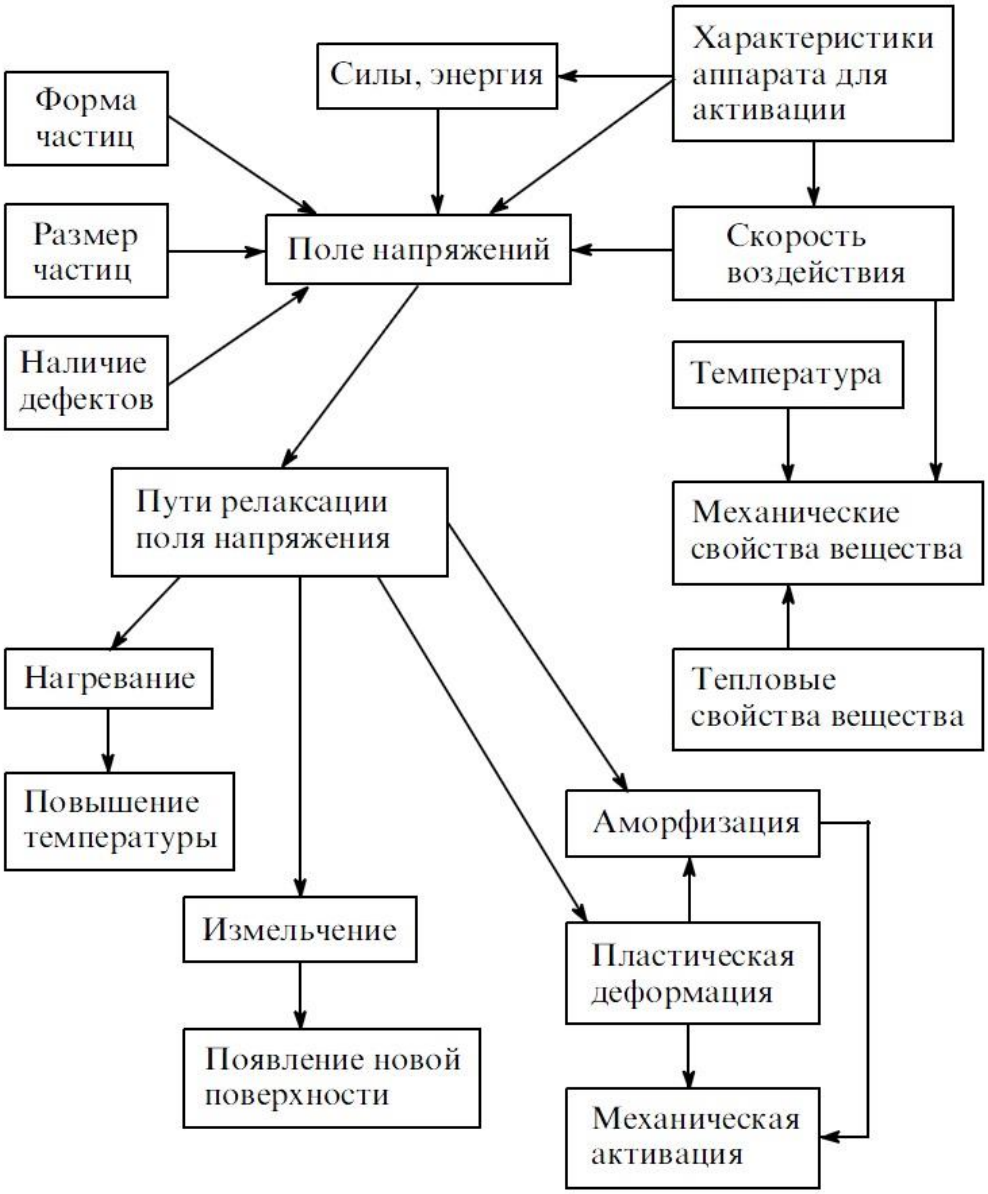


Рис. 1.6. Основные факторы, влияющие на формирование поля напряжений и каналы его релаксации [1].

Левая нижняя часть схемы на рис. I.6. характеризует процессы диспергирования, а правая – отвечает изменению реакционной способности в расчете на единицу поверхности твердого вещества. В случае механохимического синтеза время механического воздействия, формирования поля напряжений и его релаксации больше, чем время собственно химического взаимодействия. При механо-

активации, наоборот, химическая реакция протекает заметно медленнее, чем формируется и релаксирует поле напряжений, причем, как правило, эти процессы во времени разделены [1].

1.5.1 Механизмы механохимических реакций

1.5.1.1 Тепловое инициирование механохимических реакций

Одной из первых теорий, предложенной для объяснения инициирования химических реакций под действием механических сил, была тепловая теория или теория «горячих точек» выдвинутая школой Боудена [43-45]. Боуден с сотр. обнаружили, что при «сухом» трении на участках размером около 1 мкм^2 в ходе превращения кинетической энергии в тепловую происходит импульсный нагрев (появление «горячих точек») с подъемом температуры на 1000 К и более. Аналогичные температурные «вспышки» возникают в результате резкого теплового возбуждения молекул в носке трещины при раскалывании [1,21,22,25,46]. Время жизни такого возбуждения чрезвычайно мало, 10^{-9} -10^{-10} с, поэтому его результатом преимущественно являются химические реакции на поверхности твердого вещества, например, разложение (механолиз).

Особенности механохимических реакций нельзя объяснить, исходя только из тепловой теории, поскольку данные эксперимента свидетельствуют о том, что согласования между термической и механохимической устойчивостью веществ, как правило, не наблюдается [47]. Это послужило причиной для усовершенствования модели горячих точек и рассмотрения механохимических процессов при столкновении частиц с позиции модели «магмы-плазмы» или «трибоплазмы» [22,48] (рис. 1.7). Согласно этой модели при столкновении частиц в местах их контакта высвобождается значительное количество энергии, что приводит к формированию особого высокоэнергетического состояния и сопровождается эмиссией фотонов, ионов и электронов за очень короткие промежутки времени. Вместе с тем, предположение, что указанные явления возникают в результате теплового

возбуждения, доказать не удалось - заметный вклад в возбуждение, по-видимому вносят электрические эффекты [21,49].

Время существования трибоплазмы столь мало, а градиенты температуры столь велики, что реализующиеся процессы являются крайне неравновесными и, следовательно, не могут быть описаны методами равновесной термодинамики. Вместе с тем, часть запасенной избыточной энергии сохраняется достаточно долгое время, что позволяет применять подходы равновесной термодинамики для описания механически обработанных твердых веществ [21,22].

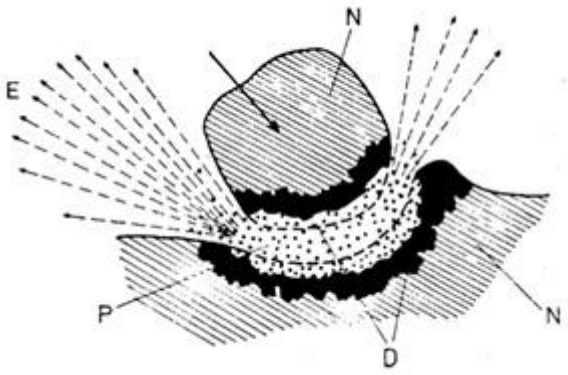


Рис. 1.7. Модель «магма-плазма»: E – экзоэлектронная эмиссия, N - недеформированная часть объема твердого вещества, D – сильнодеформированный поверхностный слой, P – плазма [48].

Хайнике и другие немецкие исследователи [22] для анализа механохимических процессов предложили иерархическую модель энергетических состояний, возникающих под влиянием механических воздействий, в соответствии с величинами времен релаксации (табл. 1.2.). Согласно этой модели наиболее высоковозбужденные энергетические состояния имеют самые короткие времена релаксации и гибнут достаточно быстро. Замороженные неравновесные состояния с нарушенной структурой, обладающие избыточной энергией, могут существовать весьма долго. Следовательно, если механическая обработка и химическое взаимодействие разделены во времени (например, при раздельной механоактивации

реагентов), то многие высокоэнергетические состояния успевают релаксировать и не принимают участие в активировании химической реакции.

Таблица 1.2. Времена релаксации различных возбужденных состояний в твердых веществах, подвергнутых механической обработке [22].

Процесс возбуждения	Время релаксации, с
Процесс удара	$>10^{-6}$ (время удара по Герцу)
Трибоплазма	$<10^{-7}$
Газовый разряд	$\sim10^{-7}$
«Горячие точки»	10^{-3}-10^{-4}
Электризация	10^{2}-10^{5}
Экзоэлектронная эмиссия	10^{-6}-10^{-5}
Триболюминесценция	10^{-7}-10^{3}
Дефекты решетки	10^{-7}-10^{6}
Движение дислокаций	$<10^{5}$ см/с
Решеточные колебания	10^{-9}-10^{-10} (при 0 К)
Образование трещин	10-10^{3} см/с (скор. разрушения)
Образование свежей поверхности	1-100 при $1{,}3\cdot10^{-4}$ Па, $<10^{-6}$ при 10 Па
Время жизни возбужденных мета-стабильных состояний	10^{-3} -10^{-2}

Ф.Х. Уракаевым и В.В. Болдыревым [50] на основе нелинейной упруго-пластической теории соударения твердых тел для механической обработки в центробежно-планетарной мельнице предложен модельный расчет численных значений импульсов давления и температуры на контактах обрабатываемых частиц, основанный на следующих предположениях (рис. 1.8):

1. Скорость ударного воздействия (W) шаров радиуса (R) на обрабатываемое вещество определяется частотами вращений водила и барабанов, а также линейными размерами мельницы и радиусом шаров. Считается, что по сравнению с размерами мельницы размер шаров очень мал.

2. Частицы каждого компонента обрабатываемого вещества характеризуются в квазистационарном режиме механической обработки некоторым усредненным значением радиуса R_i.

3. В случае самофутеровки стенок барабана мельницы и шаров толщина футерованных слоев много меньше радиуса шаров.

4. При ударе нефутерованного или футерованного шара с пристеночным футерованным слоем частиц и при соударении футерованных шаров происходит «стесненный» удар шаров на совокупность частиц обрабатываемого вещества.

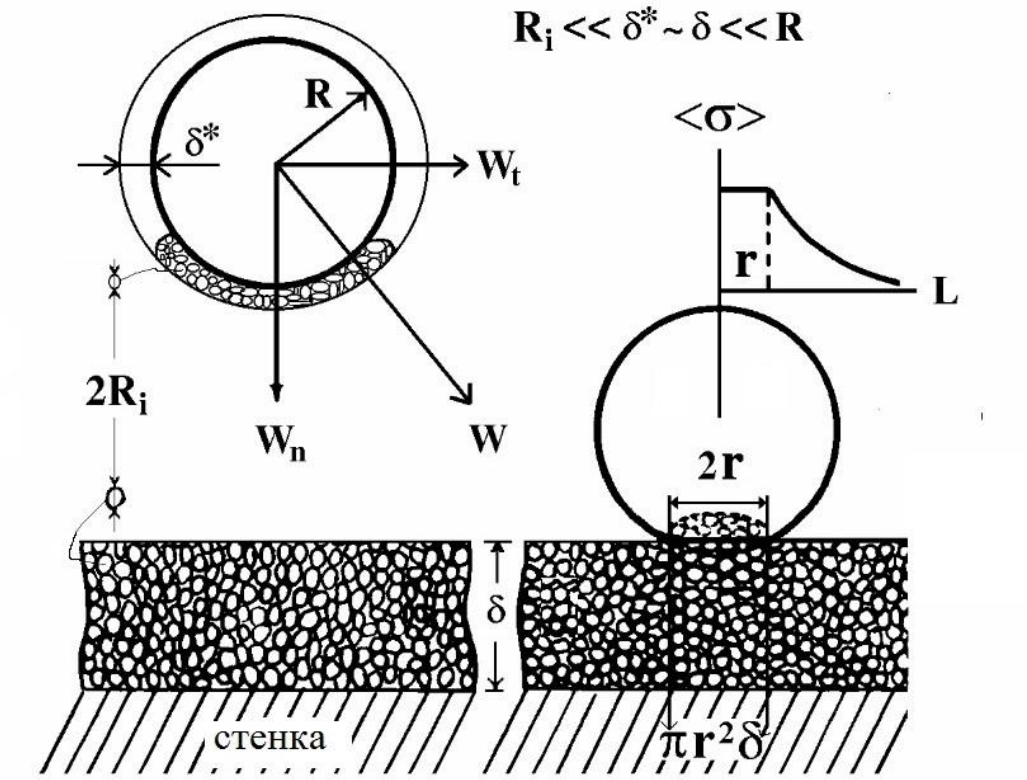


Рис. 1.8. Схема ударного воздействия футерованного (слева) и нефутерованного (справа) шара на пристеночный слой обрабатываемых частиц вещества в шаровой мельнице [51]: δ^* и δ - толщина футерованного слоя шара и стенки барабана соответственно; <σ> - средний импульс давления, реализуемый в цилиндрическом объеме с высотой δ и диаметром 2r, где r – радиус контакта.

В частности, расчеты, выполненные для механической обработки смеси (SiO_2+$CaCO_3$) в центробежно-планетарной мельнице, показывают, что время реализации температурных импульсов ~10^{-9} с, ΔT=1100÷1300 К, область локализации (при контакте частиц, имеющих размер ~10^{-6} м) ~10^{-8} м [50]. Разработанный метод расчета физико-химических параметров реакторов [50, 51] (центробежно-

планетарные мельницы, дезинтеграторы и др.) позволяет вычислять *t-P-T* условия протекания конкретных механохимических процессов, что имеет большое значение для их моделирования и прогнозирования.

В работе [47] В.В. Болдырев рассмотрел возможные причины отличия механохимических процессов от подобных процессов, возбуждаемых термически, с позиции лимитирующей стадии процесса. В общем случае разложение твердого вещества может быть представлено как определенная последовательность стадий активации, дезактивации и собственно химического превращения. Выделено два крайних варианта процесса распада в зависимости о того, какая из стадий является лимитирующей. Распад может лимитироваться процессами возбуждения и разрыва связи (в частности, при термолизе) или, как в случае радиолиза, - одной из стадий вторичных превращений атомов (радикалов, ионов), которые образовались в результате первичного химического акта. На основе сравнения термической, радиационно-химической и механохимической устойчивости нитратов щелочных металлов сделан вывод о том, что механолиз – это процесс, лимитируемый не стадией возбуждения, а последующими химическими стадиями, подобно радиолизу [47].

Механохимическое разложение рассматривается в [47] как процесс, протекающий в результате импульсного нагрева до высоких температур и последующей закалки. При термическом разложении процесс протекает последовательно по мере подъема температуры - высокотемпературные стадии протекают после завершения низкотемпературных. При импульсном нагреве и быстром охлаждении могут реализовываться только высокотемпературные стадии. Таким образом, при механолизе из возможного набора последовательных или параллельных реакций в системе происходят только те, которые попадают в температурно-временной интервал теплового импульса, возникающего в результате механического воздействия. Эта модель была подтверждена масс-спектрометрическими исследованиями разложения нитратов щелочных металлов в носке движущейся трещины: в качестве продуктов механолиза зафиксированы азот и его оксиды,

которые при термолизе появляются лишь в результате протекания высокотемпературных стадий процесса [52-53].

1.5.1.2 Механизмы образования новых фаз под влиянием пластических деформаций

В процессах пластической деформации (ползучести) твердых тел при механической обработке большую роль играют возникающие под влиянием механических воздействий одномерные и двумерные дефекты - дислокации, микротрещины, области несогласованности в местах соприкосновения соседних зерен. Пластическая деформация способствует также образованию более высокоэнергетических точечных дефектов – вакансий, междоузельных ионов. Все это приводит к интенсификации процессов массопереноса в твердых веществах [21].

А.Н. Дреминым и О.Н. Бреусовым [54] предложена роликовая модель зарождения и роста новой фазы при протекании химической реакции под влиянием пластических течений. На рис. 1.9 изображена схема роста новой фазы А при разложении соединения АВ. Зародыш фазы А, который находится между двумя смещающимися друг относительно друга слоями вещества АВ, рассматривается как ролик качения. При прокатке ролика за счет смещения двух слоев он контактирует с атомами обоих видов (А и В). Поскольку предполагается, что связи А-А в этих условиях прочнее связей А-В, и время контакта атомов (примерно равное $2\cdot10^{-12}$ с [54]) заметно больше времени перестройки электронных уровней ($10^{-13}\div10^{-14}$ с), то атомы А успевают при пластическом течении присоединиться к ролику. Максимальный размер и общее количество образующихся кристаллических частиц, по-видимому, зависят от динамической прочности полученного вещества и возможности протекания обратной или побочных реакций в условиях механических воздействий. По сравнению с обычным ростом центров кристаллизации, при котором атомы должны диффундировать к зародышам, в данном механизме атомы сами транспортируются к зародышам в ходе пластического течения.

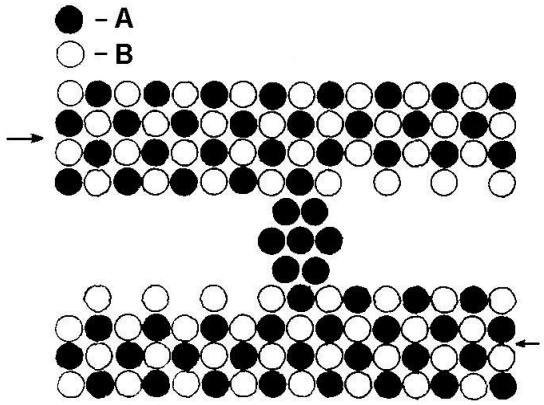


Рис. 1.9. Схема роста кристаллического зародыша фазы А при разложении фазы АВ в условиях пластического течения [54].

Аналогичный механизм возникновения частиц новой фазы, реализующийся в двухкомпонентной системе, использован В.В. Зыряновым для разработки модели реакционной зоны при механической обработке порошков в планетарной мельнице в рамках механизма сверхбыстрого механохимического синтеза [26,55]. Для формулировки основных положений этой модели методически важной явилась разработка корректной процедуры механической обработки. Эта процедура позволяет: 1) уменьшить на 1-3 порядка загрязнение порошков (в результате самоистирания мелющих тел и материала мельницы); 2) повысить однородность образцов для увеличения точности их анализа (в том числе методами рентгеновской дифракции); 3) стабилизировать фоновую температуру вблизи температуры окружающей среды и тем самым исключить влияние на протекающие процессы неконтролируемого нагрева смеси; 4) обеспечить прямо пропорциональную зависимость между продолжительностью обработки и подведенной механической энергией.

При ударе шара в слой порошка выделено три подзоны [55]: А, в которой содержится 10-20% материала, при этом деформация составляет 1-2% и выполняется закон Гука (механическая энергия рассеивается в виде тепла); В, содержащую 80-90% вещества, подвергаемого комбинации «давление+сдвиг»; С, где око-

ло 1% материала испытывает наиболее интенсивное воздействие, в том числе гидростатическое давление (рис. 1.10).

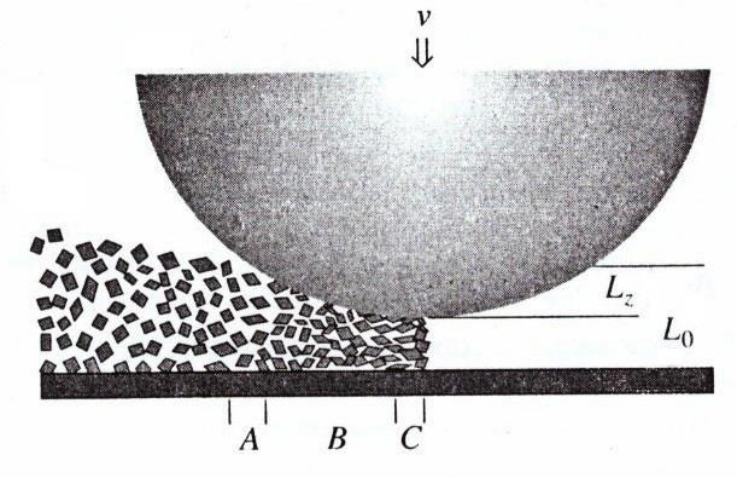


Рис. 1.10. Реакционная зона при усредненном ударе [55]: v – скорость движения шара; L_z – глубина вмятины от удара шара в слой порошка; L_o – исходная толщина порошка.

Подводимая механическая энергия концентрируется в относительно небольшом объеме контактной области С (рис. 1.10), что вызывает пластическую деформацию, изменение температуры и других физико-химических параметров. На рис. 1.11 показаны стадии развития процессов на контактах частиц, включая зарождение, рост и размножение роликов (катков), а также формирование конечных продуктов.

Линеаризацией зависимости химического отклика от подведенной энергии в рамках механизма сверхбыстрого механохимического синтеза выявлены основные факторы, влияющие на его динамику – молекулярная масса реагентов, энтальпия реакции и разница в твердости по Моосу реагентов (чем меньше разница в твердости, тем больше выход реакции) [26].

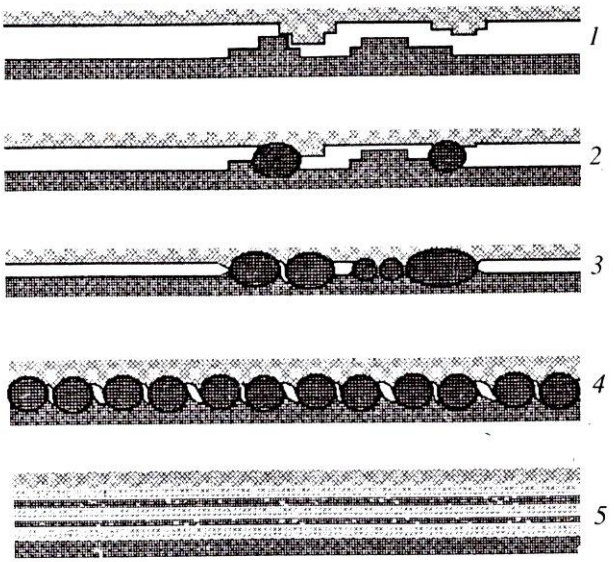


Рис. 1.11. Развитие процессов на контакте частиц под действием давлений и сдвигового напряжения: 1 – контакт; 2 – зарождение роликов (катков); 3 – рост и размножение роликов; 4 – стационарный процесс; 5 – релаксация (кристаллизация) в конечные продукты [55].

1.5.1.3 Теория короткоживущих активных поверхностных центров

Теория короткоживущих активных поверхностных центров была предложена проф. П.Ю. Бутягиным и его школой на основе систематического изучения и свободнорадикальных реакций, протекающих при обработке кварца в мельнице в вакууме и в различных газовых средах [56-59]. Согласно этой теории стабилизация свежеобразованной поверхности не успевает завершиться в ходе теплового возбуждения в течение 10^{-9}-10^{-11} с, поскольку она протекает более продолжительное время - 10^{-4}-10^{-7} с. Когда твердое тело измельчается в вакууме, то за этот период происходит перегруппировка разорванных химических связей, а если средой измельчения является газ, то его молекулы успевают реагировать с активными центрами свежей поверхности.

1.5.3 Кинетические модели твердофазных механохимических и механически активированных реакций

Исследование кинетики механохимических процессов является достаточно трудной задачей. Это обусловлено совокупностью методических и методологических трудностей. Методические трудности заключаются в отсутствии достоверных способов регистрации сложных неравновесных физико-химических процессов, протекающих на поверхности и в объеме частиц твердых веществ непосредственно в ходе механической обработки в мельнице-активаторе. Анализируются, в основном, изменения, произошедшие в материале после проведения обработки. Методологические трудности связаны с недостаточным пониманием механизмов инициирования механохимических реакций и скорость определяющих стадий процесса.

В.В. Болдыревым и Н.З. Ляховым указывается [60], что кинетическое описание механохимических процессов должно, во-первых, учитывать импульсный характер воздействия на вещество при механической обработке и, во-вторых, опираться на тщательное изучение релаксации поля напряжений в твердом теле. Помимо собственно возбуждения химических реакций существует несколько каналов релаксации поля напряжений – тепловой, образование дислокаций и других структурных дефектов, появление новой поверхности через образование трещин и др. (рис.1.6). Доминирующее направление релаксации зависит от физико-механических свойств вещества, энергонапряженности механической обработки, характера механического нагружения (соотношения между давлением и сдвигом), размера и формы частиц и других параметров. В работе [60] сделан вывод о том, что прогресс в изучении механизмов и кинетики механохимических реакций во многом определится успехом в изучении релаксационных процессов в твердых телах.

П.Ю. Бутягиным сформулирован энергетический подход к описанию механохимических реакций [25,61]. Суть его состоит в следующем. Протекание реакций в ходе обработки веществ в мельнице является результатом совместного дей-

ствия механических и химических сил, соотношение вкладов которых в зависимости от реагентов и условий эксперимента может заметно изменяться. В отличие от термически активируемых химических реакций (и диффузии) такие процессы как разрушение твердого тела, формирование активных центров при раскалывании и трении частиц, образование и миграция структурных дефектов, а также связанное с ними деформационное перемешивание компонентов системы, по своей природе являются нетепловыми, поскольку протекают за счет поглощенной механической энергии. В первом случае координатами реакции является время и скорость, во втором – доза затраченной энергии и энергетический выход G, равный отношению количества прореагировавшего вещества к дозе энергии. Численное значение G характеризует чувствительность реакции к механическим воздействиям и является ключевой величиной для количественного сопоставления механохимических превращений и их классификации [25].

Разделить вклады двух указанных видов взаимодействий можно на основе экспериментальных данных по энергозатратам, площади поверхности контакта реагентов и степени протекания реакции [61]. Для механохимической реакции взаимодействия двух твердых реагентов указанные величины позволяют рассчитать среднее число монослоев (n_m) реагента 1, прошедших через единицу площади поверхности реагента 2 за счет поглощения дозы $D_{эн}$ (МДж/г твердого вещества):

$$n_m = G_o D_{эн}/N_s, \qquad (1.13)$$

где G_o – число молей компонента 1, прошедших в объем твердой фазы компонента 2 через единицу площади при подводе единицы дозы механической энергии (моль·г/МДж·м^2); N_s - поверхностная концентрация атомов реагента 1 (моль/м^2). Значения $n_m << 1$ означают, что реакция протекает на поверхности, т.е. межфазная граница непроницаема. Если $n_m >> 1$, то это соответствует интенсивному растворению, при этом заметный вклад могут вносить диффузионные процессы. Поскольку при механическом легировании значения N_s составляют, как правило, 10^{-5} моль/м^2, а $D_{эн}$ – порядка 0.01 МДж/г, то следует ожидать, что в этом случае при $G_o < 10^{-3}$ моль·г/МДж·м^2 будет преобладать поверхностное взаимодей-

ствие. При G_o > 10^{-3} моль·г/МДж·м^2 происходит проникновение атомов через межфазные границы, обусловленное диффузией или химической реакцией, активированными механической обработкой. Например, в системе Ni-Al за время удара 10^{-5} с при G_o > 10^{-1} моль·г/МДж·м^2 через межфазную границу проходят навстречу друг другу десятки монослоев атомов обоих металлов. Механохимический синтез ниобата свинца по реакции

$PbO + Nb_2O_5 = PbNb_2O_6$,

наоборот, протекает в режиме, с непроницаемой межфазной границей (для катионов свинца в объем оксида ниобия как более твердого компонента) [61].

Е.Г. Аввакумовым [21] предложена формально-кинетическая модель для твердофазных механохимических реакций с учетом закономерностей измельчения компонентов смеси в предположении, что реакция осуществляется между теми частицами, которые контактируют между собой в момент удара. В этом случае скорость реакции пропорциональна общей поверхности частиц (s), а величина $\alpha/(1-\alpha)$, где α - степень протекания реакции, при линейной зависимости s от времени обработки (τ) прямо пропорциональна квадрату τ. С учетом принятых допущений предложенные в [21] уравнения применимы не только когда взаимодействуют два хрупких вещества, но и когда одно вещество является трудноизмельчаемым, а второе переходит в состояние пластического течения. Адекватность модели [21] подтверждается экспериментальными данными по механохимическому восстановлению оксида олова (IV) кремнием, синтезу вольфрамата бария из карбоната бария и триоксида вольфрама и другим реакциям при не слишком больших значениях α. Однако при больших α (>0.6) наблюдаются заметные отклонения указанной выше функции от линейности в сторону увеличения скорости процесса, что может объясняться ростом температуры внутри агрегированных частиц за счет экзотермичности реакции и пониженного теплоотвода, а также, вероятно, другими неучтенными факторами.

В.К. Смоляковым, О.В. Лапшиным и В.В. Болдыревым разработана макрокинетическая модель, с помощью которой можно моделировать как механохими-

ческий синтез, так и реакции, протекающие при нагревании предварительно механоактивированной смеси реагентов [62]. Авторы выделяют характерные масштабы рассмотрения механохимического превращения: макроскопический, мезоскопический и микроскопический. Первый учитывает усредненные величины (удельные избыточные энергии, глубина превращения, температура и др.), характеризующие процессы во всем объеме механореактора, второй фокусируется на явлениях на отдельных частицах и агломератах, третий – на участках частиц, непосредственно подвергшихся механическому воздействию. В настоящее время достигнутый уровень понимания проблемы позволяет разрабатывать и совершенствовать математические модели в макроскопическом приближении.

Согласно макрокинетической модели [62] интенсификация химической реакции в результате МА реагентов в общем случае является результатом действия трех основных факторов: размерно-структурного, кинетического и температурного. Проявление первого из указанных факторов связано с тем, что в ходе механической обработки порошковой смеси происходит измельчение, сопровождающееся ростом межфазной поверхности – важнейшего параметра, определяющего скорость гетерогенной реакции. Одновременно уменьшается масштаб гетерогенности (характерный размер частиц), от которого зависит время массопереноса твердофазных реагентов друг к другу. С уменьшением масштаба гетерогенности усложняется микроструктура порошковой смеси и может происходить формирование микрокомпозитов, в объеме которых образуются продукты реакции (в случае механохимического синтеза).

С увеличением продолжительности МА (дозы подведенной механической энергии) скорость диспергирования снижается, что обусловлено усилением пластического течения вещества – процесса, тесно связанного с интенсивным дефектообразованием. Кинетический фактор проявляется за счет возникновения дефектов кристаллической решетки, приводящих к накоплению избыточной энергии, уменьшающей эффективную энергию активации химического превращения. При нагревании предварительно механоактивированной смеси причиной ускоре-

ния химической реакции может быть также тепловыделение в результате экзотермического химического превращения и диссипативное тепловыделение за счет релаксации индуцированных при МА структурных несовершенств, что является проявлением температурного фактора интенсификации реакции [62].

В рамках макрокинетической модели скорость образования продукта из смеси двух реагентов А и В выражается уравнением

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(T)\, f(\alpha) F(S), \qquad (1.14)$$

где α - глубина превращения – массовая доля продукта, по отношению к массе реакционной смеси и продукта (для стехиометрической смеси реагентов она совпадает со степенью образования продукта в долях от теоретически возможного значения); T – температура; $k(T)=A\exp(-E_a/RT)$, A, E_a – константа скорости, предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции; R – газовая постоянная; $f(\alpha)$ – функция, характеризующая кинетический закон реакции; $F(S)$ – безразмерная функция, отражающая влияние межфазной реакционной поверхности на скорость реакции.

Энергия активации реакции представляется в виде

$$E_a = E_a^o - \varphi_e, \qquad (1.15)$$

где E_a^o – энергия активации реакции в отсутствие структурных дефектов, т.е. для исходной системы, не подвергавшейся МА; φ_e – доля избыточной энергии, накопленная реакционной смесью в ходе МА в виде структурных дефектов и снижающая исходную энергию активации.

Рассмотрим использование макрокинетической модели [62] применительно к синтезу соединения при нагревании предварительно механоактивированной смеси двух реагентов в предположении следующих условий:

- реагенты смешаны в стехиометрическом соотношении;

- в ходе МА реагентов степень образования продукта очень мала;

- накопленная реагентами в ходе МА избыточная энергия расходуется только на снижение энергии активации химической реакции, т.е. продукт не наследует

от реагентов структурные несовершенства и связанную с ними избыточную энергию, а также не происходит релаксации вызванных МА дефектов в виде рассеяния тепла;

- влиянием выделяющегося при экзотермическом химическом превращении тепла на скорость реакции можно пренебречь.

В ходе МА избыточная энергия запасается в общем случае обоими реагентами. Значение φ_e выражается соотношением [62]:

$$\varphi_e=a_e[c_A\varphi_A+(1-c_A)\varphi_B], \quad (1.16)$$

где a_e – коэффициент; c_A – массовая доля А в стехиометрической смеси с реагентом В; φ_A и φ_B - избыточные энергии, запасенные реагентами А и В соответственно. Избыточную энергию, накопленную в виде дефектов структуры, можно оценить по уширению пиков рентгеновской дифракции или по калориметрическим данным [63].

Для определения скорости синтеза в предварительно механоактивированной системе, т.е. для решения уравнения (1.14), необходимо найти также функцию площади межфазной реакционной поверхности *F(S)*. В случае двухкомпонентной смеси получена следующая оценка *F(S)* [64]:

$$F(S)\sim(R_A+R_B)/d_o, \quad (1.17)$$

где R_A, R_B - исходные размеры частиц; d_o - толщина элементарного «микрокомпозита», которая может быть определена экспериментально.

1.6 Характеристика и методы синтеза цирконатов щелочноземельных металлов

Цирконаты $MZrO_3$ (M – Ca, Sr, Ba) являются представителями семейства перовскитов. Они обладают рядом ценных физико-химических и физико-механических свойств, включая сегнетоэлектрические, пъезоэлектрические и др., что позволяет их использовать в различных областях техники [2, 65-67]. $CaZrO_3$ образуется как промежуточное соединение в ходе высокотемпературной твердофазной реакции при глубокой переработке бадделеита (природного диоксида

циркония) [3]. Снижение температуры его синтеза является актуальной задачей. В данном параграфе кратко рассмотрены основные характеристики цирконатов ЩЗМ, области их применения, а также способы получения, как без использования, так и с использованием МА.

1.6.1 Цирконат кальция $CaZrO_3$

$CaZrO_3$ существует в двух полиморфных модификациях – низкотемпературной ромбической и высокотемпературной кубической, температура перехода между которыми составляет 1900 $\pm$ 100°C [68]. При комнатной температуре структура $CaZrO_3$ (искаженный перовскит, пр. гр. Pcnm) включает несколько деформированные ZrO_6 октаэдры с длинами связей Zr-O в интервале от 2.091(1) до 2.101(1) Å и величиной углов O-Zr-O от 88.0^o до 99.0^o [69]. При высоких температурах цирконат кальция имеет идеальную перовскитовую кубическую структуру, которой отвечает пр. гр. Pm3m. Параметры элементарной ячейки $CaZrO_3$ (а также $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$) при комнатной температуре приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3. Параметры элементарных ячеек $CaZrO_3$, $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$ при комнатной температуре.

Соединение	Параметры ячейки, нм			PDF №
	a	b	c	
$CaZrO_3$ (ромбич.)	0.5755	0.8010	0.5592	35-0790
$SrZrO_3$ (ромбич.)	0.5817	0.8204	0.5797	44-0161
$BaZrO_3$ (кубич.)	0.4193	-	-	06-0399

$CaZrO_3$ имеет высокую температуру плавления (2345°C), относительно небольшой коэффициент термического расширения (6.5–8.5·10^{-6} ^{o}C^{-1}) [69], достаточно высокую прочность (~300 МПа) [71], значительную химическую устойчивость [72] и отличное сопротивление коррозии при контакте со щелочными, щелочноземельными оксидами и с основными шлаками [73]. Благодаря указанным характеристикам, цирконат кальция применим в качестве высокотемпературной

керамики в различных областях, включая механические фильтры [74]. Вследствие хорошей ионной проводимости и устойчивости в высокотемпературной области, керамика на основе $CaZrO_3$ используется в устройствах, функционирующих при повышенных температурах, как сенсор для определения содержания кислорода (например, в расплавленных сталях), а также водорода и воды [72, 75-77]. Кроме того, цирконат кальция вызывает повышенный интерес как материал для микроволновой диэлектрической керамики [78,79] и затворов в полевых транзисторах [80-82].

1.6.2 Цирконат стронция $SrZrO_3$

При комнатной температуре $SrZrO_3$ существует в ромбической модификации (пр. гр. Pnma), которая при температуре 697°C трансформируется в другую ромбическую форму (пр. гр. Cmnm), далее при 827°C К переходит в тетрагональную (пр. гр. I4/mcm) и, наконец, при 1127°C в кубическую модификацию (пр. гр. Pm3m) [83-86]. Температура плавления цирконата стронция выше, чем у цирконатов кальция и бария, она составляет 2647°C [87].

Материалы на основе цирконата стронция перспективны для применения в качестве высоковольтных конденсаторов, в топливных элементах, водородных сенсорах [88,89].

1.6.3 Цирконат бария $BaZrO_3$

Кристаллическая решетка $BaZrO_3$ при комнатной температуре относится к кубической сингонии (пр. гр. Pm3m) , причем в интервале температур 4-1600К цирконат бария не претерпевает фазовых превращений [90-91]. $BaZrO_3$ имеет очень высокую температуру плавления (2600°C), обладает низкими коэффициентом термического расширения и теплопроводностью, а также отличными физико-механическими свойствами, в том числе в контакте с химически агрессивными соединениями [92].

Указанные характеристики позволяют рассматривать цирконат бария как перспективного кандидата для использования в качестве подложки для нанесения тонкопленочных покрытий, материала тиглей для проведения высокотемпературных процессов (спекание, плавление, химические реакции) с участием оксидов и других соединений, эффективного термозащитного покрытия для деталей сверхзвуковых истребителей [92,93]. Как и цирконаты кальция и стронция, $BaZrO_3$ привлекает повышенное внимание как материал для ионных проводников и как диэлектрик для применения в микроволновой технике [2,92-94]. Кроме того, цирконат бария может использоваться как матрица для люминофоров [95].

1.6.4 Методы получения цирконатов кальция, стронция и бария

В литературе описано несколько способов синтеза цирконатов ЩЗМ без применения МА:

- твердофазный синтез прокаливанием смеси карбонатов (оксидов) ЩЗМ и диоксида циркония при 1300-1500°C [93,96-104];
- электроплавка смеси карбоната ЩЗМ и диоксида циркония при 2200-2300°C [105];
- синтез из карбоната ЩЗМ и диоксида циркония в ионном расплаве или в присутствии легкоплавких модификаторов [106-109];
- гидротермальный синтез [94,110];
- сольвотермический синтез [111];
- золь-гель синтез [112,113];
- соосаждение из раствора с последующей прокалкой [114,115];
- сжигание с использованием органических соединений [79,115-117];
- сонохимический синтез [90];
- прокаливание смеси нитрата ЩЗМ и оксинитрата циркония [92].

В случае обычного твердофазного синтеза требуется нагрев шихты при высоких температурах длительное время (продолжительностью до нескольких суток) и неоднократное повторение операций прокаливания и размола спека для до-

стижения полноты протекания реакции. Электроплавка смеси карбоната ЩЗМ и диоксида циркония - очень энергоемкий и дорогой процесс, при этом его также необходимо проводить в несколько ступеней с промежуточным измельчением смеси. При использовании других указанных методов, как правило, требуется дополнительная трудоемкая очистка конечного продукта и необходимо использовать дорогие прекурсоры.

Механохимический подход позволяет существенно уменьшить температуру образования соединений по сравнению с традиционным твердофазным синтезом и не требует применения дорогих растворителей, а также переработки и утилизации образующихся растворов. Помимо снижения температуры и увеличения скорости реакции использование МА по сравнению с обычным твердофазным синтезом имеет еще одно преимущество. Высокая степень дисперсности и гомогенности смеси реагентов в сочетании с накоплением ими структурных дефектов в результате интенсивной механической обработки не только интенсифицирует взаимодействие при последующем прокаливании, но и создает благоприятные условия для формирования продукта реакции в наноразмерной форме. Снижение температуры и продолжительности нагревания за счет МА препятствует укрупнению и кристаллизации частиц, обеспечивая полноту проведения реакции при сохранении наноструктуры продукта синтеза, что необходимо для многих практических приложений.

Литературные данные по механохимическому синтезу цирконатов ЩЗМ и синтезу применением предварительной МА реагентов достаточно ограничены. Маник и Прадхан [118] получили $CaZrO_3$ в нанокристаллической форме с использованием предварительной МА смеси CaO и моноклинной (m) формы ZrO_2 с последующим ее отжигом. МА авторами [118] проводилась с использованием планетарной мельницы Fritsch (модель 5, стальная гарнитура, соотношение массы шаров и загрузки 35:1) при скоростях вращения водила и барабанов 300 и 450 об./мин соответственно. Образование $CaZrO_3$ происходило непосредственно при механической обработке реагентов, при этом наблюдался полиморфный переход

m-ZrO_2 в кубическую модификацию (c). Содержание цирконата кальция в реакционной смеси после 18 ч МА (максимальная продолжительность обработки в мельнице [118]) составила 73.3%. Предложена следующая схема превращений в ходе механохимического синтеза:

$CaO + m\text{-}ZrO_2 \rightarrow c\text{-}ZrO_2$

$c\text{-}ZrO_2 + CaO \rightarrow CaZrO_3$.

Прокаливание механоактивированных смесей при 1000°C в течение 1-2 ч повышало степень образования $CaZrO_3$ при сохранении нанокристаллической структуры продукта. Следует отметить, что в работе [118] не был получен нанокристаллический однофазный $CaZrO_3$, минимальное содержание непрореагировавших компонентов в цирконате кальция составило около 3 %.

В работе [119] проведен синтез цирконата кальция с применением МА в вибромельнице Spex 8000. Механической обработке подвергалась смесь оксида кальция и продукта, полученного прокаливанием $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ при 500°C. По мнению авторов [119] прокаливание октагидрата оксихлорида циркония приводило к получению ZrO_2 с повышенной реакционной способностью, хотя при этом полученный диоксид циркония (смесь моноклинной и тетрагональной модификаций) содержал примеси, поскольку разложение $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ было неполным. Интересно отметить, что механическая обработка в вибромельнице продолжительностью до 20 ч приводила только к уширению и уменьшению интенсивности рефлексов исходных веществ, фазы $CaZrO_3$ по данным РФА не обнаружено. Тем не менее, прокаливание механоактивированной в течение 20 ч смеси реагентов при 800°C продолжительностью 5 ч позволило по данным РФА получить 100% $CaZrO_3$. Данных по размерам микрокристаллитов синтезированного цирконата кальция в работе [119] не приводится.

Авторами [120] была предпринята попытка механохимического синтеза цирконата бария $BaZrO_3$ путем механической обработки смеси моноклинного диоксида циркония и пероксида бария. МА проводилась в планетарной мельнице Retsch PM200 с использованием гарнитуры из тетрагонального ZrO_2. Скорость

вращения барабанов составила 650 об./мин, соотношение массы шаров и загрузки – 10:1. По данным РФА начало образования фазы $BaZrO_3$ отмечено после 60 мин МА. Дальнейшая механическая обработка приводила к увеличению интенсивности рефлексов цирконата бария, что свидетельствовало о продвижении реакции механосинтеза. Вместе с тем, после МА в течение 420 мин (максимальная продолжительность обработки в мельнице [120]) в рентгенограмме смеси присутствовали отчетливые рефлексы m-ZrO_2, что указывает на неполноту протекания синтеза. В работе [120] это объясняется присутствием в исходном пероксиде бария примеси карбоната бария, который гораздо менее реакционноспособен в отношении ZrO_2. Данное предположение подтверждено авторами [120] прокаливанием механоактивированной в течение 420 мин смеси (BaO_2+ZrO_2) при 1250°C продолжительностью 5 ч, что согласно результатам РФА позволило получить однофазный $BaZrO_3$.

Невозможность механохимического синтеза $BaZrO_3$ обработкой смеси карбоната бария и диоксида циркония в планетарной мельнице была показана ранее А.В. Копыловым, Е.Г. Аввакумовым и Ф.Х. Уракаевым [121], что объясняется большой устойчивостью карбоната бария к разложению, в том числе в отношении механических воздействий.

Единственной работой, в которой проведен синтез цирконатов кальция, стронция и бария при пониженной температуре с использованием МА стехиометрической смеси ZrO_2 и соответствующего карбоната ЩЗМ, является статья В.М. Марчева, Г.Г. Господинова и Д.Г. Стоянова [122]. Механическую обработку проводили в планетарной мельнице Retsch с корундовыми барабанами и корундовыми шарами диаметром 8 мм при скорости вращения барабанов 16 об./с. Массы шаров и материала в барабане составили 200 г и 7 г соответственно. Первоначально авторы исследовали возможность образования цирконатов ЩЗМ в ходе механохимической реакции взаимодействия реагентов при совместной обработке в мельнице. После 25 ч МА степень образования $CaZrO_3$ составила около 30%, $SrZrO_3$ - около 10%, а $BaZrO_3$ - менее 10 %. Полный синтез цирконатов ЩЗМ

удалось провести в результате прокаливания механоактивированных смесей при 1000°С в течение 4 ч. При этом минимальные продолжительности МА для получения однофазных цирконатов ЩЗМ составили для $CaZrO_3$ – 24 ч, а для $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$ – 10 ч. Была изучена также возможность применения раздельной МА диоксида циркония и карбонатов ЩЗМ. ZrO_2 подвергали механической обработке в течение 10, 15, 20 и 24 ч, затем смешивали с карбонатом ЩЗМ, подвергали смесь совместной МА в течение 1.5 ч и далее проводили прокаливание. Установлено, что полный синтез $CaZrO_3$ и $SrZrO_3$ протекал при минимальном времени МА ZrO_2 10 ч и прокаливании совместно механоактивированной смеси реагентов при 900°С продолжительностью 1.5 ч и 3 ч для $CaZrO_3$ и $SrZrO_3$ соответственно. В случае цирконата бария полное протекание реакции синтеза происходило при минимальной продолжительности МА ZrO_2 20 ч и нагревании механоактивированной смеси реагентов при 800°С в течение 3 ч. Таким образом, в работе [122] показано, что температура синтеза цирконатов кальция, стронция и бария может быть заметно снижена за счет предварительной МА смеси ZrO_2 и карбоната ЩЗМ. Вместе с тем, в статье [122] не изучалась кинетика синтеза и характеристики (размеры микрокристаллитов, микронапряжения решетки) полученных цирконатов ЩЗМ (их рентгенограммы в статье не приведены). Ограниченный объем статьи [122] не позволяет оценить, насколько оптимальна предложенная схема синтеза, включая режимы МА и прокаливания.

1.7 Заключение к главе 1

Реакции между твердыми телами имеют ряд специфических особенностей, существенно отличающих их от жидкофазных и газофазных реакций. При исследовании твердофазных реакций большое значение имеют способы получения и подготовки реагентов, типы и концентрации присутствующих в твердых телах структурных дефектов, учет геометрии реакционной зоны и различных механизмов переноса в нее вещества.

Твердофазный синтез обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, к которым можно отнести относительную простоту осуществления

процесса, проведение реакций без растворителей, отсутствие необходимости утилизации жидких отходов и др.

Для повышения реакционной способности твердых тел интенсивно развиваются механохимические подходы, которые, в принципе, позволяют синтезировать наноструктурированные соединения в соответствии с требованиями современных керамических технологий. В механохимии в настоящее время отсутствует строгая теория, на основе которой можно моделировать и прогнозировать результаты влияния механических воздействий на реакционную способность твердых тел. Это обусловлено сложным характером и широким разнообразием процессов, протекающих в ходе механической обработки твердых веществ. В этой связи большое значение имеет систематическое исследование механохимических закономерностей, в том числе закономерностей синтеза в рядах соединений с применением МА в энергонапряженых мельницах-активаторах.

Цирконаты кальция, стронция и бария являются основой разнообразных видов керамики, применяемой в качестве высокотемпературных теплоизоляционных покрытий, устойчивой к действию химически агрессивных сред, в диэлектрических материалах, применяемых в микроволновой технике, в газовых сенсорах. Цирконат кальция является промежуточным соединением, которое образуется в ходе высокотемпературной твердофазной реакции при глубокой переработке цирконий содержащего минерального сырья. Актуальной с теоретической и практической точек зрения задачей является исследование кинетических и других закономерностей твердофазного синтеза цирконатов ЩЗМ при пониженных температурах, в том числе в наноструктурированной форме, с применением МА смеси диоксида циркония и соответствующего карбоната ЩЗМ.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2. 1 Реактивы

Основными исходными образцами в экспериментах являлись:

- моноклинный диоксид циркония ZrO_2 «хч» (по данным рентгеноспектрального анализа содержание HfO_2 по отношению к сумме (ZrO_2 + HfO_2) в образце диоксида циркония составило 0.11 мас.%); использовались два образца, имеющих удельную поверхность ($S_{уд}$) 0.79 и 9.8 $м^2/г$;
- карбонат кальция (кальцит) $CaCO_3$ «чда», $S_{уд}$=0.15 $м^2/г$;
- карбонат стронция $SrCO_3$ «чда», $S_{уд}$=2.6 $м^2/г$;
- карбонат бария $BaCO_3$ «чда», $S_{уд}$=1.7 $м^2/г$;
- бадделеитовый концентрат марки ПБ-ХО (содержание суммы (ZrO_2+HfO_2) - 99.4 %), $S_{уд}$=0.69 $м^2/г$;
- хлорид кальция $CaCl_2$ «чда»;

В работе так же использовались реактивы:

- соляная кислота HCl «хч»
- дистиллированная вода.

2.2 Приборы и методы исследований

2.2.1 Проведение механоактивации

Для проведения механической обработки реагентов и их смесей использовали планетарную мельницу АГО-2 (рис. 2.1) при центробежном факторе 40 g в воздушной атмосфере. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм. В барабан загружали 200 г шаров и 10 г материала. Продолжительность активации составляла 0-10 мин (максимальная доза подведенной энергии 18 кДж/г). Для минимизации намола (тонкодисперсного железа, за счет самоистирания материала мельницы) применяли предварительную футеровку барабанов и шаров, а также периодическое принудительное перемешивание загрузки по

методике [123]. Смеси с минимальной степенью механической обработки готовились смешением рассчитанных навесок реагентов в механической ступке Fritsch Pulverisette при минимальной нагрузке пестика на ступку в течение 4 ч.

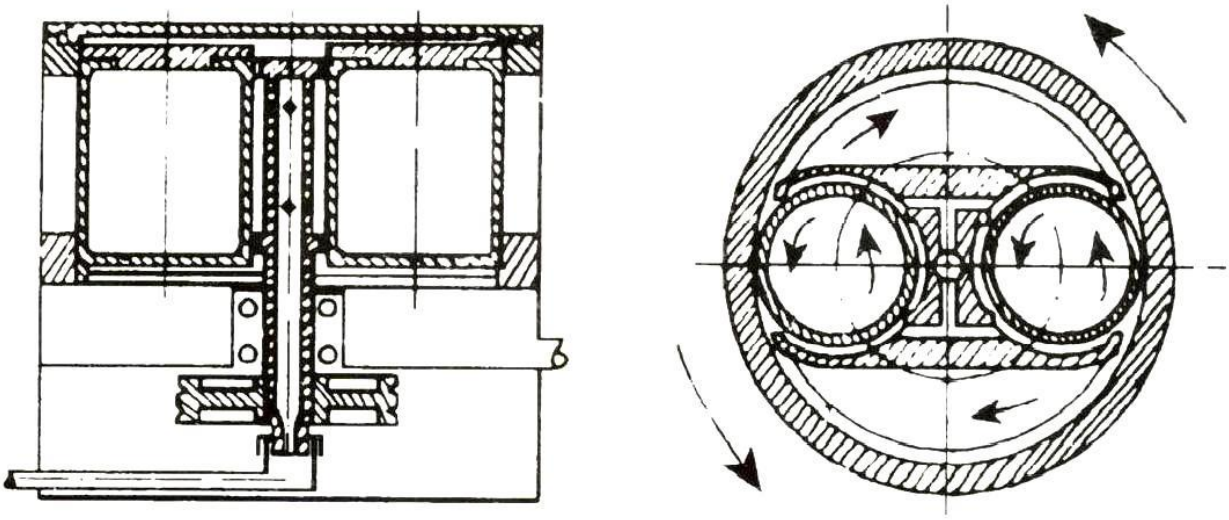


Рис. 2.1. Схема планетарной мельницы АГО-2 [21].

2.2.2 Физико-химические методы исследования

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK_α-излучение). Съёмку проводили на поликристаллических образцах при комнатной температуре при скорости съемки $2^o(2\theta)$/мин.

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics).

Комплексный термический анализ (ДТА, ТГ и ДТГ) выполняли на установке NETZSCH STA 409 PC/PG. Результаты получены в режиме нагрева образца со скоростью 10^oC/мин в тигле из оксида алюминия в атмосфере аргона.

Рентгеноспектральный анализ проводился с использованием спектрометра Спектроскан МАКС-GV.

СЭМ-изображения получали на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420.

Для получения ПЭМ-изображений использовали просвечивающий микроскоп JEM-2100F Jeol (Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Перед исследованием образцы диспергировали в спирте в ультразвуковой ванне в течение 5-10 мин.

2.2.3 Методика получения экспериментальных кинетических данных

2.2.3.1 Проведение нагревания смесей

Кинетические эксперименты по определению степени образования цирконатов ЩЗМ выполняли с использованием нагрева исходных и механоактивированных смесей в изотермическом режиме в воздушной среде. Прокаливание смесей проводили в муфельной печи SNOL 6,7/1300 в корундовых тиглях.

Взаимодействие диоксида циркония с карбонатами ЩЗМ

$ZrO_2 + CaCO_3 = MZrO_3 + CO_2$ (M - Ca, Sr, Ba)

относится к реакциям типа

$T_1 + T_2 = T_3 + Г$.

Как отмечено в первой главе (раздел 1.4), кинетика подобных реакций удобна для изучения, если образование твердого продукта протекает одновременно с удалением газа, т.к. степень превращения может быть рассчитана по убыли массы реакционной смеси. В ходе синтеза $CaZrO_3$ и $SrZrO_3$ диссоциация карбонатов начинается раньше образования цирконатов, что исключает использование потери массы образцов для получения экспериментальных кинетических данных. Исходя из требований точности химического анализа образцов после спекания, масса исходных смесей в наших экспериментах составляла около 1 г. Поэтому нагревание смесей проводилось по следующей методике. Образцы загружались в холодную печь, затем включался нагрев. По достижении необходимой температуры ($T_{из}$) пробы выдерживали заданное время ($\tau_{из}$), затем вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе с силикагелем. Для каждой $T_{из}$ определялся график выхода на изотермический режим построением зависимости время нагрева – температура.

По сравнению с методикой, когда исходные смеси помещаются в предварительно нагретую печь, данный подход имеет следующие преимущества. Вследствие постепенности повышения температуры происходит равномерный нагрев образца, и реакция начинается одновременно по всему объему. Кроме того, при внесении образца в горячую печь из-за резкого подъема температуры, в случае выделения газообразных продуктов при протекании реакции, не исключены выбросы вещества из тигля.

В качестве координаты времени в кинетическом анализе использовалась общая эффективная продолжительность изотермической выдержки $\tau_{эф}=\Delta\tau_{эф}+\tau_{из}$, где $\Delta\tau_{эф}$ - эффективная продолжительностью изотермической выдержки, эквивалентная по выходу продукта реакции начальному политермическому прогреву образца (см. раздел 1.4). Величину $\Delta\tau_{эф}$ рассчитывали по уравнению (1.5) с использованием метода итераций. Интеграл в уравнении (1.5) может быть рассчитан численно, например, методом трапеций [124] на основе экспериментально установленной зависимости температуры от времени нагрева τ в интервале температур от некоторой начальной температуры T_o до $T_{из}$. Поскольку при T<873 К образования цирконатов не происходит, значение T_o принято равным 873 К.

В качестве нулевого приближения принимали $\Delta\tau_{эф}$=0 ($\tau_{эф}=\tau_{из}$) и рассчитывали по выбранной кинетической модели константы скорости реакции из экспериментальных зависимостей степени протекания реакции от продолжительности выдержки для ряда температур. Линеаризацией полученных данных в координатах Аррениуса рассчитывали значение E_a, которое подставляли в уравнение (1.5) для определения $\Delta\tau_{эф}$. С учетом полученного значения $\Delta\tau_{эф}$ по уравнению $\tau_{эф}=\Delta\tau_{эф}+\tau_{из}$ находили $\tau_{эф}$ и рассчитывали уточненные значения констант скоростей, E_a и $\Delta\tau_{эф}$. Процесс повторяли до тех пор, пока вычисленные значения констант скоростей, E_a и $\Delta\tau_{эф}$ отличались от предыдущих менее, чем на 0.1%. Для этого требовалось не более 4 итераций.

2.2.3.2 Определение степени протекания реакции синтеза цирконатов

Для определения степени превращения (α) диоксида циркония в цирконат кальция или стронция навеску 0.6-0.7 г прокаленной смеси, взятую с точностью $\pm$0.0001 г, помещали в стаканчик на 50 мл и приливали 20-30 мл соляной кислоты. Для $CaZrO_3$ и $SrZrO_3$ разложение спеков проводили 4М HCl при 75-80°C и 9М HCl при 80-85°C соответственно. Процесс разложения проводился с перемешиванием на магнитной мешалке в течение 2.5-3 ч, что обеспечивало полное растворение цирконата, содержащегося в спеке. Диоксид циркония в этих условиях с соляной кислотой не реагирует, что было подтверждено контрольными опытами. Твердый остаток (ZrO_2) отделяли фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», при необходимости фильтрование повторяли 2-3 раза для устранения «проскока». Концентрацию циркония в полученном фильтрате определяли фотометрически по методу, основанному на взаимодействии циркония с реактивом арсеназо I [125]. Величину α рассчитывали как степень перехода циркония в раствор по отношению к его содержанию в исходной навеске. Точность анализа контролировали по балансу массы циркония, перешедшего из спека в раствор, и оставшегося на фильтре в виде неразложившегося ZrO_2. Каждая точка определялась по результатам не менее 3 параллельных проб. Относительная ошибка степени превращения согласно оценке составила 10%.

Поскольку образование цирконата бария происходит одновременно с разложением $BaCO_3$, степень протекания реакции определяли по потере массы образца. Взвешивание проводили с точностью $\pm$0.0001 г.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Кинетические закономерности синтеза цирконата кальция

3.1.1 Синтез цирконата кальция без применения механоактивации

Для приготовления исходной смеси диоксида циркония и карбоната кальция при мольном отношении компонентов 1:1 с целью изучения влияния дисперсности реагента на скорость твердофазной реакции использовали два образца ZrO_2 с удельной поверхностью ($S_{уд}$) 9.8±0.5 и 0.79±0.05 м^2/г. Они были получены в результате прокалки в течение 12 час исходного реактивного диоксида циркония при 600 и 1300°C соответственно. Исходные смеси карбоната кальция и этих образцов диоксида циркония обозначены как z-1 и z-2 соответственно. Насыпная плотность смесей z-1 и z-2 равнялась 1.52±0.02 и 1.76±0.02 г/см^3 соответственно.

По данным [100] единственным продуктом взаимодействия диоксида циркония и $CaCO_3$ при мольном отношении реагентов 1:1 является цирконат кальция, а при избытке ZrO_2 наряду с цирконатом образуется не растворимый в соляной кислоте твердый раствор ZrO_2-CaO. В согласии результатами авторов [100] в рентгенограммах полученных нами после спекания образцов присутствуют только пики моноклинного ZrO_2 (бадделеита), оксида кальция и $CaZrO_3$. По данным рентгеноспектрального анализа в диоксиде циркония после солянокислотного разложения спеков кальций не обнаружен, что подтверждает выводы [100] об отсутствии твердого раствора ZrO_2-CaO как продукта реакции в случае стехиометрической смеси реагентов.

В работе [99] показано, что образование $CaZrO_3$ при спекании ZrO_2 (бадделеита) с карбонатом кальция происходит после разложения $CaCO_3$, т.е. процесс является двухстадийным:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \quad (3.1)$$

$$CaO + ZrO_2 = CaZrO_3 \quad (3.2)$$

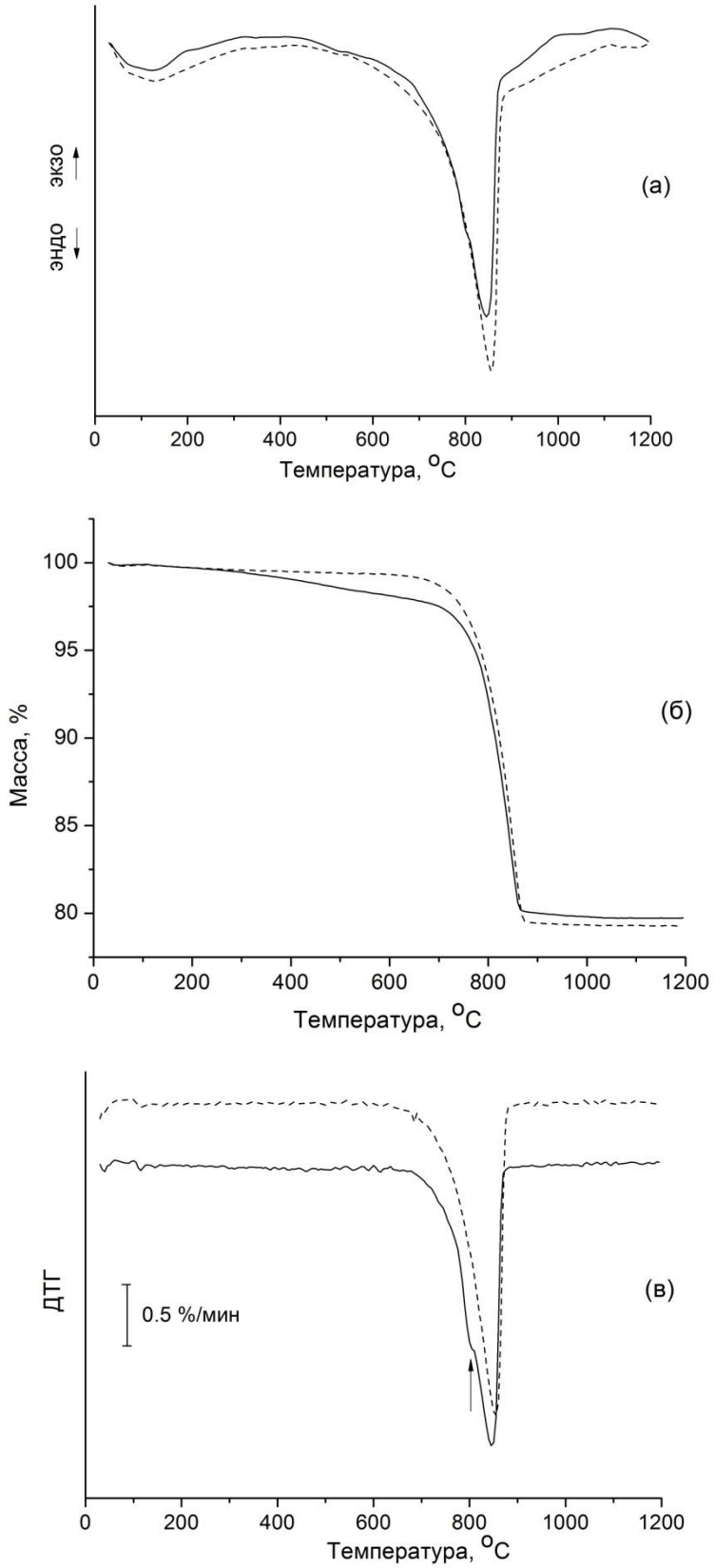


Рис. 3.1. Данные дифференциального термического анализа (а), термогравиметрии (б) и дифференциальной термогравиметрии (в) для смеси z-1 ($CaCO_3$+ZrO_2) без МА (пунктир) и после МА в течение 10 мин (сплошные линии).

Согласно результатам термического анализа смеси z-1 (рис. 3.1б) уменьшение массы за счет термолиза $CaCO_3$ начинается в интервале 600-620°С и заканчивается в области 880-900°С, при этом убыль массы соответствует расчетному содержанию CO_2 в смеси. На кривой ДТА (рис. 3.1а) положение максимума эндоэффекта удаления CO_2 (856°С) совпадает с максимальным значением скорости убыли массы. Следует отметить, что на кривой ДТА отсутствует пик, отвечающий образованию $CaZrO_3$. По данным химического анализа при нагревании смесей z-1 и z-2 от комнатной температуры до 900°С степень образования цирконата кальция не превышала 2%, что согласуется с выводом [99] об образовании цирконата кальция по реакции (3.2).

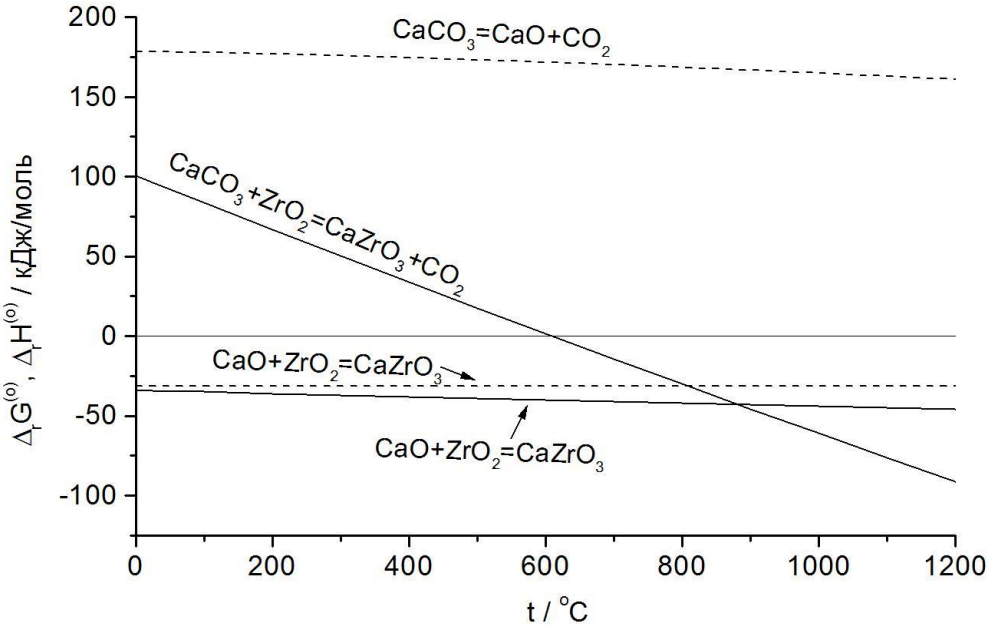


Рис. 3.2. Рассчитанные по данным [126] температурные зависимости стандартных энергий Гиббса (сплошные линии) и энтальпий (пунктир) реакций образования цирконата кальция и разложения карбоната кальция.

Эти экспериментальные результаты в целом согласуются с термодинамическими расчетами, выполненными по справочным данным [126] (рис. 3.2). Реакция образования цирконата кальция из кальцита и бадделеита термодинамически раз-

решена выше 610°С, что подтверждает опытные данные [99,100]. Реакция синтеза $CaZrO_3$ из CaO и диоксида циркония энергетически выгодна во всем изученном температурном диапазоне, при этом ее энергия Гиббса слабо зависит от температуры. Реакция (3.2) экзотермична, но ее тепловой эффект по модулю в 6 раз меньше эндоэффекта разложения кальцита (рис. 3.1). Таким образом, отсутствие экзопика образования $CaZrO_3$ на кривой ДТА может быть связано с относительно небольшой величиной эффекта, его частичным наложением на эндопик диссоциации $CaCO_3$, а также с невысокой скоростью реакции.

При 1205°С моноклинный диоксид циркония (бадделеит) переходит в тетрагональную модификацию [126] и, строго говоря, сравнивать константы скорости исследуемой реакции для 1300°С и для интервала 1000-1200°С некорректно. Вместе с тем, поскольку энтальпия фазового перехода невелика (5.94 кДж/моль [126]), энергия Гиббса реакции (3.2) при 1300°С отличается экстраполированного значения, рассчитанного по данным для моноклинной модификации [126] только на 0.7%. Поэтому в данной работе для вычисления энергии активации использованы константы скорости для всех исследованных температур без нарушения общности результатов.

На рис. 3.3 приведены экспериментальные степени превращения α (степени образования цирконата Ca) в зависимости от продолжительности изотермической выдержки $\tau_{из}$ (продолжительность нагревания после выхода печи на заданную температуру) для смесей z-1 и z-2. Удельная поверхность ZrO_2 в смеси z-1 на порядок превышает эту величину в смеси z-2. На этом основании можно было бы ожидать большого различия в скорости взаимодействия компонентов в этих смесях и, как следствие, в значениях α при одинаковых температуре и времени изотермической выдержки. Однако из представленных на рис. 3.3 данных следует, что степень превращения для смеси z-1 лишь незначительно превышает таковую для смеси z-2, причем с ростом температуры различие уменьшается, а при 1300°С почти нивелируется. Кажущееся противоречие объясняется особенностями микроструктуры исходных порошков ZrO_2 и ее изменением при нагревании.

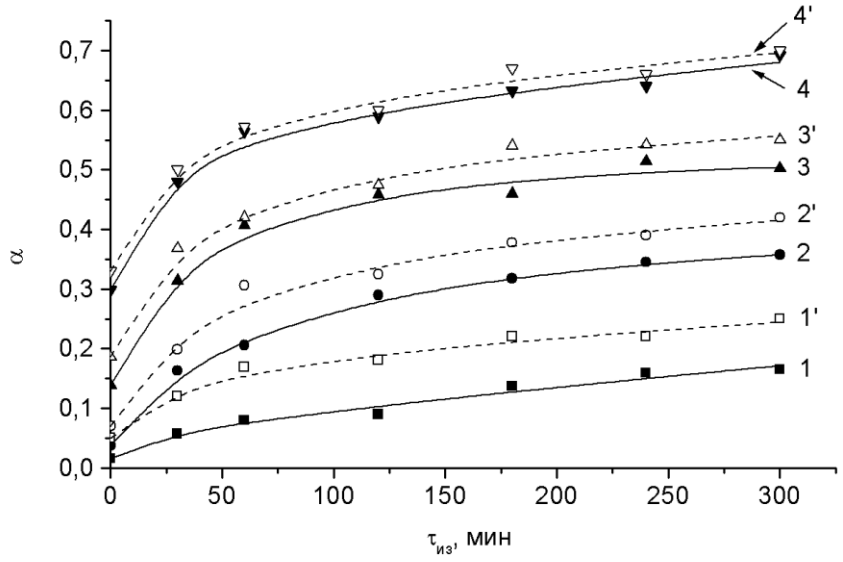
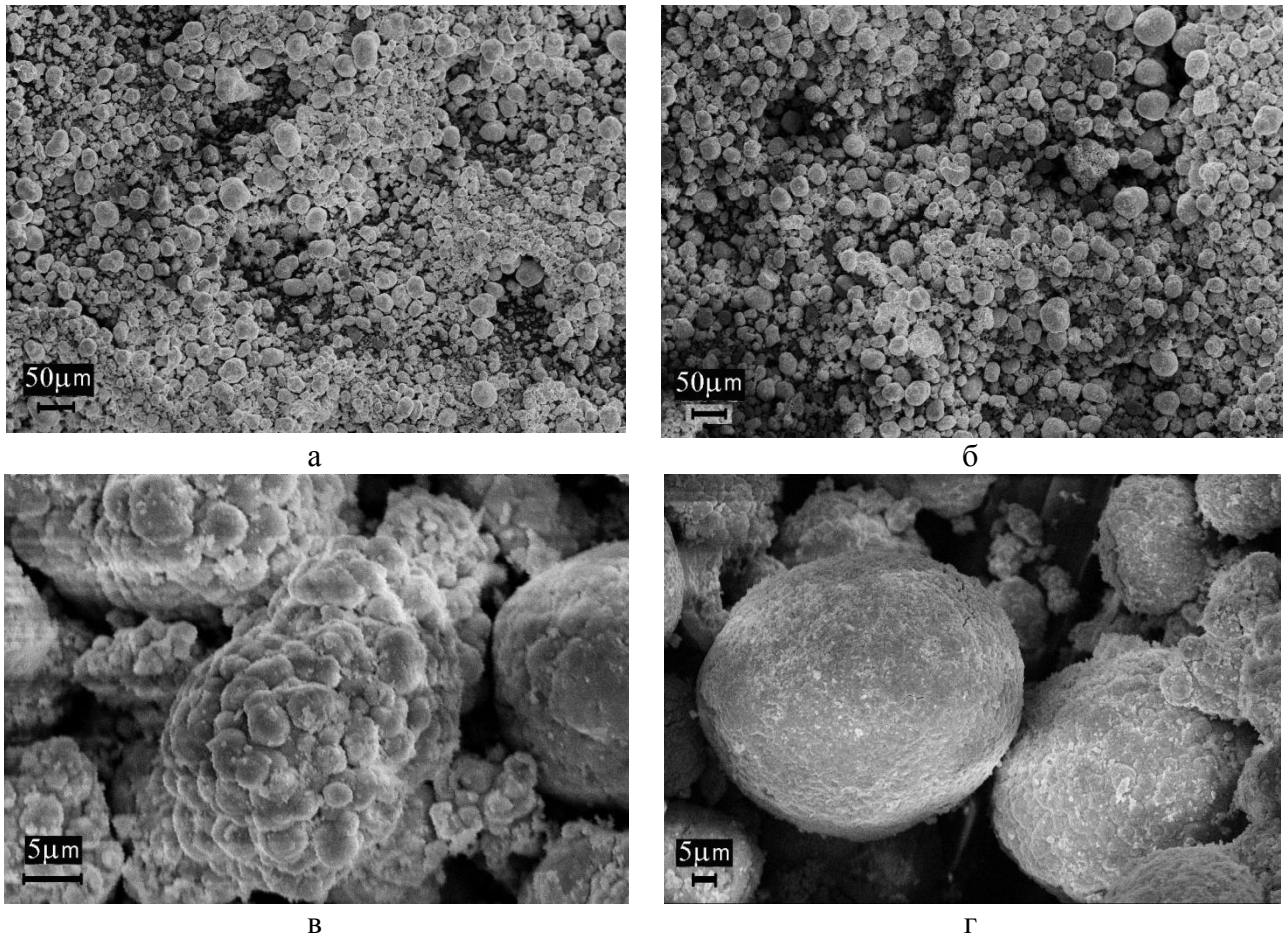


Рис. 3.3. Экспериментальная степень превращения (α) как функция времени изотермической выдержки ($\tau_{из}$) в системе ZrO_2-$CaCO_3$ при температурах: 1,1’ - 1000°С; 2,2’ - 1100°С; 3,3’ -1200°С; 4,4’ - 1300°С. Темные символы, сплошные линии – для смесей z-2; светлые символы, пунктирные линии – для смесей z-1.

На рис. 3.4 приведены СЭМ-изображения исходных образцов диоксида циркония с удельной поверхностью 9.8±0.5 м^2/г (прокален при 600°С) и 0.79±0.05 м^2/г (прокален при 1300°С). При сопоставлении изображений с масштабом 50 мкм видно, что частицы обоих образцов имеют округлую форму и близкие размеры (примерно 10-50 мкм), причем частицы ZrO_2 после прокалки при 1300°С (рис. 3.4б) несколько крупнее, чем после прокалки при 600°С (рис. 3.4а) в согласии с данными по степени превращения (рис. 3.3). Анализ изображений при большем увеличении (масштаб 5 мкм) позволяет заключить, что частицы диоксида циркония после прокалки при 600°С (рис. 3.4в) представляют собой агрегаты более мелких частиц, в то время как спекание при 1300°С приводит к слиянию последних и формированию однородных плотных частиц (рис. 3.4г). Внутренняя поверхность агрегатов (рис. 3.4в), вероятно, доступна для молекул азота, что объясняет существенное отличие в $S_{уд}$ двух образцов ZrO_2. На начальном этапе твердо-

фазной реакции наружная поверхность агрегатов, по-видимому, покрывается слоем продукта ($CaZrO_3$), и в дальнейшем скорость процесса на их внутренней поверхности контролируется диффузией второго реагента (CaO) через слой цирконата кальция.



а б в г

Рис. 3.4. СЭМ-изображения исходных образцов диоксида циркония, прокаленных при 600 °С (а,в) и 1300°С (б,г): а, б – масштаб 50 мкм; в, г – масштаб 5 мкм.

С целью выяснения влияния температурного фактора на удельную поверхность ZrO_2 как покрываемого реагента были получены зависимости $S_{уд}$ диоксида циркония (исходное значение равнялось 9.8±0.5 м^2/г) от времени изотермической выдержки (рис. 3.5). Нагрев ZrO_2 проводили по той же методике, что и для реакционных смесей (раздел 2.2.3.1). Из представленных на рис. 3.5 данных следует, что для температуры 1000°С на политермическом участке удельная поверхность

снижается примерно на 15% по отношению к исходному значению (9.8 м^2/г), затем при изотермической выдержке происходит плавное уменьшение еще на ~25%. Наиболее резкое падение удельной поверхности ZrO_2 наблюдается для выдержки при 1300°C: в начале изотермического участка значение $S_{уд}$ снижено почти на порядок и после часовой выдержки практически не изменяется. Характер изменения удельной поверхности диоксида циркония от времени изотермической выдержки (рис. 3.4) согласуется с постепенным сближением кривых степеней превращения для смесей z-1 и z-2 при увеличении температуры (рис. 3.3).

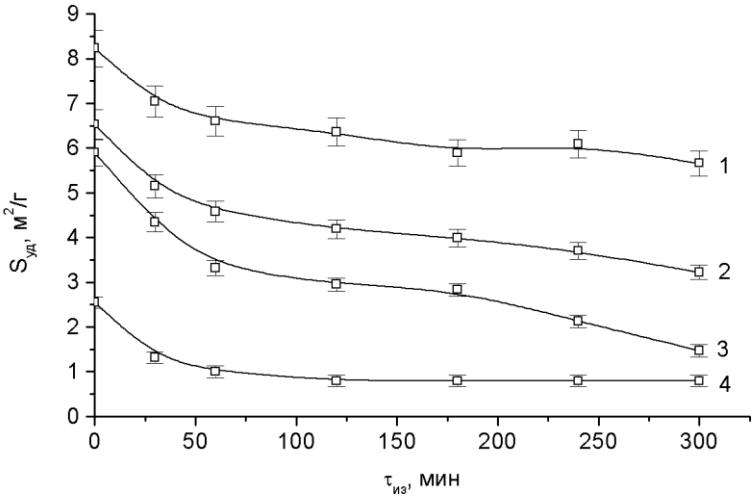


Рис. 3.5. Изменение удельной поверхности исходного образца ZrO_2, предварительно прокаленного 12 ч при 600°C, в зависимости от времени изотермической выдержки ($\tau_{из}$) при температурах: 1 - 1000°C, 2 - 1100°C, 3 -1200°C, 4 - 1300°C

Для изучения возможности интенсификации реакции образования цирконата кальция путем увеличения поверхности контакта реагентов была предпринята попытка разрушения ультразвуковой (УЗ) обработкой агрегированных частиц ZrO_2 (рис. 3.4в). Обработке с помощью УЗ диспергатора УЗТА-0,1/22-02 «Алена» подвергались суспензии порошка диоксида циркония в этиловом спирте с исходной удельной поверхностью $S_{уд}(ZrO_2)$=9.8$\pm$0.5 м^2/г и аналогичные суспензии смеси z-1. Продолжительность УЗ обработки составляла до 7 мин, мощность варьи-

ровалась в интервале 75-120 Вт. После УЗ обработки и фильтрации суспензий порошки высушивали на воздухе. Далее обработанную УЗ смесь z-1 и стехиометрическую смесь обработанного УЗ ZrO_2 с $CaCO_3$ спекали по описанной выше схеме. Согласно полученным результатам УЗ воздействие не привело к изменению степени превращения, что говорит о достаточной прочности агрегатов частиц диоксида циркония.

Поскольку в случае смеси z-1 не обеспечивается требование равнодоступности всей поверхности зерен ZrO_2, и ее величина в ходе эксперимента существенно изменяется (рис. 3.5), для кинетического анализа были использованы данные по степени образования $CaZrO_3$ (α), полученные для смеси z-2 (рис. 3.3, табл. 3.1). Задачей этого анализа являлась проверка адекватности эксперименту следующих моделей [7-9]:

1) параболического роста продукта (ПР)

$$F_{\text{ПР}}(\alpha) = \alpha^2 = k_{ПР}\tau \tag{3.3}$$

2) сжимающейся сферы (СС)

$$F_{CC}(\alpha) = 1-(1-\alpha)^{1/3} = k_{CC}\tau \tag{3.4}$$

3) Аврами-Ерофеева (А-Е)

$$F_{AE}(\alpha) = \ln(-\ln(1-\alpha)) = n\ln\tau + \ln k_{AE} \tag{3.5}$$

4) Яндера (Ян)

$$F_{\text{Ян}}(\alpha) = (1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = k_{Ян}\tau \tag{3.6}$$

5) Журавлева-Лесохина-Темпельмана (Ж-Л-Т)

$$\mathrm{F}_{\text{ЖЛТ}}(\alpha) = (\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}}-1)^2 = k_{ЖЛТ}\tau \tag{3.7}$$

6) Гинстлинга-Броунштейна (Г-Б)

$$F_{\text{ГБ}}(\alpha) = 1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k_{ГБ}\tau \tag{3.8}$$

Таблица 3.1. Экспериментальные данные по степени образования $CaZrO_3$ (α, доли), полученные при нагревании смеси z-1 ($CaCO_3$+ZrO_2) при 1000°, 1100°, 1200° и 1300°С ($\tau_{из}$ - время изотермической выдержки)

$\tau_{из}$, мин	α			
	1000°С	1100°С	1200°С	1300°С
0	0.0156	0.0380	0.1389	0.2983
30	0.0570	0.1630	0.3140	0.4800
60	0.0800	0.2060	0.4070	0.5700
120	0.0900	0.2900	0.4584	0.5890
180	0.1368	0.3180	0.4594	0.6320
240	0.1590	0.3452	0.5138	0.6400
300	0.1650	0.3571	0.5025	0.6920

Поскольку экспериментальные данные получены для четырех температур, в качестве критериев применимости моделей мы использовали как коэффициент корреляции $R_к$ для константы скорости для каждой температуры, так и точность соответствия температурной зависимости рассчитанных констант скорости прямой линии в координатах Аррениуса, т.е. коэффициент корреляции $R_к$ для энергии активации E_a [127]. Наилучшее согласование расчета и эксперимента получено для диффузионных моделей Яндера и Журавлева-Лесохина-Темпельмана, причем для 1000 и 1100°С они хорошо соответствует всем полученным экспериментальным данным, а при 1200 и 1300°С – только начальным участкам кривых: 0-120 и 0-60 мин соответственно. Приведенные в табл. 3.1 и 3.2 кинетические параметры рассчитаны для указанного набора экспериментальных данных.

Параметры моделей, представленные в табл. 3.2, получены линеаризацией данных в координатах $F(\alpha)$ - τ или $F(\alpha)$ - $ln\,\tau$ (для модели Аврами-Ерофеева). Расчет констант скоростей проводился по схеме, изложенной в параграфе 2.2.3.1, с использованием итерационного определения $\Delta\tau_{эф}$. Модель Аврами-Ерофеева непригодна для данной реакции, поскольку по результатам вычислений параметр n, который по физическому смыслу должен быть целым числом, принимает значения от 0.42 до 0.62.

Таблица 3.2. Кинетические параметры образования $CaZrO_3$, вычисленные с применением различных моделей с использованием линеаризации данных $F(\alpha)$ - τ или $F(\alpha)$ - $ln\tau$ (для модели Аврами-Ерофеева).

модель	t, °C	$R_к$ для k	E_a, кДж/моль	$R_к$ для E_a
ПР	1000 1100 1200 1300	0.9870 0.9739 0.9625 0.9805	217±5	-0.9995
СС	1000 1100 1200 1300	0.9658 0.9232 0.9168 0.9329	161±11	-0.9953
А-Е	1000 1100 1200 1300	0.9932 0.9813 0.9813 0.9999	172±15	-0.9930
Ян	1000 1100 1200 1300	0.9864 0.9814 0.9747 0.9936	239±4	-0.9997
Ж-Л-Т	1000 1100 1200 1300	0.9856 0.9873 0.9843 0.9991	264±3	-0.9998
Г-Б	1000 1100 1200 1300	0.9867 0.9790 0.9709 0.9900	231±5	-0.9996

Метод линеаризации данных в координатах $F(\alpha)$ - τ, основанный на линейном методе наименьших квадратов (мнк), часто применяется для расчета констант скоростей реакций и является удобным для сравнения адекватности различных кинетических уравнений, в том числе таких, для которых степень превращения не может быть представлена в аналитическом виде как функция времени $\alpha=f(k,\tau)$. Вместе с тем, этот метод основан на минимизации суммы квадратов отклонений $\Sigma(F(\alpha^{эксп})-F(\alpha^{расч}))^2$ и не является наилучшим с точки зрения минимиза-

ции отклонения экспериментальных и расчетных значений α. Если α можно представить как функцию τ в аналитическом виде, как, например, для моделей Яндера и Журавлева-Лесохина-Темпельмана

$$\alpha = 1 - (1 - \sqrt{k_{Ян}\tau})^3 \quad (3.9)$$

$$\alpha = 1 - \frac{1}{(\sqrt{k_{ЖЛТ}\tau} + 1)^3}, \quad (3.10)$$

то предпочтительнее рассчитывать константы скорости минимизацацией суммы $\Sigma(\alpha^{эксп}-\alpha^{расч})^2$ на основе нелинейного мнк [128]. В частности, среднеквадратические отклонения значений α, рассчитанных по модели Яндера, от экспериментальных с использованием метода линеаризации и нелинейного мнк для 1000, 1100, 1200 и 1300°С в первом случае больше, чем во втором на 6, 24, 36 и 26% соответственно.

В табл. 3.3 приведены кинетические параметры, рассчитанные для моделей Яндера и Журавлева-Лесохина-Темпельмана на основе минимизации суммы $\Sigma(\alpha^{эксп}-\alpha^{расч})^2$ с использованием нелинейного мнк по описанной в параграфе 2.2.3.1 итерационной схеме. Погрешности в табл. 3.2 и 3.3 являются среднеквадратическими отклонениями.

Таблица 3.3. Кинетические параметры образования $CaZrO_3$, рассчитанные по моделям Яндера и Журавлева-Лесохина-Темпельмана минимизацацией суммы $\Sigma(\alpha^{эксп}-\alpha^{расч})^2$ с использованием нелинейного мнк.

модель	t, °С	k, мин$^{-1}$	$R_к$ для k	$\Delta\tau_{эф}$, мин	E_a, кДж/моль	$R_к$ для E_a
Ян	1000	$(1.1\pm0.1)\cdot10^{-5}$	0.9910	4.33	251±8	-0.9990
	1100	$(7.4\pm0.5)\cdot10^{-5}$	0.9903	5.34		
	1200	$(3.3\pm0.3)\cdot10^{-4}$	0.9918	6.95		
	1300	$(1.0\pm0.1)\cdot10^{-3}$	0.9876	7.21		
Ж-Л-Т	1000	$(1.2\pm0.1)\cdot10^{-5}$	0.9899	4.21	273±7	-0.9993
	1100	$(9.6\pm0.5)\cdot10^{-5}$	0.9938	5.16		
	1200	$(4.6\pm0.3)\cdot10^{-4}$	0.9964	6.70		
	1300	$(1.7\pm0.1)\cdot10^{-3}$	0.9966	6.92		

На рис. 3.6 приведены экспериментальные степени превращения α в обобщенных координатах $\tau_{эф}/\tau_{эф(1/3)}$, где $\tau_{эф(1/3)}$ – время, при котором степень превращения α=1/3. В этом случае данные для различных температур могут быть представлены в виде одной кривой, вид которой типичен для лимитирующей стадии твердофазной реакции (диффузия через продукт реакции, химическое превращение на границе раздела фаз, зародышеобразование новой фазы) [6].

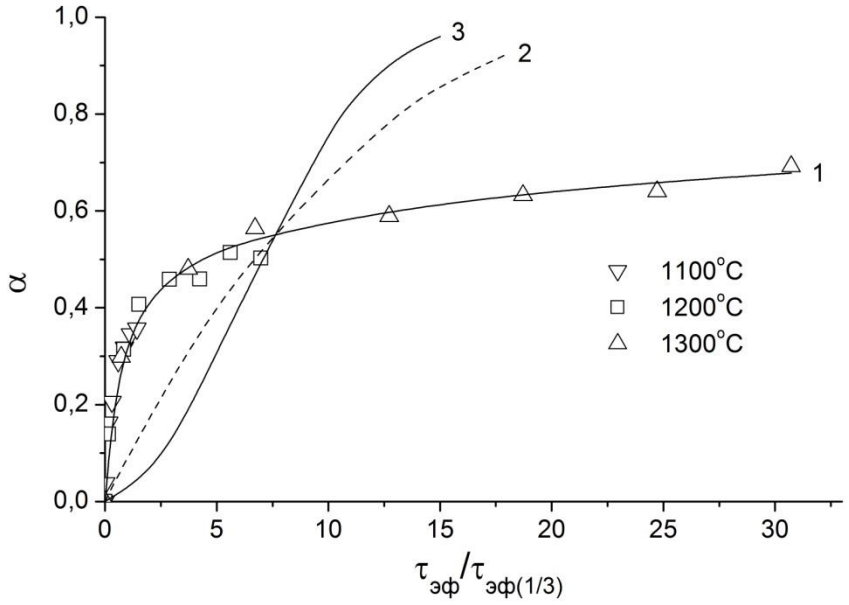


Рис. 3.6. Экспериментальная степень превращения (α) в обобщенных координатах и кинетические кривые, характеризующие: 1 – диффузию через продукт реакции; 2 – химическое превращение на границе раздела фаз; 3 – зародышеобразование новой фазы.

Представленные на рис. 3.6 данные подтверждают, что процесс образования $CaZrO_3$ при нагревании смеси диоксида циркония и карбоната кальция является диффузионно контролируемым.

3.1.2 Синтез цирконата кальция с применением механоактивации

В данном разделе с использованием данных, полученных по взаимодействию компонентов в системе $CaCO_3$-ZrO_2 без применения МА (раздел 3.1.1), на основе макрокинетической модели [62] приведены результаты изучения кинетики синтеза $CaZrO_3$ с использованием предварительной механической обработки реагентов в планетарной мельнице. Для приготовления исходных смесей, содержащих ZrO_2 и $CaCO_3$ с мольным отношением 1:1, использовали образец диоксида циркония с удельной поверхностью 9.8$\pm$0.5 м^2/г. Ряд экспериментов был проведен также с применением образца ZrO_2, имеющего удельную поверхность 0.79$\pm$0.05 м^2/г.

В предварительных экспериментах было установлено, что совместная МА $CaCO_3$ и ZrO_2 с точки зрения степени образования $CaZrO_3$ при дальнейшем прокаливании в 3-4 раза более эффективна, чем раздельная МА при тех же энергозатратах с последующим смешением реагентов. Известно, что результаты МА при прочих равных условиях могут зависеть от размера (массы) шаров в мельнице [21]. Согласно полученным данным размер шаров (4 или 8 мм) практически не влиял на характеристики смеси после МА (удельную поверхность, степень аморфизации) и на степень образования цирконата кальция при последующем прокаливании. В дальнейших экспериментах проводили совместную МА карбоната кальция и диоксида циркония при использовании шаров диаметром 8 мм.

Из приведенных в табл. 3.4 данных по удельной поверхности смеси ($CaCO_3$+ZrO_2) в зависимости от продолжительности МА следует, что диспергирование протекает в течение первых 2 мин механической обработки, затем вследствие преобладания процессов агрегации удельная поверхность смеси снижается. Насыпная плотность смесей ($CaCO_3$+ZrO_2) с ростом времени механической обработки монотонно падает.

В табл. 3.4 представлены также значения $S_{уд}$ диоксида циркония в механоактивированной смеси и исходного ZrO_2, свидетельствующие о непрерывном уменьшении размеров частиц этого компонента в ходе МА. В разделе 3.1.1 было

показано, что образец ZrO_2 с $S_{уд}(ZrO_2)$=9.8 м^2/г представлен агрегатами частиц, устойчивых к ультразвуковому воздействию. При интенсивной механической обработке смеси ($CaCO_3$+ZrO_2) в планетарной мельнице происходит не только разрушение агрегатов, но и измельчение первичных частиц.

Таблица 3.4. Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$), насыпной плотности смеси ($CaCO_3$+ZrO_2), удельной поверхности ZrO_2 в смеси, степени превращения диоксида циркония в цирконат кальция (α_{MA}), среднего размера частиц диоксида циркония, вычисленному по удельной поверхности ($D_S(ZrO_2)$) и среднего размера кристаллитов $D_{XRD}(ZrO_2)$ в смесях от продолжительности МА и дозы подведенной механической энергии ($D_{эн}$)

Время МА, мин	0	2	6	10
$D_{эн}$, кДж/г смеси	0	3.6	10.8	18
$S_{уд}$ ($CaCO_3$+ZrO_2), м^2/г	5.4±0.4	6.2±0.5	4.2±0.4	3.9±0.4
$S_{уд}$ (ZrO_2), м^2/г	9.8±0.5	17.4±0.8	25.6±0.9	28.9±0.9
α_{MA}, доли ед.	0	0.0192	0.0235	0.0238
Насыпная плотность смесей ($CaCO_3$+ZrO_2), г/см^3	1.76±0.02	1.75±0.02	1.72±0.02	1.67±0.02
$D_S(ZrO_2)$, нм	-	61±6	41±4	37±4
$D_{XRD}(ZrO_2)$, нм	-	60±6	39±4	33±3

Данные по удельной поверхности, приведенные в табл. 3.4, свидетельствуют о том, что увеличение дисперсности диоксида циркония на фоне уменьшения $S_{уд}$ смеси при МА сопровождается ростом межфазной поверхности за счет «намазывания» более пластичного карбоната Са на частицы ZrO_2 и формированием вторичных агрегатов. Это предположение подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 3.7 приведено ПЭМ-изображение смеси карбоната Са и диоксида Zr после 10 мин МА. Отчетливо видно, что темные

частицы диоксида циркония соединены в агрегаты светло-серым аморфизированным веществом, который является по данным энергодисперсионного анализа карбонатом кальция. При этом обеспечивается доступ карбоната кальция ко всей поверхности частиц диоксида циркония. Рост межфазной поверхности и является, вероятно, причиной существенно большей эффективности совместной МА по сравнению с раздельной с точки зрения выхода цирконата кальция при последующем нагревании.

Микродифрактограмма образца (вставка на рис. 3.7б) характерна для поликристалла, причем преимущественной ориентации не наблюдается. На рис. 3.7б пунктиром выделены монокристаллические наночастицы карбоната кальция, находящиеся в одинаковом брэгговском положении. Они были идентифицированы с помощью сначала прямого и затем обратного Фурье-преобразования изображения с выделением полосы, соответствующей основному рефлексу кальцита (d=0.304 нм).

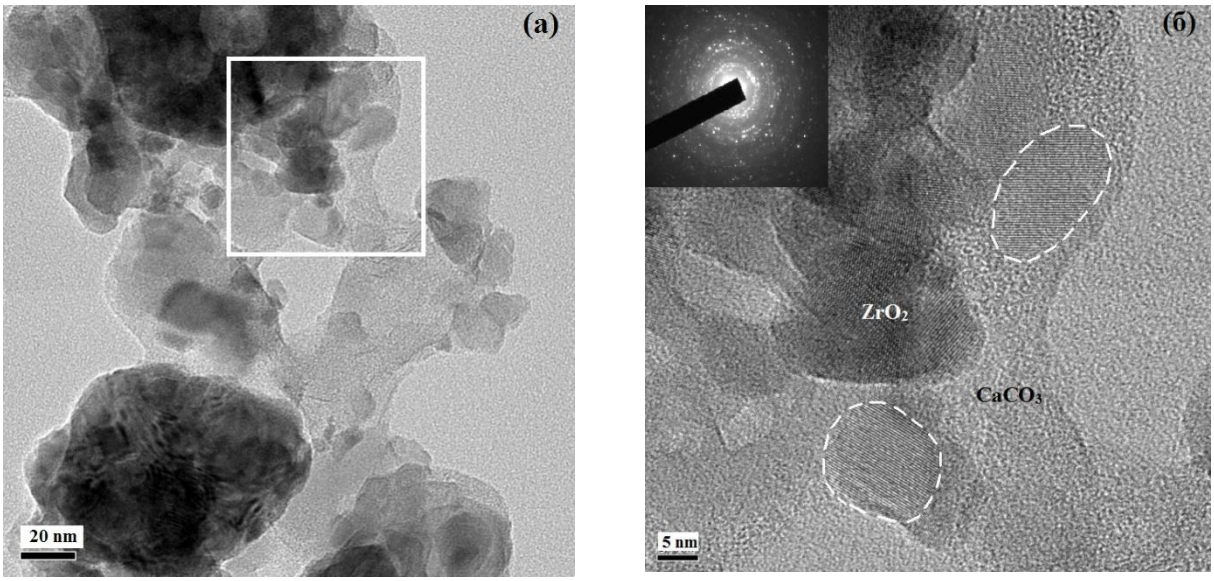


Рис. 3.7. ПЭМ-изображение смеси ($CaCO_3$+ZrO_2) после 10 мин МА. (б) – увеличенное изображение фрагмента в рамке на рисунке (а). В левом верхнем углу на рис. (б) приведена микродифрактограмма всего участка образца. Пунктиром выделены монокристаллические частицы $CaCO_3$.

По интегральной ширине основного рефлекса $CaCO_3$ в рентгенограмме этого образца (рис. 3.8, кривая 2) был определен средний размер микрокристаллитов кальцита с использованием формулы Шеррера. Поскольку в рентгенограмме основной рефлекс кальцита перекрывается с соседними максимумами (рис. 3.8, кривая 2), проводили их разделение с применением функции псевдо-Фойгта. Коррекцию экспериментальной интегральной ширины на аппаратурное уширение проводили вычитанием интегральной ширины основного рефлекса исходного (неактивированного) $CaCO_3$. Согласно оценке средний размер микрокристаллитов $CaCO_3$ в смеси ($CaCO_3$+ZrO_2) после 10 мин МА составил 8 нм, что не противоречит размерам монокристаллических наночастиц карбоната кальция, представленных на рис. 3.7б.

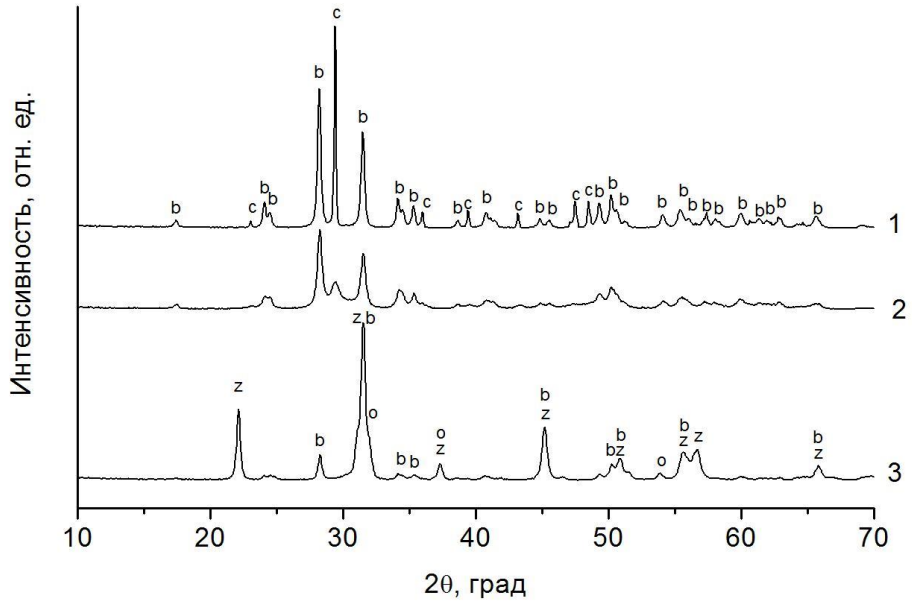


Рис. 3.8. Рентгенограммы образцов: 1 – исходная смесь ($CaCO_3$+ZrO_2), 2 – образец 1 после 10 мин МА, 3 – образец 2 после прокаливания при 900°С в течение 1 ч. Твердые фазы: b –ZrO_2 (бадделеит), c – $CaCO_3$ (кальцит), o – CaO, z – $CaZrO_3$.

В табл. 3.4 приведены также значения дозы подведенной механической энергии для использованного режима работы планетарной мельницы, оцененные

по данным [129,130], и степени превращения диоксида циркония в цирконат кальция (α_{MA}) в ходе МА. Следует отметить, что стандартная энергия Гиббса реакции

$$CaCO_3 + ZrO_2 = CaZrO_3 + CO_2 \quad (3.11)$$

достаточно большая положительная величина $\Delta_r G^{(o)}_{298}$=+96 кДж/моль [126]. С учетом этого факта, а также закономерностей, выявленных при исследовании механохимического взаимодействия карбоната бария с оксидами металлов IV-VI групп периодической системы [121], низкие значения α_{MA} для системы $CaCO_3$-ZrO_2 (табл. 3.3) вполне ожидаемы.

В табл. 3.4 приведены средние размеры кристаллитов диоксида циркония $D_{XRD}(ZrO_2)$, рассчитанные по методу Вильямсона-Холла из уширения дифракционных пиков образцов диоксида циркония, выделенных из механоактивированных смесей обработкой соляной кислотой. Величины микродеформаций для 2-10 мин механоактивации были практически постоянны: $\varepsilon(ZrO_2)$ = 0.33 ± 0.05%. Значения $D_{XRD}(ZrO_2)$ оказались очень близки к средним размерам частиц $D_S(ZrO_2)$, определенным по удельной поверхности согласно формуле:

$$D_S(ZrO_2)=6000/[\rho(ZrO_2)S_{уд}(ZrO_2)],$$

где $\rho(ZrO_2)$=5.68 г/см$^{-3}$ - плотность m-ZrO_2; $S_{уд}(ZrO_2)$ - удельная поверхность ZrO_2 в смеси в м^2/г (табл. 3.4). Это свидетельствует о том, что большинство частиц диоксида циркония - монокристаллы и/или внутренняя поверхность их агломератов доступна для молекул N_2 при измерении площади поверхности по методу БЭТ. Возникновение микронапряжений и уменьшение размером кристаллитов свидетельствует о непрерывном накоплении избыточной энергии в ходе механической обработки смеси реагентов в планетарной мельнице.

Согласно литературным данным [131-137] моноклинный (m) ZrO_2 при механической обработке может переходить в высокотемпературные тетрагональную (t) или кубическую (c) модификацию. Причина этих превращений обсуждается в работах [134-136]. С одной стороны, эти фазовые переходы могут происходить вследствие неравновесного импульсного характера энергонапряженной механи-

ческой обработки в планетарной мельнице, сопровождаемой появлением «горячих пятен» - локальных областей с высокими температурами и давлениями. В этих пятнах на очень короткое время (~10^{-9} с [50,51]) могут реализовываться условия, термодинамически благоприятные для указанных переходов. Другая точка зрения связана с ростом вклада поверхностной энергии при уменьшении размера кристаллитов. В наноразмерной области t-ZrO_2 становится более устойчивым по сравнению с m-ZrO_2, поскольку тетрагональная модификация имеет меньшее значение удельной поверхностной энергии, чем моноклинная. Критический размер, при котором при комнатной температуре частицы t-ZrO_2 становятся устойчивыми, находится в диапазоне 10-40 нм [138-141]. Если механическая обработка проводится с использованием стальных барабанов и шаров, то кроме уменьшения размера кристаллитов диоксида циркония необходимо принять во внимание еще один процесс. В этом случае происходит окисление до FeO тонкодисперсных частиц железа, образующихся в результате самоистирания материала мельницы. Оксид двухвалентного железа может механохимически внедряться в кристаллическую решетку диоксида циркония, стабилизируя фазу t/c-ZrO_2, и, соответственно, понижая предельный размер кристаллитов, ниже которого стабильны тетрагональная и кубическая модификации ZrO_2 [136].

Средний размер кристаллитов ZrO_2 после 6 и 10 мин механоактивации (табл. 3.4) находится в диапазоне, который по литературным данным [138-141] соответствует фазовому переходу моноклинного ZrO_2 в тетрагональную или кубическую модификацию. При механоактивации индивидуального диоксида циркония в стальной планетарной мельнице такой переход действительно наблюдается [136-138]. Между тем, по данным РФА в ходе механоактивации превращения m-ZrO_2 в более симметричную форму в наших экспериментах не происходит. Вероятно, более симметричные модификации ZrO_2 не образуются при совместной механоактивации m-ZrO_2 с $CaCO_3$ по следующим причинам: 1) интенсивность механического воздействия на ZrO_2, находящийся в смеси с карбонатом кальция ниже, чем на чистый ZrO_2; 2) количество железа, механохимически внедренного в

кристаллическую решетку ZrO_2, было слишком мало (менее чем 0.01 % мас.), чтобы внести свой вклад в стабилизацию более симметричной модификации ZrO_2.

Прежде чем перейти к рассмотрению основных данных по синтезу цирконата кальция на стадии нагревания механоактивированных смесей, представляет интерес проанализировать на основе энергетического подхода [25,61] с использованием данных табл. 3.4 особенности начального образования $CaZrO_3$ с малым выходом в ходе обработки реагентов в мельнице.

Как отмечено в главе 1, согласно [25,61] возможность механохимического синтеза при обработке реагентов в мельнице обусловлена действием тепловых (химические реакции, диффузия) и нетепловых (диспергирование, пластическая деформация, деформационное перемешивание) процессов. Определить, какой из этих двух видов процессов является доминирующим, можно на основе экспериментальных данных по затратам энергии, площади контакта реагентов и степени протекания реакции. Расчет величины n_m (среднее число монослоев подвижного компонента, прошедших через единицу площади контакта за счет поглощения дозы $D_{эн}$) по формуле (1.13) с использованием данных табл. 3.4 и значения N_s~10^{-5} моль/м^2 [61] показал, что она находится в интервале $(4\div5)\cdot10^{-2}$. Значения n_m<<1 свидетельствуют о протекании реакции только на поверхности ZrO_2 за счет деформационного перемешивания. Данные табл. 3.4 позволяют оценить также работу образования поверхности диоксида циркония, которая при увеличении продолжительности МА от 2 до 10 мин возрастает от 0.5 до 0.9 кДж/м^2.

Перейдем к рассмотрению процессов, протекающих на стадии нагревания механоактивированных смесей. Согласно данным термического анализа предварительная обработка смеси ($CaCO_3$+ZrO_2) в мельнице в течение 10 мин не оказывает существенного влияния на характер кривых ДТА, ТГ и ДТГ (рис. 3.1.). Эндопики на кривых ДТА в области 120-130°C соответствуют удалению адсорбированной влаги (рис. 3.1а). Для механоактивированной смеси температура максимума эндоэффекта удаления CO_2 на кривой ДТА совпадает с температурой максимального значения скорости убыли массы и примерно на 10°C ниже, чем ана-

логичная величина для смеси, не подвергнутой МА. Это обусловлено аморфизацией карбоната кальция и накоплением им избыточной энергии в ходе обработки в мельнице.

Удаление CO_2 в случае механоактивированной смеси начинается при заметно меньшей температуре по сравнению с исходной и протекает в 2 этапа (рис. 3.1б). Начальный относительно пологий участок удаления CO_2 для МА-смеси в интервале 300-750°C, по-видимому, отвечает разложению тонкодисперсных аморфизированных частиц $CaCO_3$. На втором этапе разлагаются более крупные частицы карбоната кальция. На двухступенчатое разложение указывает также точка перегиба на кривой ДТГ (показана стрелкой на рис.3.1в).

По данным ТГ уменьшение массы механоактивированных смесей за счет термолиза $CaCO_3$ заканчивается в интервале 850-880°C (рис. 3.1б), что согласуется отсутствием с рефлексов кальцита в рентгенограммах образцов после прокаливания при 900°C (рис. 3.8, кривая 3). В целом, данные РФА (рис. 3.8, кривая 3) позволяют сделать вывод о том, что, как и в системе без применения МА, синтез цирконата Са при нагревании механоактивированной смеси протекает в два этапа: сначала происходит разложение $CaCO_3$, а затем CaO реагирует с ZrO_2 с образованием $CaZrO_3$.

В кинетическом анализе были использованы экспериментальные данные по степени образования $CaZrO_3$ при 800, 850 и 900°C за вычетом поправок, обусловленных образованием $CaZrO_3$ при МА (см. табл. 3.4). Эти данные приведены в табл. 3.5 (в зависимости от времени изотермической выдержки $\tau_{из}$) и на рис. 3.9-3.11 как функция эффективной продолжительности изотермической выдержки $\tau_{эф}$.

Таблица 3.5. Экспериментальные данные по степени образования $CaZrO_3$ (α, доли), полученные при нагревании механоактивированных смесей ($CaCO_3$+ZrO_2) при 800°, 850° и 900°С за вычетом поправок, обусловленных образованием $CaZrO_3$ при МА ($\tau_{из}$ - время изотермической выдержки)

Время МА, мин	$\tau_{из}$, мин	α		
		800°С	850°С	900°С
2	0	0.0193	0.0641	0.2062
	30	0.1058	0.2059	0.3793
	60	0.1615	0.2512	0.455
	120	0.2338	0.3618	0.568
	180	0.2720	0.4108	0.639
	240	0.2873	0.4718	0.6611
	300	0.3328	0.4998	0.7119
6	0	0.0245	0.0908	0.2474
	30	0.1955	0.3461	0.5074
	60	0.2655	0.3962	0.5829
	120	0.3265	0.4498	0.6785
	180	0.3355	0.4765	0.7335
	240	0.3755	0.5265	0.7485
	300	0.4175	0.5911	0.7945
10	0	0.017	0.0906	0.2338
	30	0.2272	0.3612	0.5484
	60	0.3032	0.4601	0.6252
	120	0.3466	0.5149	0.7162
	180	0.4006	0.5462	0.7572
	240	0.4183	0.6035	0.8182
	300	0.4502	0.6542	0.8962

Согласно макрокинетической модели [62] скорость образования продукта из смеси двух реагентов выражается уравнением (1.14), а энергия активации реакции – соотношением (1.15). В ходе МА избыточная энергия запасается как $CaCO_3$, так и ZrO_2. Как отмечено выше, образование цирконата кальция начинается после

полного разложения кальцита до CaO. Предполагается, что в согласии с данными термического анализа избыточная энергия, запасенная карбонатом Ca, расходуется на понижение температуры (и энергозатрат) его разложения.

Поэтому реакционной смесью является ($CaO+ZrO_2$), причем вся ее избыточная энергия запасена диоксидом циркония и выражается соотношением, вытекающим из уравнения (1.16):

$$\varphi_e = a_e c_z \varphi(ZrO_2), \qquad (3.12)$$

где a_e – коэффициент; c_z=0.6872 – массовая доля ZrO_2 в стехиометрической смеси с CaO; $\varphi(ZrO_2)$ - избыточная энергия, запасенная ZrO_2. Значение a_e принято равным 1.

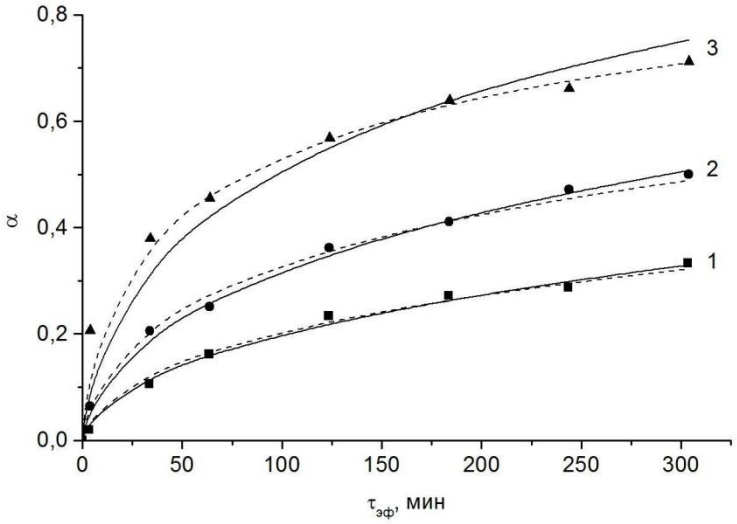


Рис. 3.9. Степень образования $CaZrO_3$ (α) как функция эффективной продолжительности изотермической выдержки ($\tau_{эф}$) смеси ($CaCO_3+ZrO_2$) при температурах: 1 - 800°C, 2 - 850°C, 3 - 900°C. Исходная удельная поверхность ZrO_2 равна 9.8 м^2/г. Значки – эксперимент, сплошные линии - расчет с использованием уравнения Яндера, пунктир - расчет с использованием уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана. Продолжительность предварительной МА - 2 мин.

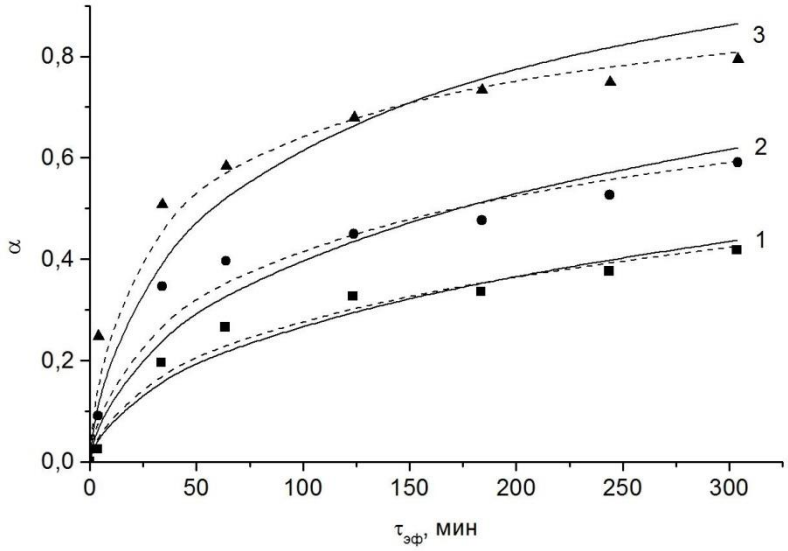


Рис. 3.10. Обозначения соответствуют подписи к рис. 3.9. Продолжительность предварительной МА - 6 мин.

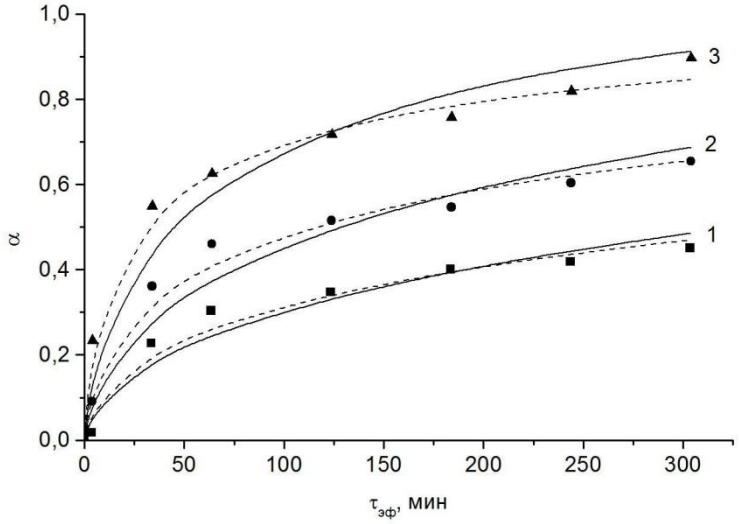


Рис. 3.11. Обозначения соответствуют подписи к рис. 3.9. Продолжительность предварительной МА - 10 мин.

Это означает, что отжиг дефектов в диоксиде циркония в ходе нагревания происходит незначительно, и продукт ($CaZrO_3$) не наследует структурных несовершенств и связанной с ними избыточной энергии ZrO_2. Другими словами, вся

энергия, «накаченная» в диоксид циркония, расходуется на ускорение химического превращения. Предположение о незначительности релаксации структурных дефектов ZrO_2 при нагревании согласуется с определением относительного уширения пиков в рентгенограммах диоксида циркония. С этой целью были сняты рентгенограммы образцов ZrO_2 (не приведены), полученных после солянокислотной обработки прокаленных МА-смесей в ходе их анализа. Полученные данные говорят о том, что при нагревании в интервале 800-900°С в течение 5 ч интегральная ширина основного дифракционного максимума ZrO_2 уменьшалась не более чем на 10%.

Для оценки динамики безразмерной функции *F(S)*, характеризующей удельную поверхность (средний размер частиц) ZrO_2 в реакционной смеси (см. уравнение (1.14)), были измерены $S_{уд}$ тех же образцов диоксида циркония, для которых определялось уширение пиков в рентгенограммах. Согласно полученным данным $S_{уд}(ZrO_2)$ при нагревании несколько уменьшалась сравнению исходными значениями этой величины в МА-смесях, приведенными в табл. 3.4. На первый взгляд, этот результат противоречит представлениям о том, что по ходу реакции средний размер частиц ZrO_2 должен уменьшаться, а величина $S_{уд}(ZrO_2)$ должна соответственно расти. Вместе с тем, с учетом полидисперсности состава при нагреве МА-смеси может происходить и снижение $S_{уд}(ZrO_2)$ вследствие повышенной реакционной способности малых частиц диоксида циркония и, следовательно, ускоренного их исчезновения. Не исключено, что дополнительным фактором является вызванная нагреванием агрегация (слияние) частиц ZrO_2.

Принято допущение, что после 2, 6 и 10 мин МА при нагревании смесей $S_{уд}(ZrO_2)$ в них не изменялась и составляла 16.4$\pm$0.5, 20.3$\pm$0.7, и 24.6$\pm$0.9 м^2/г соответственно. Эти значения получены усреднением измеренных $S_{уд}(ZrO_2)$ для указанных образцов. Таким образом, для каждого времени МА *F(S)* входит в уравнение (1.14) как коэффициент. Для диффузионных моделей твердофазных реакций без применения МА $F(S) \sim 1/r^2 \sim (S_{уд})^2$ где r и $S_{уд}$ – средний радиус частиц и удельная поверхность покрываемого реагента [7]. Для механоактивированных смесей

F(S) обратно пропорциональна линейному размеру образующихся микрокомпозитов в первой степени [62,64]. Примем, что $F(S)=(uS_{уд}(ZrO_2))^q$, где q – параметр, u – нормирующий множитель, равный 1 г/м^2.

Поскольку энтальпия реакции $CaO+ZrO_2=CaZrO_3$ в исследованном температурном интервале относительно невелика (-31 кДж/моль [126]), и процесс растянут во времени, температурным фактором ускорения синтеза цирконата кальция можно пренебречь.

С учетом (1.15) и принятого допущения для *F(S)* уравнение (1.14) принимает вид

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A(uS_{уд}(ZrO_2))^q f(\alpha)\exp(-\frac{E_o}{RT})\exp(\frac{\varphi_e}{RT}) = k_S(T) f(\alpha), \qquad (3.13)$$

где $k_S(T)$ – константа скорости, зависящая от межфазной реакционной поверхности. Уравнение (3.13) может быть также представлено в виде

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_S^o(T) f(\alpha)\exp(\frac{\varphi_e}{RT}) \quad , \qquad (3.14)$$

где $k_S^o(T)$ – константа скорости реакции при отсутствии структурных дефектов (φ_e=0), т.е. в том случае, когда смесь исходных реагентов не подвергалась МА и имела такую же межфазную поверхность, как и после МА. Константы скорости $k_S(T)$ и $k_S^o(T)$ связаны соотношением

$$k_S(T) = k_S^o(T)\exp(\frac{\varphi_e}{RT}). \qquad (3.15)$$

Кинетический анализ степени образования цирконата кальция в системе $CaCO_3$-ZrO_2 без применения МА показал (раздел 3.1.1), что наилучшим образом данные эксперимента описываются диффузионными уравнениями Яндера и Журавлева-Лесохина-Темпельмана. Эти уравнения вполне адекватно описывают экспериментальные данные и для системы с применением МА компонентов. В табл. 3.6 и 3.7 приведены значения $k_S(T)$, вычисленные на основе данных табл. 3.5 с использованием уравнений Яндера и Журавлева-Лесохина-Темпельмана соответственно. Погрешности в табл. 3.6 и 3.7 соответствуют среднеквадратическим

отклонениям. На рис. 3.12 приведены значения $k_S(T)$, вычисленные с использованием уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана.

Таблица 3.6. Кинетические параметры образования $CaZrO_3$ с применением предварительной МА, рассчитанные с использованием уравнения Яндера

Время МА, мин	t, °C	k_S, мин$^{-1}$	$R_к$ для k	$\Delta\tau_{эф}$, мин	E_a, кДж/моль	ln$A$	$R_к$ для E_a
2	800	$(5.1\pm0.2)\cdot10^{-5}$	0.9954	3.54	228±12	15.7±1.3	-0.9987
	850	$(1.5\pm0.1)\cdot10^{-4}$	0.9990	3.77			
	900	$(4.6\pm0.4)\cdot10^{-4}$	0.9835	3.91			
6	800	$(10.0\pm0.9)\cdot10^{-5}$	0.9823	3.59	215±20	14.8±2.1	-0.9957
	850	$(2.5\pm0.3)\cdot10^{-4}$	0.9711	3.86			
	900	$(7.8\pm1.0)\cdot10^{-4}$	0.9718	4.01			
10	800	$(1.3\pm0.1)\cdot10^{-4}$	0.9791	3.59	215±12	15.1±1.3	-0.9985
	850	$(3.4\pm0.3)\cdot10^{-4}$	0.9805	3.86			
	900	$(1.0\pm0.1)\cdot10^{-3}$	0.9854	4.01			

Таблица 3.7. Кинетические параметры образования $CaZrO_3$ с применением предварительной МА, рассчитанные с использованием уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана

Время МА, мин	t, °C	k_S, мин$^{-1}$	$R_к$ для k	$\Delta\tau_{эф}$, мин	E_a, кДж/моль	ln$A$	$R_к$ для E_a
2	800	$(6.3\pm0.4)\cdot10^{-5}$	0.9939	3.42	273±21	20.8±2.3	-0.9970
	850	$(2.1\pm0.1)\cdot10^{-4}$	0.9972	3.49			
	900	$(8.6\pm0.5)\cdot10^{-4}$	0.9964	3.60			
6	800	$(1.4\pm0.1)\cdot10^{-4}$	0.9885	3.42	269±31	21.2±3.3	-0.9936
	850	$(4.0\pm0.4)\cdot10^{-4}$	0.9864	3.51			
	900	$(1.8\pm0.1)\cdot10^{-3}$	0.9966	3.63			
10	800	$(1.8\pm0.2)\cdot10^{-4}$	0.9864	3.42	272±20	21.8±2.1	-0.9974
	850	$(6.0\pm0.5)\cdot10^{-4}$	0.9929	3.49			
	900	$(2.5\pm0.2)\cdot10^{-3}$	0.9970	3.60			

Расчет $k_S(T)$ проводился, как и для системы без МА, минимизацией суммы квадратов отклонений экспериментальных значений α от вычисленных по уравнениям (3.9) и (3.10) с использованием нелинейного метода наименьших квадратов. Расчетные значения α представлены на рис. 3.9-3.11.

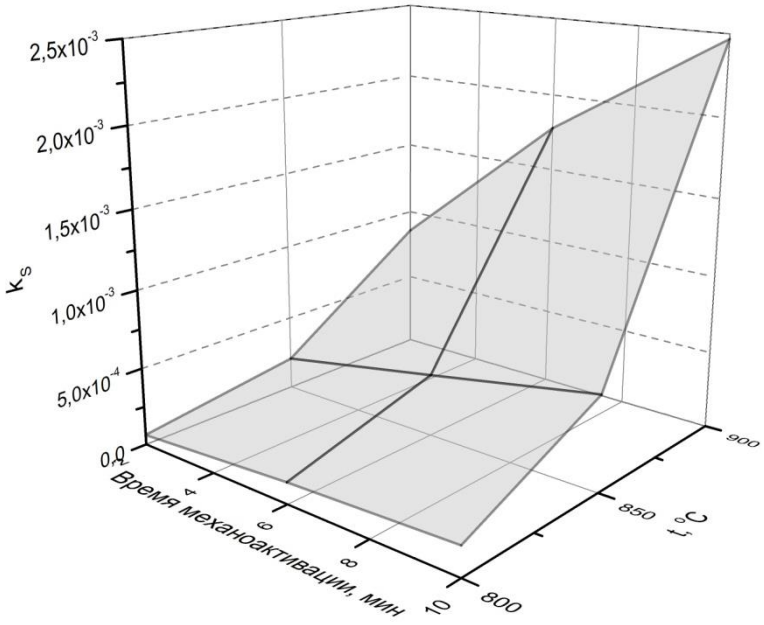


Рис. 3.12. Зависимость константы скорости реакции образования $CaZrO_3$ (k_S), рассчитанной с использованием уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана, от времени механоактивации и температуры прокаливания.

Для сравнительной оценки вкладов избыточной энергии и приращения межфазной поверхности в ускорение реакции можно использовать отношение k_S/k_S^o, где k_S^o константа скорости реакции, когда смесь исходных реагентов не подвергалась МА и имела такую же межфазную поверхность, как и после МА. Экстраполяцией данных по константам в координатах Аррениуса для системы без МА (раздел 3.1.1) можно определить значения $k_{S1}^o(T)$ для 800, 850 и 900°С. Индекс *S1* в константе скорости указывает здесь на отличие в величине $S_{уд}(ZrO_2)$ в исходных (неактивированных) смесях от таковой в механоактивированных смесях. Для механоактивированных смесей отношение k_S/k_S^o согласно уравнению (3.13) определяется по формуле

$$k_S / k_S^{\,o} = \frac{k_S(T)}{k_{S1}^o(T)} \times \frac{(uS_{1уд}(ZrO_2))^{q1}}{(uS_{уд}(ZrO_2))^q}, \qquad (3.16)$$

где $S_{1уд}(ZrO_2)$=0.79 м^2/г (раздел 3.1.1), значения $S_{уд}(ZrO_2)$ равны 16.4, 20.3, и 24.6 м^2/г для 2, 6 и 10 мин МА соответственно, q=1 и $q1$=2 согласно изложенным выше соображениям. На рис. 3.13 приведена зависимость отношения k_S/k_S^o (кон-

станты рассчитаны по уравнению Журавлева-Лесохина-Темпельмана) для температуры прокаливания 900°С от времени механоактивации. На фоне роста $S_{уд}(ZrO_2)$ в реакционных смесях (табл. 3.4) увеличение отношения k_S/k_S^o свидетельствует о возрастании доли энергии, запасенной в виде дефектов.

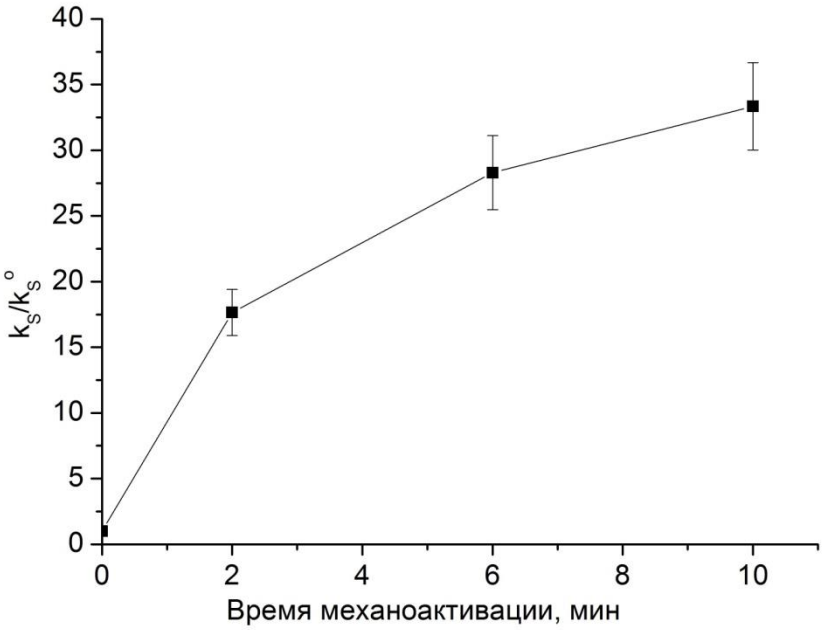


Рис. 3.13. Зависимость отношения k_S/k_S^o, рассчитанного по уравнению Журавлева-Лесохина-Темпельмана, для реакции образования $CaZrO_3$ от времени механоактивации (температуры прокаливания 900°С).

В табл. 3.6 и 3.7 приведены также энергии активации E_a, полученные линеаризацией значений $k_S(T)$ в координатах Аррениуса, и соответствующие коэффициенты корреляции $R_к$, которые, наряду со значениями $R_к$ для $k_S(T)$, можно рассматривать как критерии применимости кинетических уравнений [127]. Из представленных в табл. 3.6 и 3.7 результатов следует, что уравнение Журавлева-Лесохина-Темпельмана лучше описывает степени превращения в ходе изотермического нагрева МА-смесей. Соответствие же температурной зависимости рассчитанных констант скорости прямой линии в координатах Аррениуса более точно соблюдается при использовании уравнения Яндера. Для обоих уравнений в пределах погрешности определения не наблюдается ожидаемого монотонного

снижения E_a с увеличением времени МА (см. уравнение (1.15)), а в случае использования уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана энергия активации практически постоянна (табл. 3.7). В этой связи надо отметить, что каждое из значений E_a в табл. 3.6 и 3.7 рассчитано на основе констант скоростей $k_S(T)$, «привязанных» к различным межфазным поверхностям. Более чувствительной характеристикой, отражающей энергетические изменения реагентов в ходе МА, является избыточная энергия φ_e, которую можно вычислить по значениям k_S/k_S^o в соответствии с уравнениями (3.15) и (3.16).

Рассчитанные таким образом значения φ_e, представлены в табл. 3.8, из которой следует, что накопленные энергии монотонно растут с увеличением длительности МА интервалах 23-27 и 28-34 кДж/моль при использовании уравнений Яндера и Журавлева-Лесохина-Темпельмана соответственно. На рис. 3.14 представлены зависимости от времени МА энергии активации $E_a = E_a^o - \varphi_e$, где E_a^o=273±7 кДж/моль – энергия активации реакции, определенная из данных для системы без применения механоактивации (табл. 3.3).

Таблица 3.8. Рассчитанные значения накопленной при МА энергии φ_e и энергии Гиббса аморфизации диоксида циркония $\Delta G_{am\text{-}cr}(ZrO_2)$. ($D_{am}$ – степень аморфизации ZrO_2 при МА)

модель	Время МА, мин	φ_e, кДж/моль	D_{am}	$\Delta G_{am\text{-}cr}(ZrO_2)$, кДж/моль
Ян	2	23±1	0.44±0.01	76±3
	6	26±1	0.49±0.01	78±3
	10	27±1	0.51±0.01	78±2
ЖЛТ	2	28±1	0.44±0.01	93±4
	6	33±1	0.49±0.01	97±4
	10	34±1	0.51±0.01	98±3

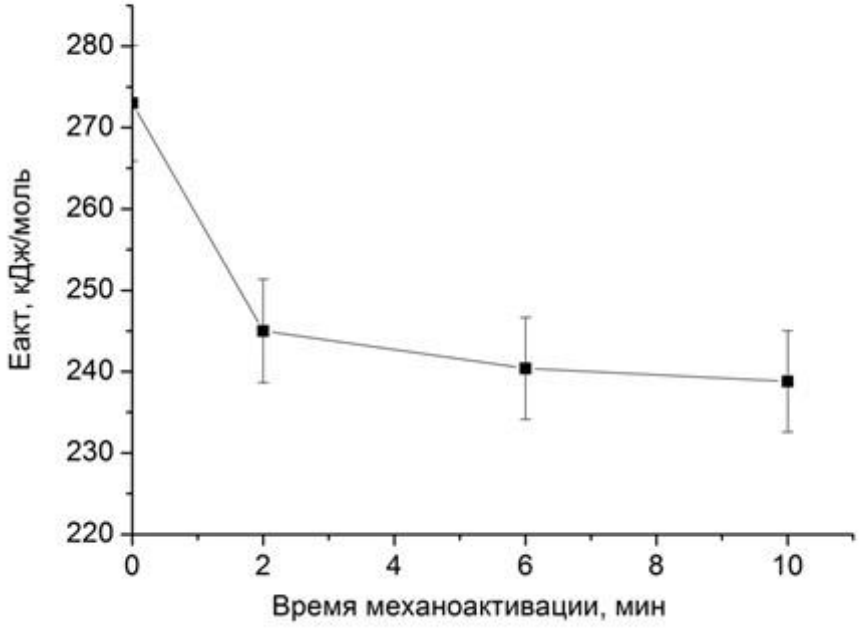


Рис. 3.14. Зависимость энергии активации реакции образования $CaZrO_3$ от времени механоактивации (расчет с использованием уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана).

Из уравнений (3.13-3.15) вытекает, что расчет степени протекания реакции синтеза с применением предварительной МА может быть проведен с использованием 4 параметров: избыточной энергии φ_e, межфазной поверхности механоактивированной смеси, а также константы скорости $k_S^o(T)$ и соответствующей ей межфазной поверхности, определенных для системы без применения МА. Для оценки избыточной энергии, накопленной диоксидом циркония в ходе МА, использовали соотношение [142]:

$$\varphi(ZrO_2)= D_{am}(ZrO_2)\, \Delta G_{am\text{-}cr}(ZrO_2), \qquad (3.17)$$

где $\Delta G_{am\text{-}cr}(ZrO_2)$ – изменение энергии Гиббса при переходе кристаллического ZrO_2 в полностью аморфное состояние, $D_{am}(ZrO_2)$ – степень аморфизации ZrO_2 при МА. В литературе приведена стандартная энтальпия аморфизации моноклинного диоксида циркония, полученная методом калориметрии растворения

$\Delta H_{am\text{-}cr}(ZrO_2)_{298}$=58.6±3.3 кДж/моль [143]. Изменение энтропии может быть оценено согласно [142] следующим образом:

$$\Delta S_{am\text{-}cr}(ZrO_2)_{29} \approx \Delta H_m(ZrO_2)/T_m, \quad (3.18)$$

где $\Delta H_m(ZrO_2)$=87 кДж/моль – теплота и T_m=2983 К – температура плавления диоксида циркония соответственно [144]. Отсюда находим $\Delta G_{am\text{-}cr}(ZrO_2)_{298}$≈50 кДж/моль. С использованием уравнений (3.12) и (3.17) эту же величину можно рассчитать по значениям φ_e (табл. 3.8) и степени аморфизации ZrO_2, которую определяли по формуле [145]:

$$D_{am} = 1 - (\frac{U_o}{I_o}\frac{I}{U}), \quad (3.19)$$

где I и I_o – интегральные интенсивности основного пика рентгеновской дифракции для механоактивированного и эталонного ZrO_2; U и U_o – соответствующие базовые линии. Для каждого времени МА значения I определялись усреднением этой величины для указанных выше образцов ZrO_2, полученных после солянокислотной обработки прокаленных МА-смесей. В качестве эталонного ZrO_2 использовали исходный диоксид циркония, прокаленный при 1300°С в течение 12 ч. Поскольку для механоактивированного ZrO_2 вследствие уширения происходило перекрывание соседних рефлексов, для их разделения использовали аппроксимирующую псевдо-функцию Фойгта, которая является суперпозицией функций Лоренца и Гаусса. В табл. 3.8 для каждого времени МА приведены средние степени аморфизации $D_{am}(ZrO_2)$, а также вычисленные с их использованием значения $\Delta G_{am\text{-}cr}(ZrO_2)$. Следует отметить, что, как и величины накопленной при МА энергии φ_e, полученные значения $\Delta G_{am\text{-}cr}(ZrO_2)$ зависят от выбора кинетического уравнения. Для уравнений Яндера и Журавлева-Лесохина-Темпельмана последние равны 77±3 и 96±4 кДж/моль соответственно, что заметно превышает величину $\Delta G_{am\text{-}cr}(ZrO_2)$, оцененную по данным [142-144]. Это указывает на необходимость совершенствования модели и, вероятно, на привлечение альтернативных подходов к определению избыточной энергии, например, на основе калориметрических измерений для продуктов МА [63]. Повышенные значения $\Delta G_{am\text{-}cr}(ZrO_2)$, получен-

ные из кинетических данных, могут быть также связаны с тем, что при разложении $CaCO_3$ часть запасенной им энергии при МА наследует оксид кальция.

Для оценки возможности использования данного варианта упрощенной макрокинетической модели для прогнозирования степени протекания исследуемой реакции был проведен дополнительный контрольный эксперимент по МА стехиометрической смеси $CaCO_3$ с образцом ZrO_2, имеющим удельную поверхность 0.79 м^2/г, т.е. на порядок меньшую по сравнению с диоксидом циркония, использовавшемся в описанных экспериментах. Схема МА, продолжительность которой составила 10 мин, и методика нагревания механоактивированной смеси при 900°С соответствовала проведенным ранее экспериментам. Значение $\Delta\tau_{эф}$=3.5 мин было оценено интерполяцией данных, полученных на основе ранее проведенных опытов. Среднее значение $S_{уд}(ZrO_2)$=5.3 м^2/г, принятое за величину межфазной поверхности в смеси, и степень аморфизации $D_{am}(ZrO_2)$=0.385 определяли изложенными выше способами.

Для расчета степени протекания реакции по уравнениям (3.9) и (3.10) использовали значения констант скорости, рассчитанных следующим образом. Из данных для системы без применения МА (раздел 3.1.1) вычислили для температуры 900°С константы скорости $k_{S1}{}^{o}{}_{(Ян)}=1.63\cdot10^{-6}$ и $k_{S1}{}^{o}{}_{(ЖЛТ)}=1.48\cdot10^{-6}$, которым соответствовала $S_{уд1}(ZrO_2)$=0.79 м^2/г. Избыточные энергии φ_e рассчитывали по формулам (3.12), (3.17) и (3.19), при этом $\Delta G_{am\text{-}cr}(ZrO_2)$ принимались равными 77$\pm$3 и 96$\pm$4 кДж/моль для уравнений Яндера и Журавлева-Лесохина–Темпельмана соответственно (табл. 3.8). Значения k_S, которые подставлялись в уравнения (3.9) и (3.10), определяли по соотношению

$$k_S = k_{S1}^{o}\frac{uS_{уд}(ZrO_2)}{(uS_{уд1}(ZrO_2))^2}\exp(\frac{\varphi_e}{R\cdot1173}), \qquad (3.20)$$

где $S_{уд1}(ZrO_2)$=0.79 м^2/г, $S_{уд}(ZrO_2)$=5.3 м^2/г. Полученные значения констант скорости равны $k_{S(Ян)}=1.11\cdot10^{-4}$ и $k_{S(ЖЛТ)}=1.69\cdot10^{-4}$. На рис. 3.15 приведены расчетные значения α и данные контрольного эксперимента. Результаты вычислений с использованием уравнений Яндера и Журавлева-Лесохина–Темпельмана практиче-

ски совпадают. Принимая во внимание сложность объекта исследования, согласование контрольного эксперимента и расчета с учетом принятых допущений следует признать удовлетворительным.

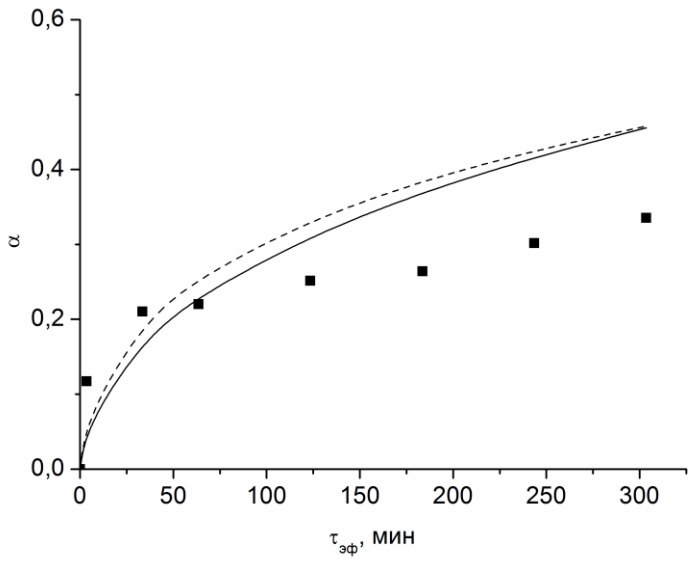


Рис. 3.15. Степень превращения (α) как функция эффективной продолжительности изотермической выдержки ($\tau_{эф}$) смеси ($CaCO_3$+ZrO_2) при температуре 900°С. Исходная удельная поверхность ZrO_2 равна 0.79 м^2/г. Значки – эксперимент, сплошные линии - расчет с использованием уравнения Яндера, пунктир - расчет с использованием уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана. Продолжительность предварительной МА - 10 мин.

В целом, можно сделать вывод о том, что модель [62] вполне пригодна для кинетического анализа в макроскопическом приближении экспериментальных данных реакций с применением предварительной МА реагентов. Для точного количественного прогноза необходимо учитывать динамику таких факторов как величина накопленной энергии, межфазная поверхность и др., а также неоднородность системы, например, полидисперсность и различную скорость реакции в разных частях объема, т.е. включать в рассмотрение процессы на мезо- и микроуровнях (на отдельных частицах и контактных пятнах) [62]. Это потребует введения новых параметров и замены коэффициентов на функциональные зависимости,

вид которых должен быть выбран на основе тщательного изучения физико-химических процессов, протекающих на обеих стадиях синтеза, с учетом специфики исследуемой реакции.

3.2 Кинетические закономерности синтеза цирконата стронция

3.2.1 Синтез цирконата стронция без применения механоактивации

Исходную смесь диоксида циркония и карбоната стронция при мольном отношении компонентов 1:1 готовили с использованием образца ZrO_2, имеющего удельную поверхность 0.79±0.05 м^2/г.

Образование карбоната стронция при нагревании смеси $SrCO_3$ и ZrO_2 по реакции

$$SrCO_3 + ZrO_2 = SrZrO_3 + CO_2 \qquad (3.21)$$

по сравнению с аналогичным синтезом цирконата кальция имеет следующие отличия. Во-первых, по данным термического анализа индивидуальный карбонат стронция устойчивее кальциевого аналога, он разлагается в области 1050-1200°C, т.е. на 300-400°C выше, чем $CaCO_3$ [101,102]. Эти результаты, в целом, согласуются с вычисленными по данным [126] температурными зависимостями стандартных энергий Гиббса $\Delta_r G^o$ реакций разложения $CaCO_3$ и $SrCO_3$ (рис. 3.16). Согласно термодинамическому расчету карбонаты кальция и стронция теряют устойчивость выше 880 и 1140°C соответственно.

На рис. 3.16 представлены также температурные зависимости $\Delta_r G^o$ реакций образования $CaZrO_3$ и $SrZrO_3$ из ZrO_2 и оксидов или карбонатов кальция и стронция. Реакции образования из оксидов энергетически выгодны в широком температурном диапазоне, при этом их энергия Гиббса в интервале 0-1200°C слабо зависит от температуры. Реакции образования $CaZrO_3$ и $SrZrO_3$ из соответствующих карбонатов и ZrO_2 термодинамически разрешены в области температур выше 620°C (рис. 3.16). Однако с заметной скоростью синтез цирконата кальция при нагревании смеси ($CaCO_3$+ZrO_2) без применения предварительной МА протекает выше 900-1000°C после полного разложения карбоната кальция (раздел 3.1.1).

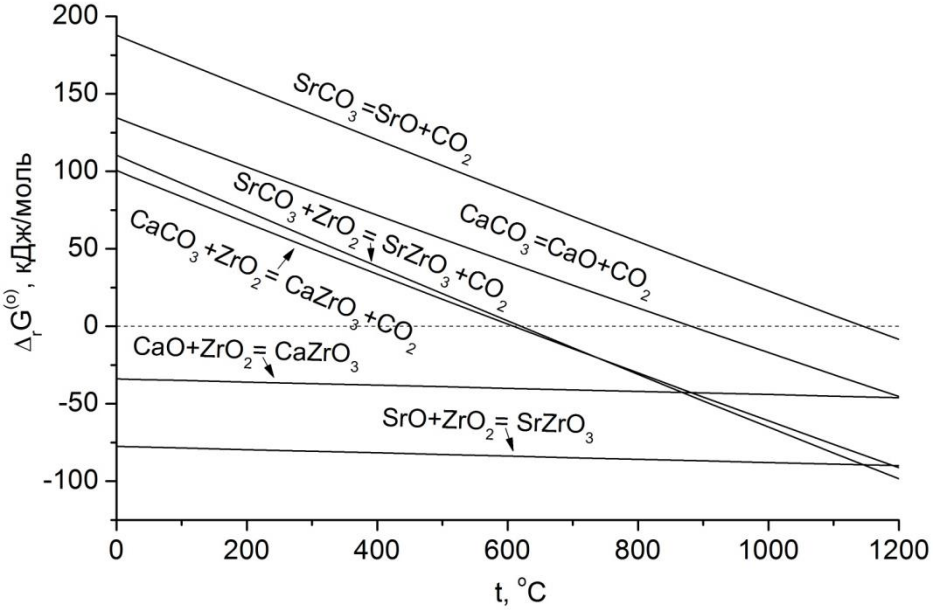


Рис. 3.16. Рассчитанные по данным [126] температурные зависимости энергий Гиббса реакций образования цирконатов кальция и стронция, а также реакций разложения $CaCO_3$ и $SrCO_3$.

По литературным данным образование $SrZrO_3$ при прокаливании смеси ($SrCO_3$+ZrO_2), по сравнению с аналогичным синтезом $CaZrO_3$, начинается при более низкой температуре (примерно на 200°С) [103] и протекает интенсивнее [101]. Авторы [103] на основе результатов высокотемпературного РФА сделали вывод о том, что синтез цирконата стронция при нагревании эквимолярной смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) протекает по реакции (3.21) с образованием промежуточного твердого раствора на основе кубической модификации ZrO_2, фазы SrO обнаружено не было.

На рис. 3.17 приведены рентгенограммы исходной смеси диоксида циркония и карбоната стронция (без применения МА), прокаленной 3 ч при 900°С и 4 ч при 1050°С. После прокаливания при 900°С образец содержит исходные реагенты и $SrZrO_3$ (рис. 3.17, кривая 1), что соответствует образованию цирконата стронция по реакции (3.21). В рентгенограмме образца, прокаленного при 1050°С, исчезают пики $SrCO_3$ и появляются рефлексы оксида и гидроксида стронция (рис. 3.17, кри-

вая 2). Образование последнего объясняется взаимодействием SrO с влагой воздуха. Очевидно, что в присутствии ZrO_2 температура разложения $SrCO_3$ снижается, и при 1050°C $SrZrO_3$ в основном образуется в результате взаимодействия оксидов стронция и циркония по реакции:

$$SrO + ZrO_2 = SrZrO_3. \quad (3.22)$$

В работе [103] в интервале 900-1200°C методом высокотемпературного РФА изучены составы образцов лишь для одной температуры (980°C).

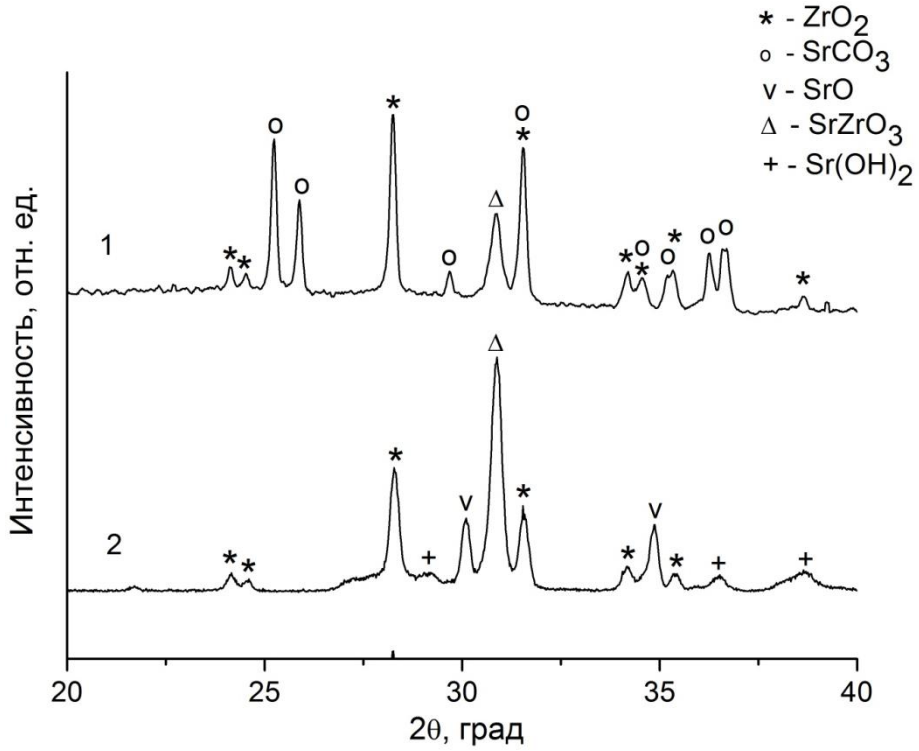


Рис. 3.17. Рентгенограммы исходной смеси (ZrO_2+$SrCO_3$), прокаленной при 900°C 3 ч (1) и при 1050°C 4 ч (2).

Следует отметить, что рефлексы оксида стронция, имеющего кубическую решетку, и рефлексы кубической модификации ZrO_2 очень близки по положению. По-видимому, этим объясняется тот факт, что авторы [103] не обнаружили фазы оксида стронция в ходе образования $SrZrO_3$ при прокаливании смеси диоксида циркония и карбоната стронция.

Результаты термодинамических расчетов (рис. 3.16) согласуются с экспериментально установленным фактом более энергичного протекания реакции образования $SrZrO_3$ при нагревании смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) по сравнению с аналогичным синтезом $CaZrO_3$ в интервале 900-1200°C [101]. Действительно, при температурах выше 900°C обе возможные реакции синтеза $SrZrO_3$ (реакции (3.21) и (3.22)) энергетически более выигрышны, чем образование $CaZrO_3$ по реакции (3.2).

Таким образом, синтез $SrZrO_3$ при прокаливании смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) в интервале температур 900-1200°C по сравнению с аналогичным синтезом $CaZrO_3$ имеет более сложный характер. Во-первых, образование цирконата стронция протекает как по реакции (3.21), так и по реакции (3.22), тогда как образованию цирконата кальция предшествует полное разложение $CaCO_3$. Во-вторых, в области температур 920-950°C происходит полиморфное превращение $SrCO_3$ из ромбической формы в гексагональную [101-103], что согласно эффекту Хедвала должно повышать реакционную способность карбоната стронция и, соответственно, ускорять синтез в указанном температурном интервале. Кроме того, на основе сопоставления температур Таммана реагентов с учетом размера ионов щелочноземельных металлов авторы [103] сделали вывод о том, что образование $CaZrO_3$ протекает в результате однонаправленной диффузии ионов кальция в диоксид циркония, а в случае синтеза $SrZrO_3$, по-видимому, происходит взаимная диффузия. Указанные факторы затрудняют кинетический анализ образования цирконата стронция. В отличие от синтеза $CaZrO_3$ (раздел 3.1) строгое количественное описание закономерностей синтеза $SrZrO_3$ в рамках одной кинетической модели проблематично уже потому, что при нагревании реагентов в методически важной области температур, где образование продукта протекает с достаточной скоростью (выше 900°C), происходит смена типа реакции. Температурные области реакций (3.21) и (3.22) четко не разграничены. Поэтому приведенная ниже математическая обработка кинетических данных носит преимущественно феноменологический характер, и рассчитанные константы скорости следует рассматривать как эффективные параметры, не связанные строго с механизмом происходящих процессов.

Кинетический анализ опытных данных (табл. 3.9) состоял в проверке адекватности эксперименту моделей параболического роста продукта, сжимающейся сферы, Аврами-Ерофеева, Яндера, Гинстлинга-Броунштейна и Журавлева-Лесохина-Темпельмана. Наилучшее согласование расчета и эксперимента получено для диффузионной модели Журавлева-Лесохина-Темпельмана (уравнение (3.10).

Таблица 3.9. Экспериментальные данные по степени образования $SrZrO_3$ (α, доли), полученные при нагревании смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) при 900°, 950° и 1050°С ($\tau_{из}$ - время изотермической выдержки)

$\tau_{из}$, мин	α		
	900°С	950°С	1050°С
0	0.0348	0.0500	0.1613
30	0.0628	0.1318	0.2253
60	0.0861	0.1884	0.2940
120	0.0913	0.2081	0.3300
180	0.1063	0.2257	0.3580
240	0.1115	0.2365	0.4060
300	0.1250	0.2417	0.4250

На рис. 3.18 представлены экспериментальные и расчетные степени образования $SrZrO_3$ (в долях единицы) в зависимости от продолжительности нагревания смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) без применения МА при 900, 950 и 1050°С. В таблице 3.10 приведены вычисленные минимизацацией суммы $\Sigma(\alpha^{эксп}-\alpha^{расч})^2$ на основе нелинейного метода наименьших квадратов константы скорости k и соответствующие коэффициенты корреляции R_k. Погрешности в таблице являются среднеквадратическими отклонениями.

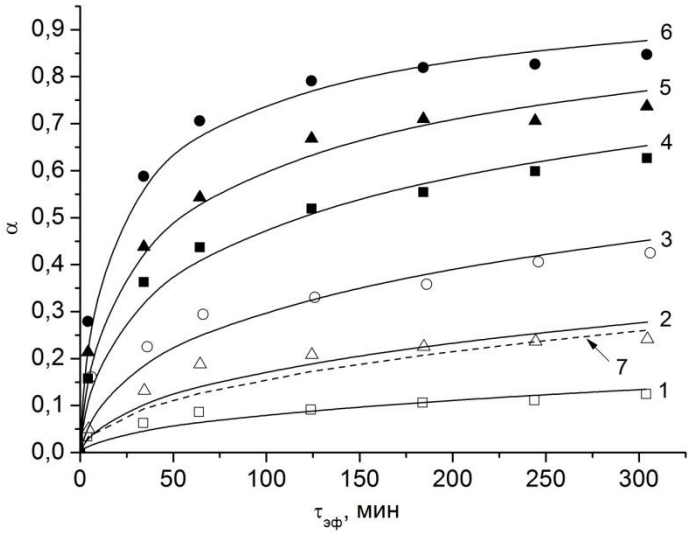


Рис. 3.18. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) степени образования $SrZrO_3$ (α) как функция эффективной продолжительности изотермической выдержки ($\tau_{эф}$) смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) без применения МА: 1, 2 и 3 – 900, 950 и 1050°С соответственно; данные для МА-смесей, прокаленных при 1000°С: 4, 5 и 6 – 2, 6 и 10 мин МА соответственно. Пунктирной линией (7) обозначены данные по степени образования $CaZrO_3$ при нагреве смеси ($CaCO_3$+ZrO_2) при 1050°С без применения МА.

Таблица 3.10. Константы скорости образования $SrZrO_3$ (k), рассчитанные с использованием уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана. R – коэффициент корреляции.

Время МА, мин	t, °С	k, мин$^{-1}$	R_k
0	900	$(8.1\pm0.9)\cdot10^{-6}$	0.9506
	950	$(4.3\pm0.5)\cdot10^{-5}$	0.9592
	1050	$(1.6\pm0.2)\cdot10^{-4}$	0.9673
2	900	$(3.5\pm0.2)\cdot10^{-5}$	0.9895
	950	$(1.9\pm0.1)\cdot10^{-4}$	0.9938
	1000	$(5.9\pm0.4)\cdot10^{-4}$	0.9946
6	900	$(6.3\pm0.6)\cdot10^{-5}$	0.9835
	950	$(2.9\pm0.2)\cdot10^{-4}$	0.9930
	1000	$(1.3\pm0.1)\cdot10^{-3}$	0.9963
10	900	$(1.5\pm0.1)\cdot10^{-4}$	0.9913
	950	$(5.0\pm0.3)\cdot10^{-4}$	0.9952
	1000	$(3.3\pm0.2)\cdot10^{-3}$	0.9980

3.2.2 Синтез цирконата стронция с применением механоактивации

Совместная МА смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) проводилась в течение 2-10 мин. Удельные поверхности смесей ($SrCO_3$+ZrO_2) после 2, 6 и 10 мин совместной МА составили 4.4, 7.1 и 8.9 $м^2$/г соответственно.

Данные термического анализа для механоактивированной в течение 10 мин и исходной смесей ($SrCO_3$+ZrO_2) представлены на рис. 3.19. Вследствие поглощения атмосферной влаги при МА общая убыль массы при нагреве механоактивированного образца до 1200°С на 1.4% превышает аналогичную величину для исходной смеси (рис. 3.19а). Для исходной смеси удаление CO_2 происходит за одну ступень (рис. 3.19а), которой отвечает пик при 1030°С на кривой ДТГ (рис. 3.19б). В случае МА-смеси углекислый газ удаляется в два этапа. На первой ступени (показана стрелкой на рис. 3.19а) удаляется меньшая часть диоксида углерода (убыль массы – 1.1 %). На кривой ДТГ ей соответствует небольшой пик при 706°С (рис. 3.19б).

Основная часть карбоната стронция в механоактивированном образце реагирует с ZrO_2 в области 850-1050°С. По-видимому, как и в случае синтеза цирконата кальция с применением МА (рис. 3.1) на первом этапе удаления CO_2 с диоксидом циркония взаимодействуют более реакционно способные тонкие частицы $SrCO_3$, с повышением температуры начинают взаимодействовать более крупные частицы. Максимум основного пика удаления CO_2 механоактивированного образца на кривой ДТГ смещен на 10° в низкотемпературную область по сравнению с пиком исходной смеси (рис. 3.19б), что свидетельствует о более интенсивном протекании реакции разложения карбоната стронция в первом случае.

На рис. 3.19в показаны кривые ДТА исходной и механоактивированной смесей. Эндопик при 943°С отвечает полиморфному превращению карбоната стронция из ромбической модификации в гексагональную [102]. Его положение в результате МА практически не меняется.

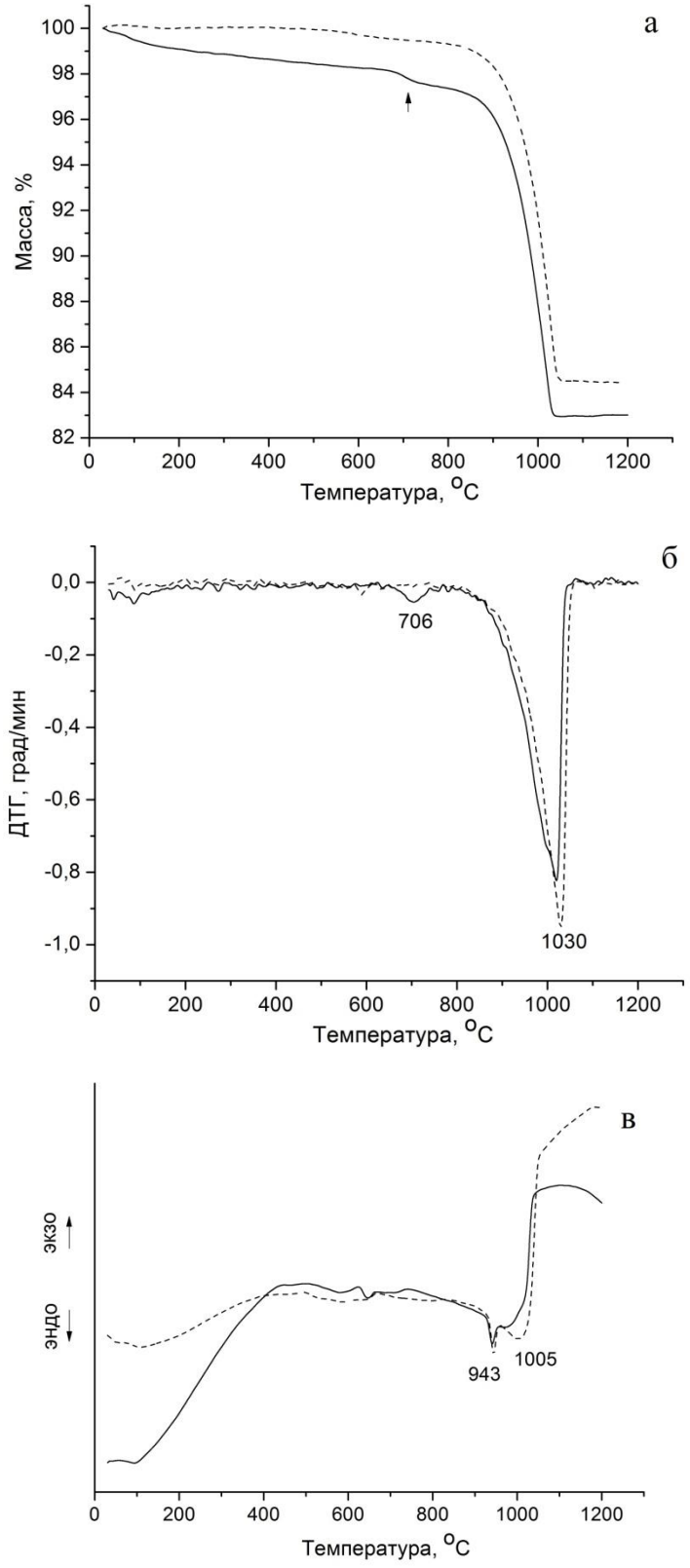


Рис. 3.19. Кривые ТГ (а), ДТГ (б) и ДТА (в) для смесей ($SrCO_3$+ZrO_2): пунктир – исходная смесь, сплошные линии – смесь после 10 мин МА.

Второй основной эндопик (для исходной смеси он имеет максимум при 1005°С) соответствует диссоциации карбоната стронция. Смещение второго эндопика для механоактивированной смеси в область пониженных температур подтверждает ускорение реакции синтеза цирконата стронция вследствие накопления избыточной энергии при механической обработке в планетарной мельнице.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3.20) МА смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) приводит к заметному снижению интенсивностей пиков в рентгенограммах и их уширению, что свидетельствует об уменьшении размеров микрокристаллитов и структурных нарушениях. Эти процессы более выражены для менее твердого карбоната стронция (твердость по шкале Мооса 3.5) по сравнению с диоксидом циркония (твердость 6.5). Следует отметить, что в согласии с термодинамической оценкой (рис. 3.16) рефлексов $SrZrO_3$ и других новых фаз в рентгенограмме механоактивированной смеси не обнаружено (рис. 3.20).

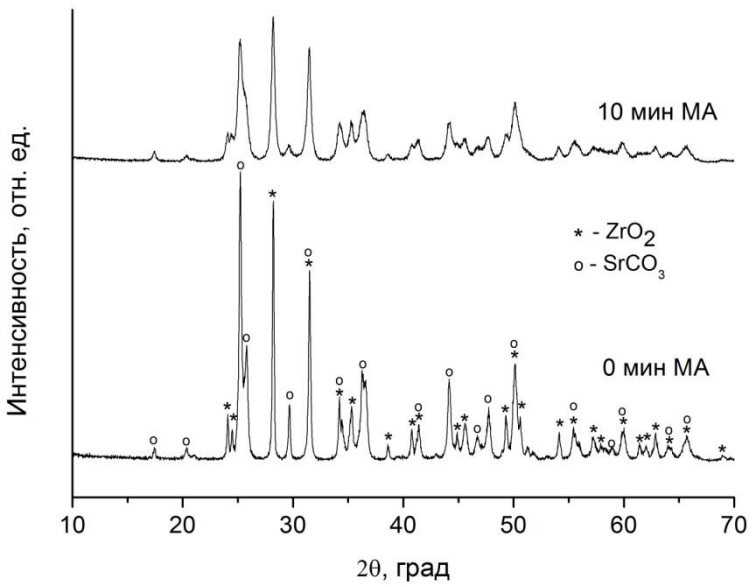


Рис. 3.20. Рентгенограммы исходной и механоактивированной в течение 10 мин смеси ($SrCO_3$+ZrO_2).

Под влиянием интенсивных механических воздействий в мельнице по данным химического анализа происходит лишь незначительное взаимодействие реа-

гентов с образованием $SrZrO_3$. После 2, 6 и 10 мин совместной МА степень образования цирконата стронция ($\alpha(SrZrO_3)$) составила 0.009, 0.012 и 0.014 соответственно.

Экспериментальные значения $\alpha(SrZrO_3)$ для механоактивированных смесей, прокаленных при 900, 950 и 1000°С (за вычетом степени образования $SrZrO_3$ в ходе МА), приведены в табл. 3.11. Математическая обработка данных по $\alpha(SrZrO_3)$ показала, что, как и в случае образования цирконата кальция (раздел 3.1.2), наиболее адекватно описывает эксперимент модель Журавлева-Лесохина-Темпельмана. Рассчитанные константы скорости приведены в таблице 3.10. На рис. 3.18, 3.21 и 3.22 представлены экспериментальные и расчетные степени образования $SrZrO_3$.

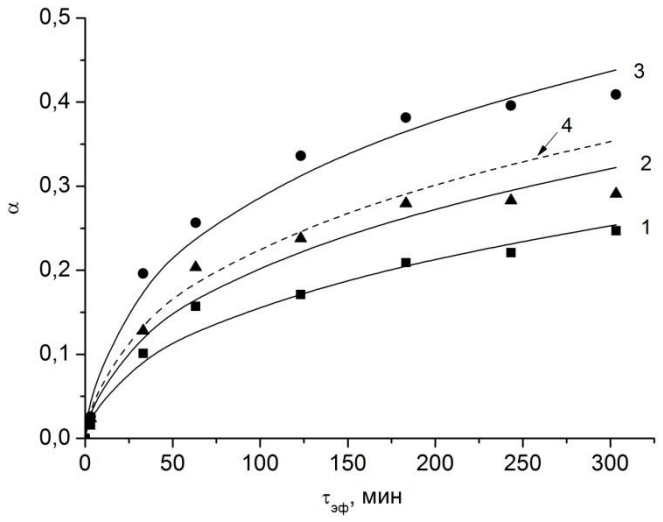


Рис. 3.21. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) степени образования $SrZrO_3$ (α) как функция эффективной продолжительности изотермической выдержки ($\tau_{эф}$) смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) при 900°С: 1, 2 и 3 – 2, 6 и 10 мин МА соответственно. Пунктирной линией (4) обозначены данные по степени образования $CaZrO_3$ при нагреве смеси ($CaCO_3$+ZrO_2) после 10 мин МА при 900°С.

Таблица 3.11. Экспериментальные данные по степени образования $SrZrO_3$ (α, доли), полученные при нагревании механоактивированных смесей ($SrCO_3$+ZrO_2) при 900°, 950° и 1000°С за вычетом поправок, обусловленных образованием $SrZrO_3$ при МА ($\tau_{из}$ - время изотермической выдержки)

Время МА, мин	$\tau_{из}$, мин	α		
		900°С	950°С	1000°С
2	0	0.0160	0.0910	0.1573
	30	0.1010	0.1980	0.3630
	60	0.1570	0.2909	0.4372
	120	0.1710	0.3667	0.5195
	180	0.2090	0.4091	0.5545
	240	0.2210	0.4286	0.5989
	300	0.2470	0.4444	0.6269
6	0	0.0239	0.1279	0.2139
	30	0.1279	0.2575	0.4379
	60	0.2034	0.3479	0.5432
	120	0.2379	0.4079	0.6684
	180	0.2794	0.4555	0.7104
	240	0.2829	0.4779	0.7063
	300	0.2909	0.5347	0.7367
10	0	0.0260	0.1538	0.2791
	30	0.1960	0.2863	0.588
	60	0.2565	0.4207	0.7061
	120	0.3360	0.4660	0.7913
	180	0.3815	0.5427	0.8192
	240	0.3960	0.5832	0.8267
	300	0.4090	0.6313	0.8474

Предварительная МА смеси реагентов продолжительностью до 10 мин приводит к росту степени образования $SrZrO_3$ в 2-3 раза (рис. 3.18, 3.21 и 3.22). Константа скорости синтеза в результате МА смеси в течение 2-10 мин увеличивается в 4-20 раз (табл. 3.10). Согласно полученным данным МА смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) в

течение 10-15 мин и последующее ее прокаливание при 1050-1100°С продолжительностью 3-5 ч обеспечивает полный синтез $SrZrO_3$.

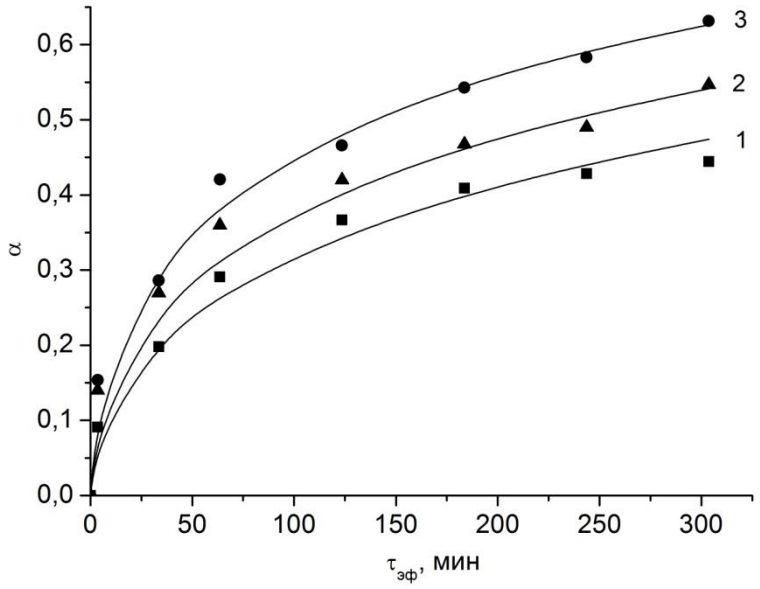


Рис. 3.22. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) степени образования $SrZrO_3$ (α) как функция эффективной продолжительности изотермической выдержки ($\tau_{эф}$) смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) при 950°С: 1, 2 и 3 – 2, 6 и 10 мин МА соответственно.

Для сравнения на рис. 3.18 и 3.21 приведены степени образования $CaZrO_3$ при нагревании эквимолярной смеси ($CaCO_3$+ZrO_2) при 1050°С без применения МА и при нагревании этой же смеси при 900°С после 10 мин МА соответственно. Смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) и ($CaCO_3$+ZrO_2) приготовлены с использованием одного и того же образца диоксида циркония, условия проведения экспериментов были одинаковыми. Для смесей без применения МА степень образования цирконата стронция при фиксированном времени прокаливания приблизительно в 2 раза больше аналогичной величины для $CaZrO_3$ (рис. 3.18). В случае применения МА это отношение существенно меньше (рис. 3.21). О большей эффективности МА для интенсификации синтеза цирконата кальция по сравнению с синтезом стронциевого аналога свидетельствуют также сравнительные данные по степени обра-

зования цирконатов при 900°С для исходных и механоактивированных в течение 10 мин смесей, приведенные на рис. 3.23 (для $CaZrO_3$ без применения МА данные получены экстраполяцией значений табл. 3.1).

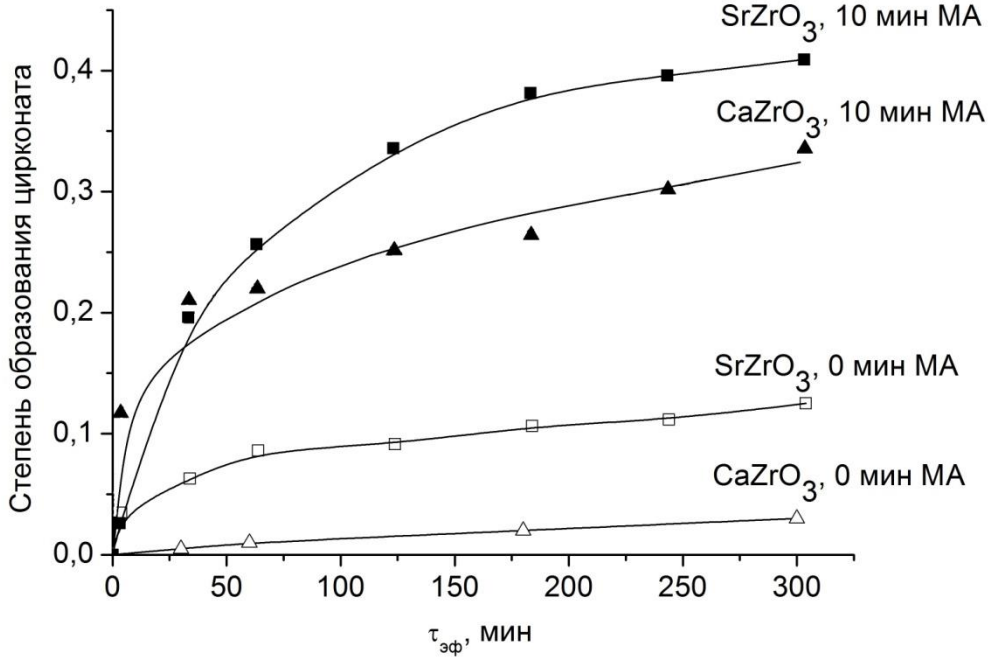


Рис. 3.23. Степени образования $SrZrO_3$ и $CaZrO_3$ в зависимости от эффективной продолжительности изотермической выдержки ($\tau_{эф}$) смесей реагентов при 900°С (в исходных смесях удельная поверхность ZrO_2 равна 0.79 м^2/г).

3.3 Кинетические закономерности синтеза цирконата бария

3.3.1 Синтез цирконата бария без применения механоактивации

Исходную смесь диоксида циркония и карбоната бария при мольном отношении компонентов 1:1 готовили с использованием образца ZrO_2, имеющего удельную поверхность 0.79±0.05 м^2/г.

При нагревании смеси ($BaCO_3$+ZrO_2) без применения МА промежуточные соединения или твердые растворы не образуются, происходит непосредственное образование цирконата бария по реакции [101-103]:

$$BaCO_3 + ZrO_2 = BaZrO_3 + CO_2 \qquad (3.23)$$

Аналогичному синтезу цирконата кальция предшествует полный термолиз $CaCO_3$ (раздел 3.1), а образование цирконата стронция протекает по реакциям (3.21) и (3.22) (раздел 3.2). Эти результаты согласуются с экспериментальной термической устойчивостью карбонатов, которая возрастает в ряду $CaCO_3 < SrCO_3 < BaCO_3$, а также с температурными зависимостями стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^o$ реакций разложения $CaCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$ (рис. 3.16 и 3.24).

На рис. 3.24 приведены вычисленные с использованием справочных данных [126] температурные зависимости $\Delta_r G^o$ реакций (3.21) и (3.23), согласно которым они термодинамически разрешены выше 560°C и 620°C соответственно. Следует отметить, что $\Delta_r G^o$ реакций синтеза цирконатов стронция и бария из соответствующих карбонатов очень близки (рис. 3.24). В отличие от реакций (3.21) и (3.23) реакция (3.22) и аналогичная реакция синтеза цирконата бария

$$BaO + ZrO_2 = BaZrO_3 \qquad (3.24)$$

термодинамически разрешены в широком температурном диапазоне.

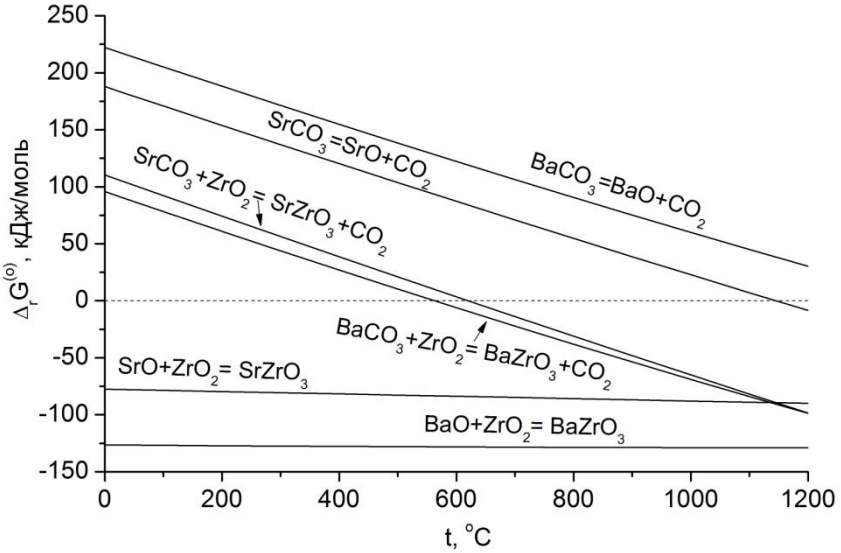


Рис. 3.24. Рассчитанные по данным [126] температурные зависимости энергий Гиббса реакций образования цирконатов стронция и бария, а также реакций разложения $SrCO_3$ и $BaCO_3$.

Образование цирконата бария из оксидов по реакции (3.24) энергетически выигрышнее на 40-50 кДж/моль, чем аналогичный синтез цирконата стронция по реакции (3.22) (рис. 3.24). Поскольку для разложения карбонатов ситуация обратная, то в итоге реакции (3.21) и (3.23) энергетически почти равноценны (рис. 3.24).

На рис. 3.25 приведены рентгенограммы смеси диоксида циркония и карбоната бария без применения МА, прокаленной 4 ч при 950°С, 3 ч при 1000°С и 3 ч при 1050°С. По данным рентгенофазового анализа в состав полученных образцов входят реагенты и $BaZrO_3$, что подтверждает выводы [101-103] о протекании синтеза по реакции (3.23).

Экспериментальные степени образования $BaZrO_3$ (в долях единицы) в зависимости от времени нагревания смеси ($BaCO_3$+ZrO_2) без применения МА при 950, 1000 и 1050°С представлены в табл. 3.12 и на рис. 3.26.

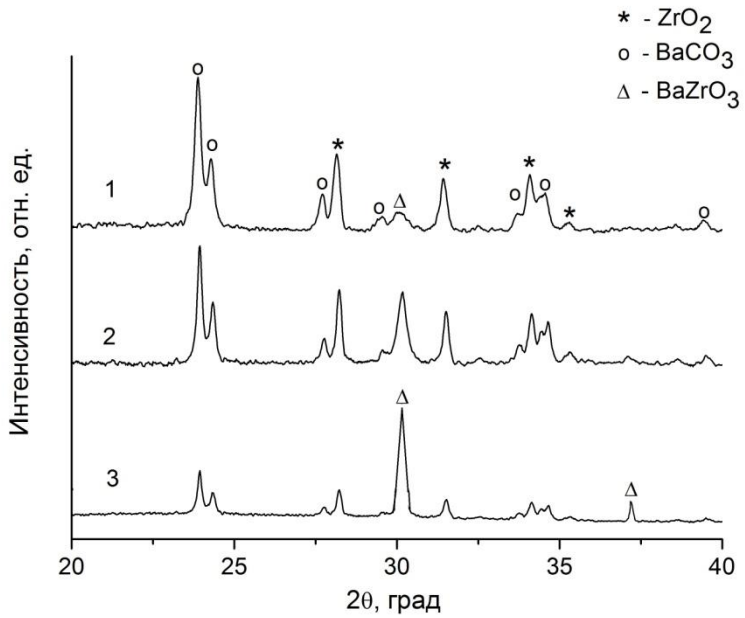


Рис. 3.25. Рентгенограммы исходной смеси ($BaCO_3$+ZrO_2), прокаленной 4 ч при 950°С (1), 3 ч при 1000°С (2) и 3 ч при 1050°С (3).

Таблица 3.12. Экспериментальные данные по степени образования $BaZrO_3$ (α, доли), полученные при нагревании смеси ($BaCO_3$+ZrO_2) при 950°, 1000° и 1050°С ($\tau_{из}$ - время изотермической выдержки)

$\tau_{из}$, мин	α		
	950°С	1000°С	1050°С
0	0.0102	0.0356	0.0696
30	0.0233	0.0639	0.2374
60	0.0366	0.1092	0.3200
120	0.0492	0.2050	0.6072
180	0.0541	0.3700	0.7806
240	0.0915	0.4400	0.9113
300	0.1270	0.5300	0.9877

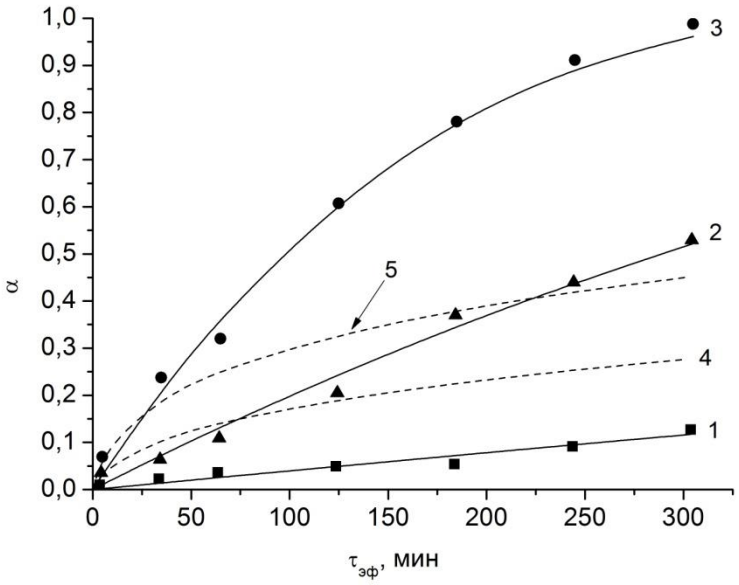


Рис. 3.26. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) степени образования $BaZrO_3$ (α) как функция эффективной продолжительности изотермической выдержки ($\tau_{эф}$) смеси ($BaCO_3$+ZrO_2) без применения МА: 1, 2 и 3 – 950, 1000 и 1050°С соответственно. Пунктирными линиями обозначены данные по степени образования $SrZrO_3$ при нагреве смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) при 950°С (4) и 1050°С (5) без применения МА.

Также как и для цирконата стронция (раздел 3.2), кинетический анализ синтеза $BaZrO_3$ представляет определенные трудности. Хотя образование $BaZrO_3$, в отличие от $SrZrO_3$, протекает по одной реакции, на ее скорость согласно эффекту Хедвала оказывают влияние два полиморфных превращения $BaCO_3$ в области 800-830°С (из ромбической формы в гексагональную) и 970-1000°С (из гексагональную формы в кубическую) [101-103]. Кроме того, по данным [103] образование $BaZrO_3$ и $SrZrO_3$, в отличие от $CaZrO_3$, происходит в результате двусторонней диффузии ионов циркония и двухвалентного металла, моделирование которой - непростая задача. В этой связи проведенный ниже кинетический анализ данных по синтезу $BaZrO_3$, как и в случае синтеза цирконата стронция (раздел 3.2) не является строгим, а вычисленные константы скорости не следует рассматривать как величины, количественно характеризующие механизм реакции.

Математическая обработка с использованием моделей параболического роста продукта, сжимающейся сферы, Аврами-Ерофеева, Яндера, Гинстлинга-Броунштейна и Журавлева-Лесохина-Темпельмана показала, что данные эксперимента по степени образования $BaZrO_3$ (рис. 3.26) наилучшим образом описываются уравнением сжимающейся сферы (уравнение (3.4)). Несколько меньшее согласование расчета эксперимента получено для модели параболического роста продукта (уравнение (3.3)). В таблице 3.13 приведены вычисленные минимизацией суммы $\Sigma(\alpha^{эксп}-\alpha^{расч})^2$ на основе нелинейного метода наименьших квадратов константы скорости и соответствующие коэффициенты корреляции для обоих уравнений. Погрешности в таблице 3.13 являются среднеквадратическими отклонениями.

На рис. 3.26 расчетные значения $\alpha(BaZrO_3)$ соответствуют уравнению сжимающейся сферы. На этом же рисунке для сравнения приведены данные по степени образования $SrZrO_3$ при нагреве смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) при 950°С и 1050°С без применения МА (раздел 3.2.1), которые свидетельствуют о том, что при 950°С синтез цирконата стронция по сравнению с синтезом цирконата бария протекает более интенсивно, а при температуре 1050°С картина обратная.

Таблица 3.13. Константы скорости образования $BaZrO_3$ (k), рассчитанные с использованием уравнения параболического роста. Звездочкой отмечены константы скорости образования $BaZrO_3$ без применения МА, рассчитанные с использованием уравнения сжимающейся сферы. R_k – коэффициент корреляции.

Время механоактивации, мин	Температура, °C	k, мин$^{-1}$	R_k
0	950	$(1.3\pm0.1)\cdot10^{-4*}$	0.9709
	1000	$(7.2\pm0.2)\cdot10^{-4*}$	0.9940
	1050	$(2.2\pm0.1)\cdot10^{-3*}$	0.9975
0	950	$(3.2\pm0.6)\cdot10^{-5}$	0.9319
	1000	$(6.7\pm1.1)\cdot10^{-4}$	0.9430
	1050	$(3.1\pm0.2)\cdot10^{-3}$	0.9866
2	900	$(9.4\pm1.4)\cdot10^{-5}$	0.8978
	950	$(2.7\pm0.3)\cdot10^{-4}$	0.9598
	1000	$(1.6\pm0.2)\cdot10^{-3}$	0.9777
6	900	$(1.3\pm0.2)\cdot10^{-4}$	0.9363
	950	$(4.3\pm0.5)\cdot10^{-4}$	0.9606
	1000	$(2.3\pm0.2)\cdot10^{-3}$	0.9845
10	900	$(2.1\pm0.4)\cdot10^{-4}$	0.8760
	950	$(7.0\pm0.5)\cdot10^{-4}$	0.9817
	1000	$(3.0\pm0.2)\cdot10^{-3}$	0.9923

Ранее установлено, что образование цирконатов стронция и бария характеризуется высокой скоростью реакции в сравнительно узкой области температур [102]. Факторами, ускоряющими взаимодействие, согласно [102] являются: 1) действие эффекта Хедвала (в результате полиморфных превращений $SrCO_3$ и $BaCO_3$); 2) значительно большие (более чем в 2 раза) молярные объемы цирконатов по сравнению с молярным объемом ZrO_2, что приводит к скалыванию продукта реакции с зерен диоксида циркония, в результате скорость реакции определяется не объемной, а поверхностной диффузией. Причина не отмеченной ранее в литературе инверсии относительной скорости образования $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$ в интервале 950-1050°C, по-видимому, заключается в следующем. Во-первых, в области температур 920-950°C происходит полиморфное превращение $SrCO_3$ из ромбиче-

ской формы в гексагональную [101-103], что согласно эффекту Хедвала должно повышать реакционную способность карбоната стронция и, соответственно, ускорять синтез в указанном температурном интервале. Кроме того, при 950°С в образование $SrZrO_3$ определенный вклад может вносить реакция (3.22), которая для указанной температуры на 25 кДж/моль термодинамически выигрышнее реакции (3.23) (рис. 3.24). При 1050°С образование $SrZrO_3$ происходит главным образом по реакции (3.22), энергетическое преимущество которой перед реакцией (3.23) уже невелико (рис. 3.24). Дополнительным фактором, ускоряющим синтез $BaZrO_3$ при 1050°С по сравнению с синтезом $SrZrO_3$ может быть также и то, что ZrO_2 реагирует с оксидом бария, образующимся в момент разложения $BaCO_3$ и, поэтому, обладающим повышенной реакционной способностью. Карбонат стронция при этих условиях практически разложился (раздел 3.2.1), и оксид стронция несколько «состарен».

3.3.2 Синтез цирконата бария с применением механоактивации

Удельные поверхности смесей ($BaCO_3$+ZrO_2) после 2, 6 и 10 мин совместной МА равнялись 2.9, 4.6 и 5.1 $м^2$/г соответственно.

На рис. 3.27 представлены данные термического анализа для механоактивированной в течение 10 мин и исходной смесей ($BaCO_3$+ZrO_2). Суммарная убыль массы при нагреве механоактивированного образца до 1200°С на 1.8% превышает аналогичную величину для исходной смеси (рис. 3.27а), что объясняется поглощением атмосферной влаги при МА. Удалению адсорбированной воды из механоактивированной смеси соответствует эндопик на кривой ДТА при 120°С (рис. 3.27в).

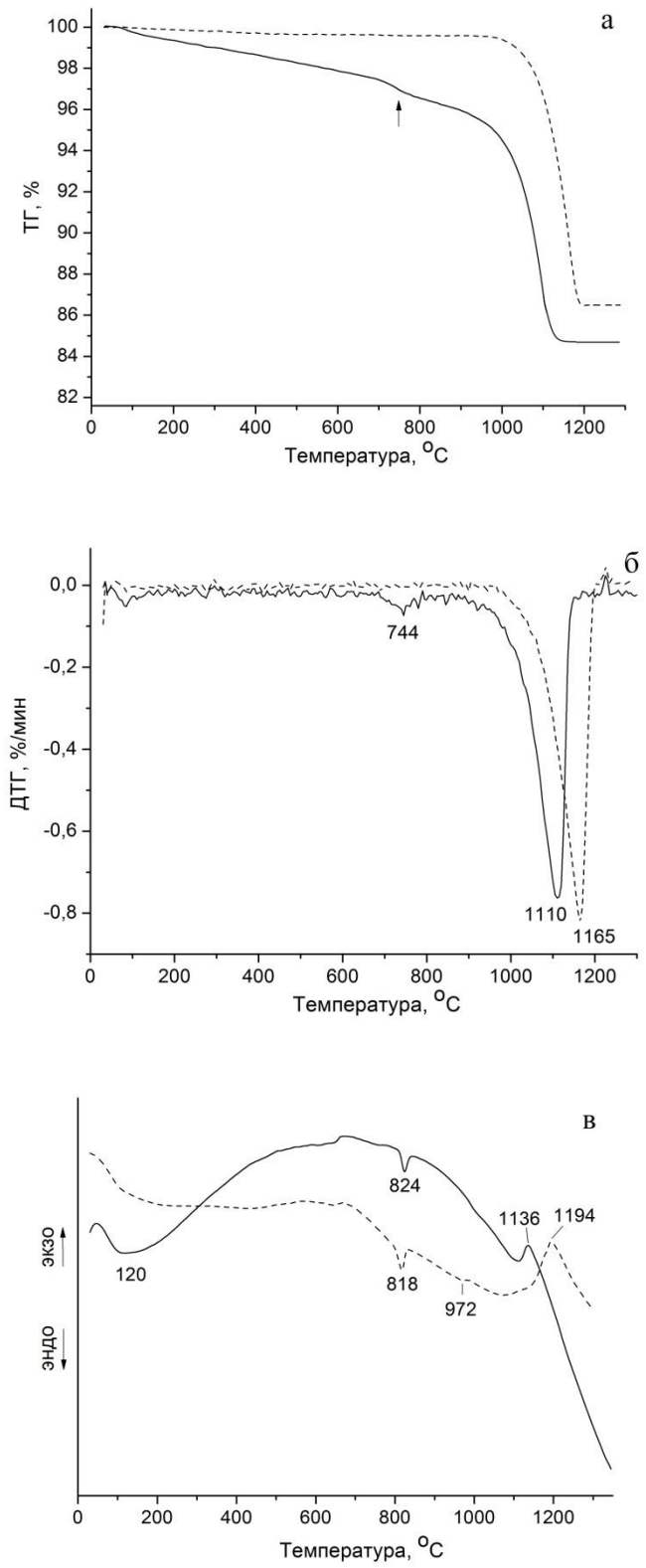


Рис. 3.27. Кривые ТГ (а), ДТГ (б) и ДТА (в) для смесей ($BaCO_3$+ZrO_2): пунктир – исходная смесь, сплошные линии – смесь после 10 мин МА.

Как и для аналогичных МА-смесей диоксида циркония с карбонатами кальция (рис. 3.1) и стронция (рис. 3.19) удаление CO_2 по данным ТГ происходит в два этапа. Меньшая часть диоксида углерода (предположительно в результате разложения тонких частиц карбоната бария) удаляется на первой ступени (показана стрелкой на рис. 3.27а)). На кривой ДТГ ей соответствует небольшой пик при 744°С (рис. 3.27б). Основная часть $BaCO_3$ в МА-смеси разлагается на второй ступени (пик 1110°С на кривой ДТГ). В случае исходной смеси удаление CO_2 происходит за одну ступень (рис. 3.27а), которой отвечает пик при 1165°С на кривой ДТГ (рис. 3.27б). Положение этого пика сдвинуто на 55°С в область повышенных температур по сравнению с аналогичным пиком для МА-смеси, что свидетельствует о более интенсивном протекании реакции разложения карбоната бария во втором случае.

На кривой ДТА исходной смеси (рис. 3.27в) эндопики при 818° и 972°С соответствуют полиморфным переходам карбоната бария из ромбической модификации сначала в гексагональную и затем в кубическую соответственно [146]. Для МА-смеси первый из указанных пиков несколько смещается в сторону высоких температур, менее интенсивный второй пик под влиянием механической обработки практически исчезает. В области 1100-1250°С эндоэффект диссоциации $BaCO_3$ накладывается на экзоэффект образования $BaZrO_3$ при взаимодействии BaO с ZrO_2. Для исходной и МА-смесей этим экзоэффектам отвечают максимумы при 1194° и 1136°С соответственно. Смещение этого экзопика для МА-смеси в область пониженных температур свидетельствует об ускорении образования цирконата бария в результате аккумулирования энергии реагентами при механической обработке.

В результате механической обработки смеси ($BaCO_3$+ZrO_2) в планетарной мельнице по данным РФА (рис. 3.28) уширение и снижение интенсивностей пиков более твердого ZrO_2 (твердость по шкале Мооса 6.5) выражено в меньшей степени, чем $BaCO_3$ (твердость 3.0-3.5). Рентгенофазовый анализ не выявил присутствия $BaZrO_3$ и других новых фаз в механоактивированной смеси (рис. 3.28).

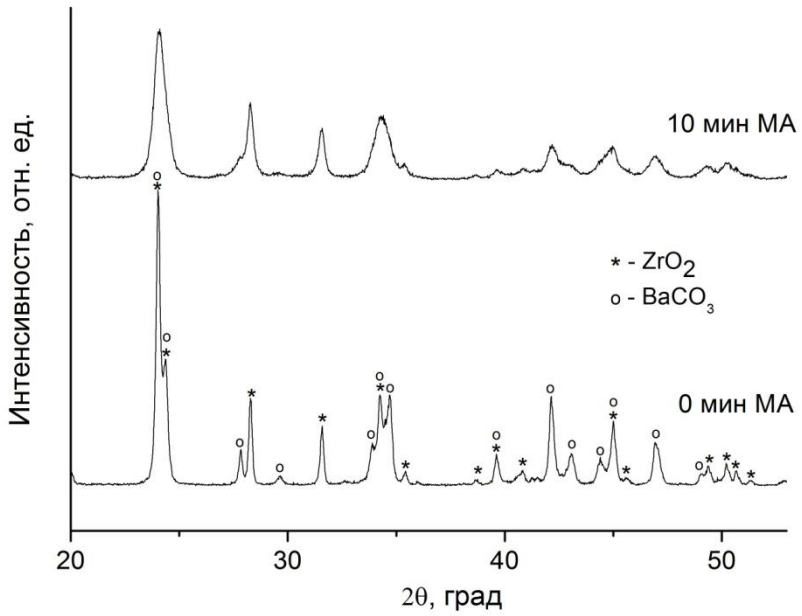


Рис. 3.28. Рентгенограммы исходной и механоактивированной в течение 10 мин смеси ($BaCO_3$+ZrO_2).

По данным химического анализа под действием энергонапряженной механической обработки в планетарной мельнице реагенты взаимодействуют по реакции (3.23) в очень малой степени. После 2, 6 и 10 мин МА степень образования $BaZrO_3$ (α($BaZrO_3$)) в согласии с данными [121] составила 0.002, 0.004 и 0.008 соответственно. Экспериментальные значения α($BaZrO_3$) для механоактивированных смесей, прокаленных при 900, 950 и 1000°C (за вычетом степени образования $BaZrO_3$ в ходе МА), приведены в табл. 3.14. Математическая обработка данных по α($BaZrO_3$) показала, что наилучшее согласование расчета и эксперимента наблюдается для уравнения параболического роста продукта. Вычисленные константы скорости приведены в таблице 3.13, а расчетные кривые - на рис. 3.29 и 3.30.

Для сравнения на рис. 3.30 представлены кинетические кривые образования $SrZrO_3$ при нагреве механоактивированной в течение 10 мин смеси ($SrCO_3$+ZrO_2) для 950°C и 1000°C (раздел 3.2). Обращает на себя внимание различный характер кинетических кривых образования $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$ как для исходных (рис. 3.26),

так и для механоактивированных смесей (рис. 3.30). В разделе 3.2 показано, что кинетика образования $SrZrO_3$ из исходных и механоактивированных реагентов наиболее точно описывается диффузионной моделью Журавлева-Лесохина-Темпельмана, которая также адекватно описывает синтез цирконата кальция (раздел 3.1).

Таблица 3.14. Экспериментальные данные по степени образования $BaZrO_3$ (α, доли), полученные при нагревании механоактивированных смесей ($BaCO_3$+ZrO_2) при 900°, 950° и 1000°С за вычетом поправок, обусловленных образованием $BaZrO_3$ при МА ($\tau_{из}$ - время изотермической выдержки)

Время МА, мин	$\tau_{из}$, мин	α		
		900°С	950°С	1000°С
2	0	0.0476	0.09084	0.12939
	30	0.09246	0.11653	0.1575
	60	0.09914	0.12836	0.24729
	120	0.11673	0.15253	0.38449
	180	0.13424	0.22059	0.53465
	240	0.13724	0.24989	0.65617
	300	0.1476	0.29307	0.76666
6	0	0.0458	0.1151	0.15446
	30	0.0858	0.14621	0.21305
	60	0.12873	0.15006	0.28008
	120	0.1446	0.19603	0.51722
	180	0.15308	0.2914	0.64369
	240	0.16886	0.33184	0.79932
	300	0.17766	0.35592	0.85443
10	0	0.0623	0.1123	0.17866
	30	0.14742	0.17894	0.27969
	60	0.15914	0.22277	0.37428
	120	0.18087	0.25997	0.58143
	180	0.19175	0.34664	0.75108
	240	0.21163	0.40267	0.89289
	300	0.2129	0.48241	0.99496

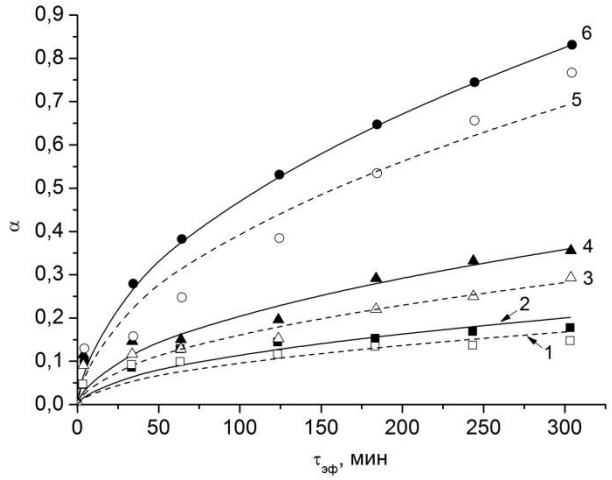


Рис. 3.29. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) степени образования $BaZrO_3$ (α) как функция эффективной продолжительности изотермической выдержки ($\tau_{эф}$) механоактивированных смесей ($BaCO_3$+ZrO_2) при 900°С (1,2), 950°С (3,4) и 1000°С (5,6). Продолжительность МА: 1, 3 и 5 – 2 мин; 2, 4 и 6 – 6 мин соответственно.

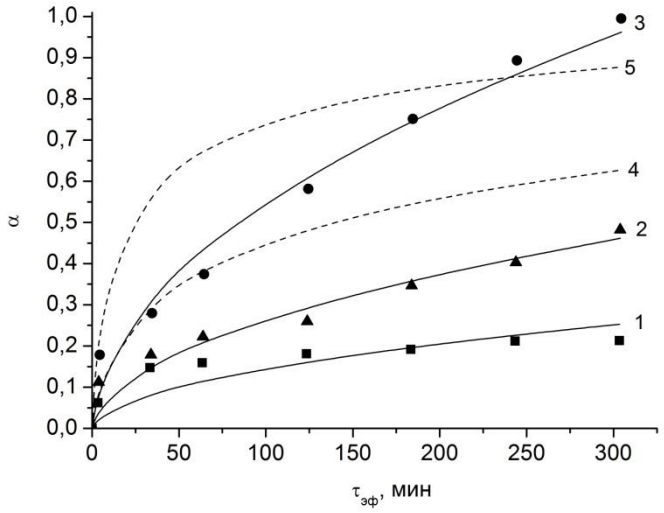


Рис. 3.30. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) степени образования $BaZrO_3$ (α) как функция эффективной продолжительности изотермической выдержки ($\tau_{эф}$) механоактивированных в течение 10 мин смесей ($BaCO_3$+ZrO_2): 1 - 900°С, 2 - 950°С, 3 - 1000°С. Пунктирными линиями обозначены данные по степени образования $SrZrO_3$ при нагреве механоактивированной в течение 10 мин смеси ($SrCO_3$+ZrO_2): 4 - 950°С, 5 - 1000°С.

Степень образования цирконата бария без применения МА в зависимости от времени нагревания вполне удовлетворительно аппроксимируется уравнением сжимающейся сферы, которое, как известно, соответствует модели реакции, лимитируемой процессами на границе раздела фаз. Для синтеза $BaZrO_3$ из механоактивированных смесей ($BaCO_3$+ZrO_2) наиболее подходящим оказалось уравнение параболического роста продукта, выведенное для взаимодействия плоских пластин. Несмотря на то, что кинетический анализ синтеза цирконатов бария и стронция имеет скорее формальный характер, результаты математической обработки экспериментальных данных и сам вид кинетических кривых (рис. 3.26, 3.29, 3.30) свидетельствуют о заметных уменьшениях диффузионных затруднений в случае синтеза $BaZrO_3$ в сравнении с синтезом $SrZrO_3$. Одной из причин этого является, вероятно, уже отмеченная большая разность молярных объемов цирконатов и ZrO_2. Для цирконата бария эта разность максимальна, что, по-видимому, приводит к значительному обнажению зерен ZrO_2 за счет скалывания цирконата и, как следствие, ускорению диффузии.

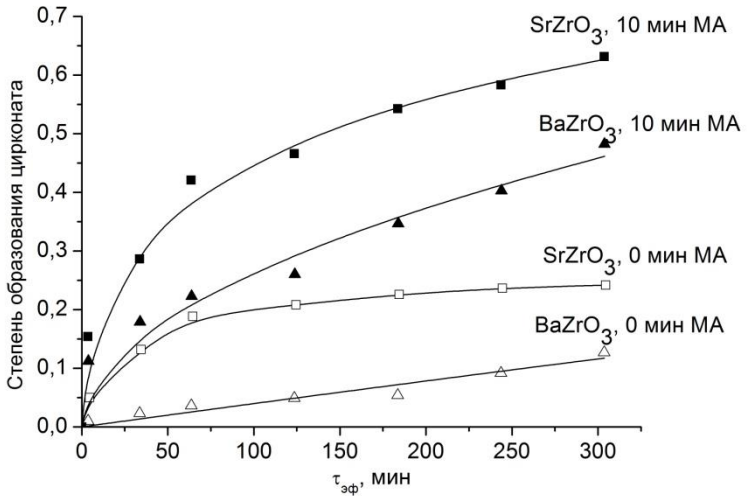


Рис. 3.31. Степени образования $BaZrO_3$ и $SrZrO_3$ в зависимости от эффективной продолжительности изотермической выдержки ($\tau_{эф}$) смесей реагентов при 950°С (в исходных смесях удельная поверхность ZrO_2 равна 0.79 м^2/г).

МА приблизительно одинаково повышает степень образования цирконатов стронция и бария. Об этом свидетельствуют сопоставительные данные по степени образования $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$ при 950°С для исходных и механоактивированных в течение 10 мин смесей, приведенные на рис. 3.31.

В разделе 3.2 показано, что с точки зрения увеличения скорости синтеза МА более эффективна для цирконата кальция по сравнению с цирконатом стронция.

Таким образом, относительная эффективность применения МА для синтеза цирконатов соответствует ряду: Ca>Sr≈Ba. Наблюдаемое снижение влияния МА на ускорение синтеза $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$ по сравнению с синтезом $CaZrO_3$, по-видимому, связано с различиями в механизмах синтеза и с действием отмеченных выше дополнительных ускоряющих факторов образования цирконатов стронция и бария, на фоне которых эффект МА не столь заметен.

3.4 Получение нанокристаллических цирконатов кальция, стронция и бария

Проведенные кинетические исследования показали, что МА смесей (MCO_3+ZrO_2) (M – Ca, Sr, Ba) заметно повышает скорость протекания реакций при последующем нагревании (разделы 3.1-3.3). Помимо увеличения скорости реакции использование МА имеет еще одно преимущество. Высокая степень дисперсности и гомогенности смеси реагентов в сочетании с накоплением ими структурных дефектов в результате интенсивной механической обработки не только интенсифицирует взаимодействие при последующем прокаливании, но и создает благоприятные условия для формирования продукта реакции в наноразмерной форме. Снижение температуры и продолжительности нагревания за счет МА препятствует укрупнению и кристаллизации частиц, обеспечивая полноту проведения реакции при сохранении наноструктуры продукта синтеза.

Для синтеза нанокристаллических цирконатов ЩЗМ использовали два образца диоксида циркония с удельной поверхностью 0.79 и 9.8 $м^2$/г.

На рис. 3.32 показаны рентгенограммы смеси $CaCO_3$ и ZrO_2 ($S_{уд}$(ZrO_2)=9.8 $м^2/г$), механоактивированной в течение 10 мин и прокаленной при 950°С (в течение 20 мин и 3 ч) и при 1300°С (в течение 10 ч). Согласно полученным данным для полного протекания синтеза $CaZrO_3$ достаточно прокаливания механоактивированной смеси в течение 20 мин при 950°С. Увеличение времени прокаливания приводит к росту степени кристалличности. Анализ уширения пиков $CaZrO_3$ с использованием метода Вильямсона-Холла показал, что после прокаливания механоактивированной смеси при 950°С в течение 20 мин и 3 ч средний размер кристаллитов (D_{XRD}) составил 50±5 и 285±30 нм соответственно (табл. 3.15). Средняя микродеформация решетки практически не зависит от продолжительности нагрева при 950°С в пределах изученного временного интервала и составляет 0.20±0.05%.

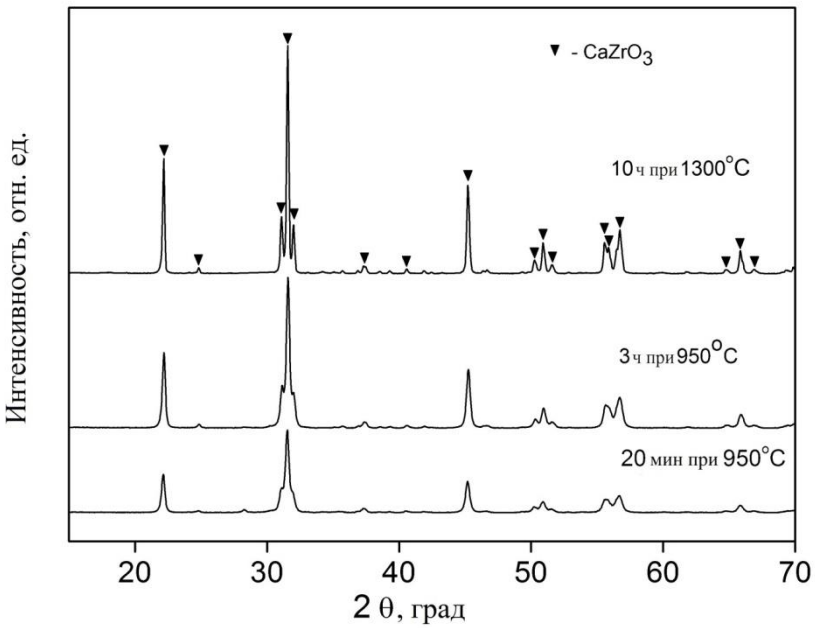
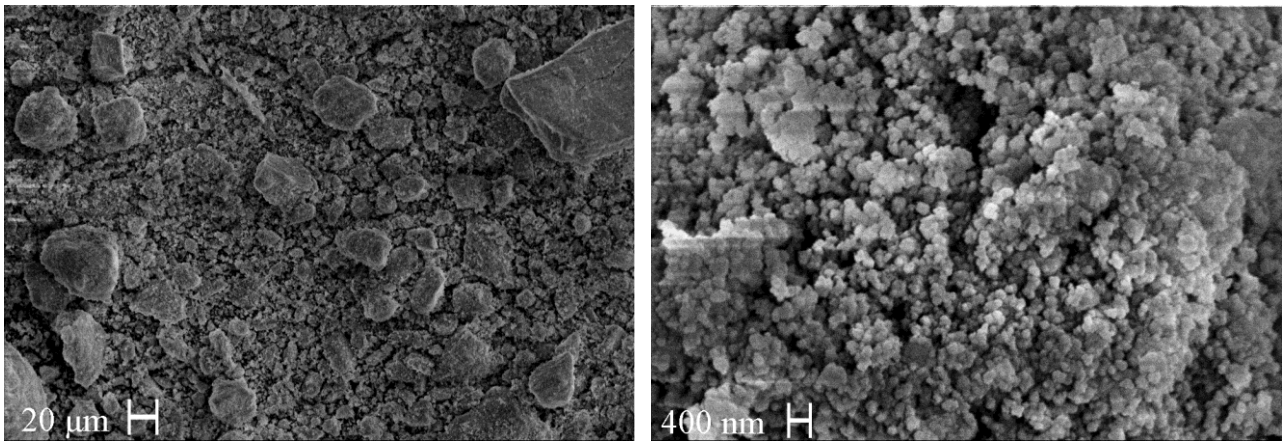


Рис. 3.32. Рентгенограммы смесей ($CaCO_3$+ZrO_2), механоактивированных в течение 10 мин и прокаленных при 950°С (в течение 20 мин и 3 ч) и при 1300°С (в течение 10 ч).

Условия получения нанокристаллических цирконатов стронция и бария с размером микрокристаллитов в диапазоне 30-100 нм приведены в таблице 3.15.

На рис. 3.33 представлено СЭМ-изображение цирконата бария, полученного прокаливанием при 1200°С в течение 1 часа механоактивированной смеси ($BaCO_3$+ZrO_2) (время МА – 10 мин). При небольшом увеличении (рис. 3.33а) видно, что размеры частиц цирконата бария лежат в диапазоне от субмикронных до нескольких десятков микрон. Более детальное изображение (рис. 3.33б) показывает, что крупные частицы $BaZrO_3$ являются агрегатами мелких частиц, размер большинства которых равен приблизительно 100 нм.



а б

Рис. 3.33. СЭМ-изображение $BaZrO_3$, полученного прокаливанием при 1200°С механоактивированной в течение 10 мин смеси ($BaCO_3$+ZrO_2). Продолжительность прокаливания - 1 час.

Средний размер кристаллитов для этого образца, определенный по уширению дифракционных пиков (рис. 3.34), составил D_{XRD}=64$\pm$13 нм (табл. 3.15), что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.35).

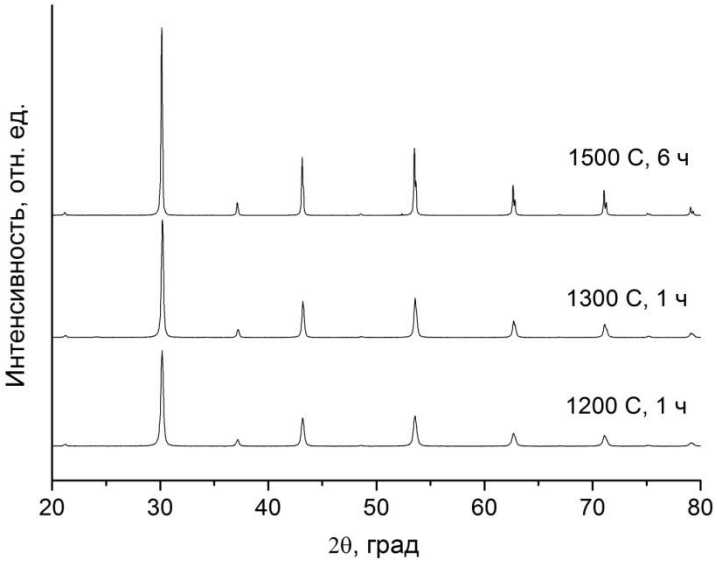


Рис. 3.34. Рентгенограммы смесей ($BaCO_3$+ZrO_2), механоактивированных в течение 10 мин и прокаленных при 1200°С в течение 1 ч, при 1300°С в течение 1 ч и при 1500°С в течение 6 ч.

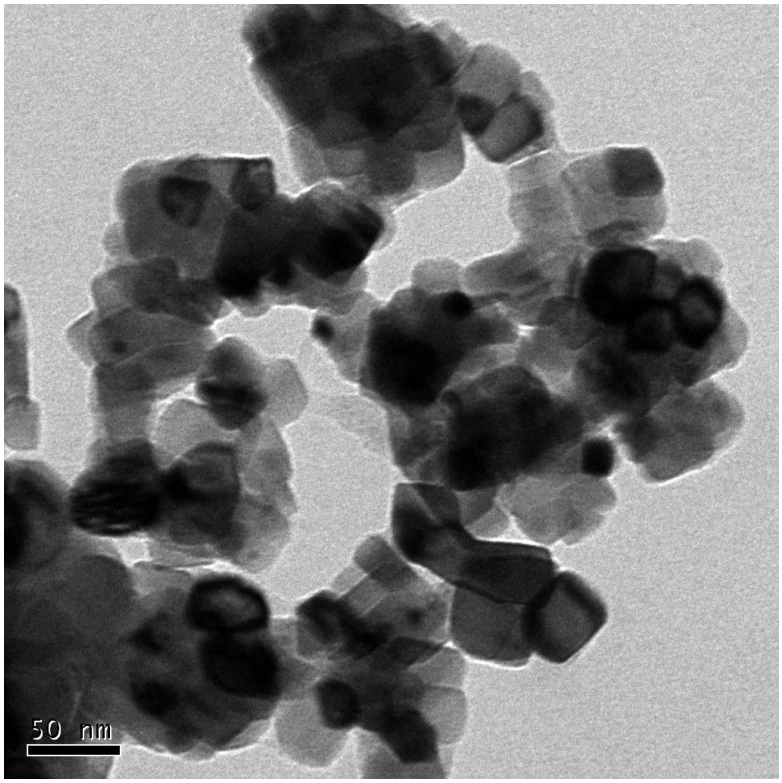


Рис. 3.35. ПЭМ-изображение $BaZrO_3$, полученного прокаливанием при 1200°С механоактивированной в течение 10 мин смеси ($BaCO_3$+ZrO_2). Продолжительность прокаливания - 1 час.

Таблица 3.15. Условия получения нанокристаллических цирконатов кальция, стронция и бария. D_{XRD} - средний размер кристаллитов по методу Вильямсона-Холла. (Время предварительной МА – 10 мин.)

Состав	$S_{уд}(ZrO_2)$ исх., м^2/г	Условия прокаливания		$D_{XRD}(MZrO_3)$, нм
		Температура, ^oC	Время	
$CaZrO_3$	9.8	950	20 мин	50±5
$CaZrO_3$	9.8	950	3 час	285±30
$SrZrO_3$	9.8	950	6 час	40±7
$SrZrO_3$	9.8	1000	1 час	33±5
$SrZrO_3$	9.8	1100	1 час	66±9
$SrZrO_3$	0.79	1050	5 час	52±1
$BaZrO_3$	9.8	1100	1 час	49±14
$BaZrO_3$	9.8	1200	1 час	64±13
$BaZrO_3$	9.8	1300	1 час	101±29
$BaZrO_3$	0.79	1050	5 час	54±10
$BaZrO_3$	0.79	1100	1 час	66±21

Таблица 3.16. Средние параметры элементарных ячеек синтезированных $CaZrO_3$, $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$

Соединение	Параметры ячейки, нм		
	a	b	c
$CaZrO_3$ (ромбич.)	0.5750±0.0005	0.8012±0.0005	0.5599±0.0005
$SrZrO_3$ (ромбич.)	0.5809±0.0006	0.8194±0.0009	0.5794±0.0005
$BaZrO_3$ (кубич.)	0.4185±0.0005	-	-

Значения средней микродеформации решетки цирконатов стронция и бария не превышали 0.20+0.5%. Средние параметры элементарных ячеек синтезированных $CaZrO_3$, $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$ (табл. 3.16) достаточно близки к справочным значениям (табл. 1.3). Таким образом, показано, что применение предварительной МА

смесей (MCO_3+ZrO_2) (M – Ca, Sr, Ba) позволяет получить нанокристаллические цирконаты ЩЗМ, обеспечивая при этом полное протекание синтеза.

3.5 Применение механоактивации для разложения бадделеитового концентрата методом прокаливания с карбонатом кальция с целью получения высокочистого диоксида циркония

В мире ежегодно потребляется сотни тысяч тонн циркония. Главным видом циркониевого сырья является минерал циркон $ZrSiO_4$, содержащий 65-66% ZrO_2. Из всего объема добычи циркониевого сырья 87% приходится на цирконовый концентрат, остальное – на бадделеитовый (бадделеит – природный диоксид циркония) и калдаситовый (калдаситовая руда включает смесь бадделеита и циркона). Около 85% общего объема производимого циркониевого сырья используется в виде цирконового концентрата (более 98% циркона), который нашел широкое применение для получения огнеупоров, а также строительной и технической керамики. Из оставшейся части производимого цирконового концентрата ~10% перерабатывается на ZrO_2 и другие соединения циркония, а 5% используется для получения металлического циркония и сплавов. Традиционно диоксид циркония применяется для производства высококачественных огнеупоров, термобарьерных покрытий, различных видов керамической продукции, пигментов, тугоплавких стекол, катализаторов, твердых электролитов, абразивов и режущих инструментов, фианитов (искусственных драгоценных камней). Новыми областями применения высокочистого ZrO_2, которые интенсивно развиваются в последние годы, являются волоконная оптика и керамические изделия для электроники. Металлический цирконий является эффективным легирующим компонентом при производстве стали и специальных сплавов (в т.ч. для имплантантов и нитей в нейрохирургии). Важная область его применения - производство тепловыделительных элементов для ядерных реакторов [3,147].

После того, как с распадом СССР Малышевское месторождение циркона, в котором была сосредоточена основная масса циркония страны, отошло к Украине

(Днепропетровская область), единственным в РФ предприятием, выпускающим цирконий содержащую минеральную продукцию – бадделеитовый концентрат (98-99% ZrO_2) - является ОАО «Ковдорский ГОК» (Мурманская область). Почти весь производимый этим предприятием бадделеитовый концентрат экспортируется, а потребности РФ в цирконии удовлетворяются за счет импорта циркона [148].

С учетом того, что цирконий включен в «Перечень основных видов стратегического минерального сырья», а также ситуации на рынке циркония в мире [148] РФ необходимо рассчитывать на собственные сырьевые источники. Важной задачей при этом является замещение экспорта минеральных концентратов их глубокой химико-технологической переработкой. Наиболее рациональным представляется создание малых производств, с небольшими по масштабам материальными потоками, выпускающих дорогостоящую продукцию. Следует отметить, что согласно оценкам [148] прогнозируется повышение спроса на чистый диоксид циркония (в связи с расширением сфер применения) и металлический цирконий (по причине ожидаемого увеличения мощностей в атомной энергетике).

Бадделеит - химически весьма инертный минерал. Для получения циркониевых соединений и высокочистого ZrO_2 цирконий из бадделеитового концентрата должен быть извлечен в раствор. Известны схемы переработки бадделеита с получением высокочистого диоксида циркония и попутных ценных компонентов, основанные на спекании концентрата с карбонатом (оксидом) кальция и последующем солянокислотном разложении спека для перевода циркония в раствор [149-151]. Недостатком этого подхода являются жесткие условия перевода бадделеита в метацирконат кальция при спекании, которое с приемлемой скоростью протекает при температурах не ниже 1150-1200°C. В связи с этим существенным является снижение температуры спекания.

С учетом полученных данных по кинетике синтеза $CaZrO_3$ с применением МА (раздел 3.1) были определены и экспериментально проверены условия получения цирконата кальция из бадделеитового концентрата в «мягких» условиях. На рис. 3.36 приведены степени образования цирконата кальция при прокаливании

механоактивированных в течение 10 мин смесей бадделеитового концентрата с кальцитом или оксидом кальция (мольное отношение Zr:Ca=1:1) в зависимости от продолжительности нагрева при 900°С. Использование кальцита в качестве кальций содержащего реагента (рис. 3.36, кривая 2) предпочтительнее по сравнению с оксидом кальция (рис. 3.36, кривая 1), поскольку свежеобразованный CaO как продукт термолиза кальцита в ходе прокаливания обладает повышенной реакционной способностью.

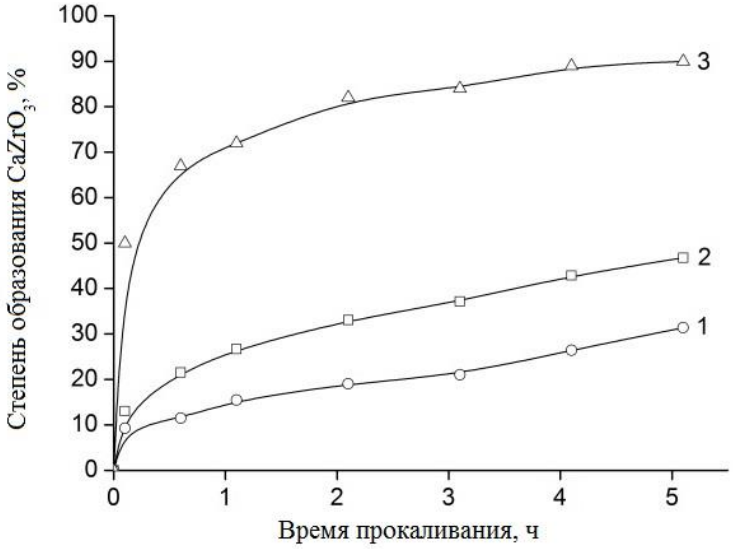


Рис. 3.36. Зависимость степени образования цирконата кальция (%) при прокаливании механоактивированных смесей бадделеитового концентрата со следующими реагентами при 900°С: 1 – CaO, 2 – $CaCO_3$, 3 – $CaCO_3$ в присутствии $CaCl_2$ (мольн. отн. ZrO_2:$CaCl_2$=1:0.25). Время механоактивации – 10 мин.

Механоактивация существенно увеличивает скорость взаимодействия бадделеитового концентрата с кальцитом, поскольку без применения механоактивации степень разложения бадделеитового концентрата после 5 ч прокаливания его смеси с $CaCO_3$ при 900°С не превышает 0.5%.

С целью уменьшения диффузионных затруднений при синтезе цирконата кальция из бадделеитового концентрата изучено влияние добавки хлорида кальция на степень образования $CaZrO_3$ с применением предварительной совместной

механоактивации с карбонатом кальция. Введение в исходную шихту $CaCl_2$ (мольное отношение ZrO_2:$CaCl_2$=1:0.25), ее последующая механоактивации в течение 10-12 мин и прокаливание при 900-950^oC продолжительностью до 5 час позволяет диоксид циркония из бадделеитового концентрата перевести в кислоторазложимый цирконат кальция на 95-98% (рис. 3.36, кривая 3). Таким образом, определены условия приготовления исходной шихты и ее механоактивации, которые позволяют снизить температуру прокаливания на 200-250^oC при обеспечении высокой степени образования цирконата кальция. Предложенный способ разложения бадделеитового концентрата защищен патентом РФ [152].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы и выводы

1. Получены экспериментальные данные по степени образования цирконатов ЩЗМ без применения и с применением предварительной механоактивации в центробежно-планетарной мельнице диоксида циркония и карбонатов ЩЗМ для области температур 800-1300°C (синтез $CaZrO_3$) и 900-1050°C (синтез $SrZrO_3$ и $BaZrO_3$). Установлено, что совместная предварительная механоактивация реагентов существенно эффективнее раздельной, что объясняется значительным ростом межфазной поверхности в первом случае.

2. С использованием основных уравнений кинетики твердофазных реакций проведен анализ данных по степени образования $MZrO_3$ (M – Ca, Sr, Ba) без применения и с применением механической обработки. Для описания синтеза цирконата кальция наиболее адекватными являются уравнения Яндера и Журавлёва-Лесохина-Темпельмана, для синтеза $SrZrO_3$ - уравнение Журавлёва-Лесохина-Темпельмана, для синтеза $BaZrO_3$ – уравнения сжимающейся сферы и параболического роста продукта.

3. Для синтеза $CaZrO_3$ в рамках макрокинетической модели с учетом данных по динамике межфазной поверхности и степени структурных изменений в реакционной смеси рассчитаны константы скорости реакции, энергии активации и величины избыточной энергии, накопленной при механоактивации.

4. Реакции образования цирконатов стронция и бария характеризуются более сложным механизмом по сравнению с синтезом $CaZrO_3$, что связано с проявлением эффекта Хедвала вследствие полиморфных превращений $SrCO_3$ и $BaCO_3$, особенностями диффузии и большей разницей молярных объемов $MZrO_3$ (M - Sr, Ba) и диоксида циркония. В области температур взаимодействия 950-1050°C впервые обнаружена инверсия относительной скорости образования цирконатов стронция и бария, которая объясняется различиями в механизмах и энергетике протекающих реакций.

5. Предварительная совместная механическая обработка исходных веществ позволяет заметно снизить температуру синтеза цирконатов ЩЗМ. Относительная эффективность применения механоактивации для ускорения образования цирконатов ЩЗМ соответствует ряду: Ca>Sr≈Ba. Определены режимы механоактивации и прокаливания механоактивированных смесей для получения нанокристаллических цирконатов ЩЗМ.

6. Разработан защищенный патентом РФ способ разложения бадделеита (природного диоксида циркония), позволяющий за счет применения механоактивации снизить на 200-250°C температуру его перевода в цирконат кальция для последующей переработки на высокочистый ZrO_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ. / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.

2. Sharma, A.D. Lattice dynamics of protonic conductors $AZrO_3$ (A = Ba, Sr & Pb). A comparative study. / A.D. Sharma, M.M. Sinha // Adv. Mater. Res. – 2013. – V. 685. – P. 191-194.

3. Оксиды титана, церия, циркония, иттрия и алюминия. Свойства, применение и методы получения. / Под ред. В.Н. Пармона. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2010. – 245 с.

4. Болдырев, В.В. Реакционная способность твердых веществ (на примере реакций термического разложения). – Новосибирск: Изд. СО РАН, 1997. – 303 с.

5. Химия твердого состояния. / Под ред. В. Гарнера. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 543 с.

6. Браун, М. Реакции твердых тел. / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей – М.: Мир, 1983. – 360 с.

7. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов. / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: МГУ, Наука, 2006. – 399 с.

8. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ. П.П. Будников, А.М. Гинстлинг – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.

9. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554 с.

10. Бутягин, П.Ю. Химическая физика твердого тела. – М.: Изд. МГУ, 2006. – 272 с.

11. Boldyrev, V.V. The Control of reactivity of Solids. / V.V. Boldyrev, M. Bulens, B. Delmon. – Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1979. – P. 1-229.

12. Schmalzried, H. Solid State Reactions. – Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1974. – 214 p.

13. Schmalzried, H. Chemical Kinetics of Solids. – Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: Wiley-VCH, 1995. – 439 p.

14. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения. – М.: Мир, 1988. – Т. 1. – 558 с.

15. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. – М.: Научный Мир, 2002. – 184 с.

16. Удалов, Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ. – СПб: изд. СПбГТИ(ТУ), 2012. – 147 с.

17. Аввакумов, Е.Г. Механохимический синтез сложных оксидов. / Е.Г. Аввакумов, В.А. Пушнякова // Хим. технология. – 2002. – № 5. – С. 6-17.

18. Петров, Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. 368 с.

19. Гинстлинг, А.М. О диффузионной кинетике реакций в сферических частицах / А.М. Гинстлинг, Б.И. Броунштейн // Журн. прикл. химии. – 1950. – Т. 23., № 12. – С. 1249-1259.

20. Журавлев, В.Ф. Кинетика реакций образования алюминатов и роль минерализаторов в этом процессе / В.Ф. Журавлев, И.Г. Лесохин, Р.Г. Темпельман // Журн. прикл. химии. – 1948. – Т. 2., № 9. – С. 887-902.

21. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.

22. Хайнике, Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 584 с.

23. Механохимический синтез в неорганической химии. / Под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 264 с.

24. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии. / А.И. Русанов. - СПб: Наука, 2006. - 221с.

25. Бутягин, П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии. / Бутягин П.Ю. // Успехи химии. – 1994. – Т. 63., № 12. – С. 1031-1043.

26. Зырянов, В.В. Механохимический синтез сложных оксидов. / Зырянов В.В. // Успехи химии. – 2008. – Т. 77., № 2. – С. 107-137.

27. Avvakumov, E.G. Soft mechanochemichal synthesis: a Basis for New Chemical Technologies. E.G. Avvakumov, M. Senna, N.V. Kosova. – Boston; Dordrecht; London: Kluwer Academic Publishers, 2001. – 201 p.

28. Кузьмич, Ю.В. Механическое легирование. / Ю.В. Кузьмич, И.Г. Колесникова, В.И. Серба, Б.М. Фрейдин – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2004. – 179 с.

29. Baláž, P. Mechanochemistry, Nanoscience and Minerals Engineering. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – 413 p.

30. Juhasz, A.Z. Mechanical activation of minerals by grinding, Pulverizing and Morphology of Particles. / A.Z. Juhasz, L. Opoczky – Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1990. – 234 p.

31. Ходаков, Г.С. Сорбционная механохимия твердых неорганических материалов. / Г.С. Ходаков // Коллоид. журн. – 1994. – Т. 56., № 1. – С. 113-128.

32. Ходаков, Г.С. Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 307 с.

33. Молчанов, В.В. Механохимия катализаторов. / В.В. Молчанов, Р.А. Буянов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69., № 5. – С. 476-493.

34. Kong, L.B. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. / L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey // Prog. Mater. Sci. – 2008. – V. 53., N 2. – P. 207-322.

35. Fuentes, A. F. Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods. / A. F. Fuentes, L. Takacs // J. Mater. Sci. – 2013. – V. 48., N 2. – P. 598-611.

36. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. / S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm et al. // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 41., N 1. – P. 413-447.

37. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. / P. Baláž, M. Achimovicová, M. Baláž et al. // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42., N 18. – P. 7571-7637.

38. Ермилов, А.Г. Предварительная механоактивация. / А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2012. – 135 с.

39. Молчанов, В.И. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. / В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов. – М.: Недра, 1981. – 161 с.

40. Ломовский, О.И. Механохимия в решении экологических задач : аналит. обзор. / О.И. Ломовский, В.В. Болдырев. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с.

41. A review of mechanochemistry applications in waste management. / X. Guo, D. Xiang, G. Duan, P. Mou // Waste Management. – 2010. – V. 30., N 1. – P. 4-10.

42. Zhang, D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. / D.L. Zhang // Progress in Materials Science 2004. – V. 49., N 3–4. – P. 537-560.

43. Боуден, Ф.П. Трение и смазка твердых тел. / Ф.П. Боуден, Л. Тейбор. – М.: Машгиз, 1960. – 202 с.

44. Bowden, F.P. Deformation heating and melting of solids in high-speed friction. / F.P. Bowden, P.A. Persson // Proc. Roy. Soc. – 1961. – V. A260. – P. 433-451.

45. Bowden, F.P. The surface temperature of sliding solids. / Bowden F.P., F.R.S. Thomas, P.H. Thomas // Proc. Roy. Soc. – 1954. – V. A223. – P. 29-40.

46. Weichert, R. On the temperature rise at the tip of a fast running crack / R. Weichert, K. Schönert // J. Mech. Phys. Solids. – 1974. – V. 22., № 2. – P. 127-133.

47. Болдырев, В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах. / В.В. Болдырев // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13., Вып. 6. – С. 1411-1421.

48. Thiessen, P.A. Gründlagen der Tribochemie. / P.A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinike. – Berlin: Akad.-Verl., 1966. – 194 p.

49. Мейер, К. Физико-химическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1972. – 479 с.

50. Уракаев, Ф.Х. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов. / Ф.Х. Уракаев, В.В. Болдырев // Неорг. материалы. 1999. – Т. 35., № 2. – С. 248-256.

51. Уракаев, Ф.Х. Моделирование механохимических процессов в неорганических системах: Дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук: 02.00.21. / Уракаев Фарит Хисамутдинович. – Новосибирск, 2005. – 335 с.

52. Уракаев, Ф.Х. и др. Изучение механизма разложения твердых неорганических соединений. / Ф.Х. Уракаев, В.В. Болдырев, О.Ф. Поздняков // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18., Вып. 2. – С. 350-358.

53. Кинетика выделения летучих продуктов при раскалывании монокристаллов неорганических соединений. / Ф.Х. Уракаев, О.Ф. Поздняков, В.В. Болдырев и др. // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19. Вып. 6. – С. 1442-1448.

54. Дремин, А.Н. Процессы, протекающие в твердых телах под действием сильных ударных волн. / А.Н.Дремин, О.Н. Бреусов // Усп. химии. – 1968. – Т. 37., Вып. 5. – С. 898-916.

55. Зырянов, В.В. Модель реакционной зоны при механическом нагружении порошков в планетарной мельнице. / В.В. Зырянов // Неорг. материалы. – 1998. – Т. 14., № 12. – С. 1525-1534.

56. Ярым-Агаев, Ю.Н. О короткоживущих активных центрах в гетерогенных химических реакциях. / Ю.Н. Ярым-Агаев, П.Ю. Бутягин // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 207. – С. 892-896.

57. Бутягин, П.Ю. Первичные активные центры в механохимических реакциях. / П.Ю. Бутягин // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1973. – Т. 18. – С. 90-95.

58. Колбанев, И.В. Исследование механохимических реакций с участием кварца методом ЭПР. / И.В. Колбанев, П.Ю. Бутягин // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48. – С. 1158-1161.

59. Стрелецкий, А.Н. Люминесценция и адсорбция кислорода на кварце. А.Н. Стрелецкий, П.Ю. Бутягин // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 225. – С. 1118-1121.

60. Ляхов, Н.З. Кинетика механохимических реакций. / Н.З. Ляхов, В.В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1982. – № 12., Вып. 5. – С. 3-8.

61. Бутягин П.Ю. Роль межфазных границ в реакциях низкотемпературного механохимического синтеза. / П.Ю. Бутягин // Коллоид. журн. – 1997. – Т. 59., № 4. – С. 460-467.

62. Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В. Макрокинетика механохимического синтеза в гетерогенных системах. / В кн.: Фундаментальные основы

механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2009. С. 127-148.

63. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. – Новосибирск: Наука. Новосибирское отделение, 1983. – 65 с.

64. Смоляков, В.К. Горение механоактивированных гетерогенных систем. / В.К. Смоляков // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41., № 2. – С. 90-97.

65. Goodenough, J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. / J.B. Goodenough // Rep. Prog. Phys. – 2004. – V. 67., № 11. – P. 1915–1993.

66. Hou, Z.F. Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic $CaZrO_3$. / Z.F. Hou // Physica B. – 2008. – V. 403., N 17. – P. 2624-2628.

67. Stoch, P. Crystal structure and ab initio calculations of $CaZrO_3$. / P. Stoch, J. Szczerba, J. Lis, D. Madej, Z. Pędzich // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – V. 32., № 3. – P. 665–670.

68. Du, Y. Thermodynamic Calculation of the Zirconia–Calcia System. / Y. Du, Z.P. Jin, P.Y. Huang // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – V. 75., № 11. – P. 3040-3048.

69. Koopmans, H.J.A. Powder Neutron Diffraction Study of the Perovskites $CaTiO_3$ and $CaZrO_3$. / H.J.A. Koopmans, G.M.H. Van de Velde, P.J. Gellings // Acta Crystallogr. – 1983. – Sect. C 39. – P. 1323-1325.

70. Jonas, S. A new non-silicate refractory of low thermal expansion. / S. Jonas, F. Nadachowskis, D. Szwagierczak // Ceram. Int. – 1998. – V. 24., № 3. – P. 211-216.

71. Hou, T.I. Mechanical Properties and Microstructure of Ca_2SiO_4–$CaZrO_3$ Composites. / T.I. Hou, W.M. Kriven // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77., № 1. – P. 65-72.

72. Rog, G. Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells. / G. Rog, M. Dudek, A. Kozlowska-Rog, M. Bucko // Electrochim. Acta – V. 47., № 28. – 2002. – P. 4523-4529.

73. Serena, S. Corrosion behavior of MgO/$CaZrO_3$ refractory matrix by clinker. / S. Serena, M.A. Sainz, A. Caballero // J. Eur. Ceram. – 2004. – Soc. V. 24., № 8. – P. 2399-2406.

74. Suzuki, Y. New Uniformly Porous $CaZrO_3$/MgO Composites with Three-Dimensional Network Structure from Natural Dolomite. / Y. Suzuki, P.E.D. Morgan, T. Ohji // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83., № 8. – P. 2091-2093.

75. Janke, D. Oxygen probes based on calcia-doped hafnia or calcium zirconate for use in metallic melts. / D. Janke // Metall. Trans. – 1982. – V. B 13., № 2. – P. 227-235.

76. Yajima, T. Proton conduction in sintered oxides based on $CaZrO_3$. / T. Yajima, H. Kazcoka, T. Yogo, H. Iwahara // Solid State Ionics. – 1991. – V. 47., № 3-4. – P. 271-275.

77. Gonenli, I.E. Chemical Synthesis of Pure and Gd-doped $CaZrO_3$ Powders. / I.E. Gonenli, A.C. Tas // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – V.19., № 13-14. – P. 2563-2567.

78. Pollet, M. Vibrational spectroscopy study of the lattice defects in $CaZrO_3$ ceramics. / M. Pollet, M. Daturi, S. Marinel // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – V. 24., № 6. – P. 1805-1809.

79. Prasanth, C.S. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline $CaZrO_3$ ceramics. / C.S. Prasanth, H. P. Kumar, Pazhani R., S. Solomon, J.K. Thomas // J. Alloys. Comp. – 2008. – V. 464., № 1-2. – P. 306-309.

80. Yu, T. Preparation and characterization of sol–gel derived $CaZrO_3$ dielectric thin films for high-k applications. / T. Yu, W. Zhu, C. Chen, X. Chen, R.G. Krishnan // Physica B. – 2004. – V. 348., № 1-4. – P. 440-445.

81. Qiu, X.Y. Thermal stability and dielectric properties of ultrathin $CaZrO_x$ films prepared by pulsed laser deposition. / X.Y. Qiu, H.W. Liu, F.F. Fang, M.J. Ha, X.H. Zhou, J.-M. Liu // Appl. Phys. A. – 2005. – V. 81., № 7. – P. 1431-1434.

82. Qiu, X.Y. Interfacial properties of high-k dielectric $CaZrO_x$ films deposited by pulsed laser deposition. / X.Y. Qiu, H.W. Liu, F. Fang, M.J. Ha, Z.G. Liu, J.-M. Liu // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88., № 18. – P. 182907.

83. Carlsson, L. Non-elastic Mechanical Behaviour in $SrZrO_3$ by Reorientation. / L. Carlsson // J. Mat. Sci. – 1970. – V. 5., № 4. – P. 335-339.

84. De Ligny, D. High-temperature heat capacity and thermal expansion of $SrTiO_3$ and $SrZrO_3$ perovskites. / D. De Ligny, P. Richet // Phys. Rev. – 1996. – V. B53., № 6. – P. 3013-3022.

85. Kennedy, B. J. High-temperature phase transitions in $SrZrO_3$. / B. J. Kennedy, C. J. Howard, B.C. Chakoumakos // Phys. Rev. – 1999. – V. B59, № 6. – P. 4023-4027.

86. Matsuda, T. High temperature phase transitions of $SrZrO_3$. / T. Matsuda, S. Yamakama, K. Kurosaki, S. Kobayashi // J. Alloys Compd. – 2003. – V.351. № 1-2. – P. 43-46.

87. Souptel, D. $SrZrO_3$ Single crystal growth by floating zone technique with radiation heating. / D. Souptel, G. Behr, A.M. Balbashov // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 236. – P. 583-588.

88. Mete E. Electronic and structural properties of a 4d perovskite: Cubic phase of $SrZrO_3$. / E. Mete, R. Shaltaf, S. Ellialtoglu // Phys. Rev. – 2003. – V. B68. – P. 035119.

89. Shende, R.V. Strontium Zirconate and Strontium Titanate Ceramics for High-Voltage Applications: Synthesis, Processing, and Dielectric Properties. / R.V. Shende, D.S. Krueger, G.A. Rosetti Jr., S.J. Lombardo // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84., № 7. – P. 1648-1650.

90. Charoonsuk, T. Synthesis of Monodispersed Perovskite Barium Zirconate ($BaZrO_3$) by the Sonochemical Method. / T. Charoonsuk, R. Baitahe, W. Vittayakorn, N. Atiwongsangthong, R. Muanghua, P. Seeharai, N. Vittayakorn // Ferroelectrics. – 2013. – V. 453., № 1. – P. 54-61.

91. Macario, L. R. An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of $BaZrO_3$ microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. / L. R. Macario, M. L. Moreira, J. Andres, E. Longo // Cryst. Eng. Comm. – 2010. – V. 12., № 11. – P. 3612–3619.

92. Azad, A. M. On the development of high density barium metazirconate ($BaZrO_3$) ceramics. / A. M. Azad, S. Subramaniam, T. W. Dung // J Alloys Compd. – 2002. – V. 334., № 1-2. – P. 118–130.

93. Vassen, R. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings. R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83. № 8. – P. 2023-2028.

94. Moreira M.L. Synthesis of Fine Micro-sized $BaZrO_3$ Powders Based on a Decaoctahedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method. / M.L. Moreira, J. Andrés, J.A. Varela, E. Longo // Cryst. Growth Des. – 2009. – V. 9., № 2. – P. 833-839.

95. Kanie, K. Hydrothermal synthesis of $BaZrO_3$ fine particles controlled in size and shape and fluorescence behavior by europium doping. / K. Kanie, Y. Seino, M. Matsubara, M. Nakaya, A. Muramatsua // New J. Chem. – 2014. – V. 38., № 8. – P. 3548-3555.

96. Nadler, M.R. Preparation and Properties of Calcium Zirconate. / M.R. Nadler, E.S. Fitzsimmons // J. Am. Ceram. Soc. – 1955. – V. 38., № 6. – P. 214-217.

97. Iwahara, H. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. / H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki // Solid State Ionics. – 1993. – V. 61., № 1-3. – P. 65-69.

98. Bohn, H. G. Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$. / H. G. Bohn, T. Schober // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83., № 4. – P. 768-772.

99. Шуменко, В.Н. Взаимодействие бадделеита с окисью и карбонатом кальция. / В.Н. Шуменко, В.А. Коленкова, М.Н. Дорохина // Изв. ВУЗ. Цвет. Мет. – 1974. – № 3. – С. 96-100.

100. Келер, Э.К. О реакциях взаимодействия в твердых фазах двуокиси циркония с окисями магния кальция и бария. / Э.К. Келер, Н.А. Година // Огнеупоры. – 1953. – № 9. – С. 416-426.

101. Келер, Э.К. Влияние минерализаторов на процесс спекания щелочноземельных металлов. / Э.К. Келер, Н.А. Година, А.К. Кузнецов, А.Б. Андреева // ЖПХ. – 1957. – Т. 30., № 5. – С. 682-689.

102. Келер, Э.К. Синтез и физико-технические свойства цирконатов стронция и бария. / Э.К. Келер, А.К. Кузнецов // ЖПХ. – 1961. – Т. 34., № 10. – С. 2146-2153.

103. Бойс, Г.В. Взаимодействие ZrO_2 с карбонатами щелочноземельных металлов / Г.В. Бойс, Е.И. Гиндин, Н.А. Михайлова, Э.И. Продавцова, В.Г. Прохватилов // Неорг. Мат. – 1976. – Т. 12., № 3. – С. 456-460.

104. Rog, G. Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells. / G. Rog, M. Dudek, A. Kozlowska-Rog, M. Bucko // Electrochimica Acta. – 2002. – V. 47. № 28. – P. 4523-4529.

105. Pat. 1420103 CN, Int. Cl.^{7} C 04 B 35/48, 35/484. Method for producing electric smelting calcium zirconate / Z. Song, Q. Li, D. Ma, J. Wen, F. Yuan, S. Deng; Zhenzhong Electric Smelting Zi. – № 2001145519; appl. 27.12.01; publ. 28.05.03.

106. Беляев, И.Н. Синтез титанатов и цирконатов щелочноземельных металлов из карбонатов и диоксидов в присутствии ионных расплавов. / И.Н. Беляев, В.И. Лупейко, И. Налбандян, Т.И. Ефремова // Журн. неорг. химии. – 1979. – Т. 24., № 4. – С. 881-884.

107. Li, Z. Low-Temperature Synthesis of $CaZrO_3$ Powder from Molten Salts. / Z. Li, W.E. Lee, S. Zhang // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – V. 90., № 2. – P. 364-368.

108. Fazli, R. The effects of raw materials particle size and salt type on formation of nano-$CaZrO_3$ from molten salts. / R. Fazli, M. Fazli, F. Golestani-fard, A. Mirhabibi // Ceramics Int. – 2013. – V. 38., № 7. – P. 5775-5781.

109. Lee, W.J. Decreasing of $CaZrO_3$ sintering temperature with glass frit addition. / W.J. Lee, A. Wakahara, B.H. Kim // Ceramics Int. – 2005. – V. 31., № 4. – P. 521-524.

110. Lu, Z. Shape-controlled synthesis and characterization of $BaZrO_3$ microcrystals. / Z. Lu, Y. Tang, L. Chen, Y. Li // J. Cryst. Growth. – 2004. – V. 266., № 4. – P. 539-544.

111. Nakashima, K. Preparation of $BaZrO_3$ nanoparticles using a solvothermal reaction. / K. Nakashima, T. Goto, S. Iwatsuki, M. Kera, I. Fujii, S. Wada // Mater. Sci. Eng. – 2011. – V. 18. – № 092049.

112. Prastomo, N. High surface area $BaZrO_3$ photocatalyst prepared by base-hot-water treatment. / N. Prastomo, N. H. B. Zakaria, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai, A. Matsuda // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – V. 31., № 14. – P. 2699-2705.

113. Yu, T. Preparation and characterization of sol–gel derived $CaZrO_3$ dielectric thin films for high-k applications. / T. Yu, W.G. Zhua, C.H. Chen, X.F. Chen, R.G. Krishnan // Physica B. – 2004. – V. 348., № 1-4. – P. 440–445.

114. Brzezinska-Miecznik, J. Barium zirconate ceramic powder synthesis by the coprecipitation–calcination technique. / J. Brzezinska-Miecznik, K. Haberko, M. M. Bucko // Mater. Lett. – 2002. – V. 56., № 3. – P. 273-278.

115. Gonenli, I. E. Chemical Synthesis of Pure and Gd-doped $CaZrO_3$ Powders. / I. E. Gonenli, A.C. Tas // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – V. 19., № 13-14. – P. 2563-2567.

116. Kumar, H.P. Characterization and sintering of $BaZrO_3$ nanoparticles synthesized through a single-step combustion process. / H.P. Kumar, C. Vijayakumar, C.N. George, S. Solomon, R. Jose, J.K. Thomas, J. Koshy // J. Alloys Compd. – 2008. – V. 458., № 1-2. – P. 528-531.

117. Ianos, R. Solution combustions synthesis of calcium zirconate, $CaZrO_3$, powders. / R. Ianos, P. Barvinschi // J. Solid St. Chem. – 2010. – V. 183., № 3. – P. 491-496.

118. Manik, S.K. X-ray microstructure characterization of ball-milled nanocrystalline microwave dielectric $CaZrO_3$ by Rietveld method. / S.K. Manik, S.K. Pradhan // J. Appl. Cryst. – 2005. – V. 38., № 2. – P. 291-298.

119. Ye, G. Mechanochemical Activation-Assisted Low-Temperature Synthesis of $CaZrO_3$. / G. Ye, T. Troczynski // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – V. 90., № 1. – P. 287-290.

120. Antunes, I. Mechanosynthesis of nanopowders of the proton-conducting electrolyte material $Ba(Zr, Y)O_{3-\delta}$. / I. Antunes, A. Brandao, F.M. Figueiredo, J.R. Frade, J. Gracio, D.P. Fagg // J. Solid St. Chem. – 2009. – V. 182., № 8. – P. 2149-2156.

121. Копылов, А.В. Механохимическое взаимодействие карбоната бария с окислами элементов IV, V и VI групп периодической системы элементов. / А.В. Копылов, Е.Г. Аввакумов, Ф.Х. Уракаев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1979. – Т. 4., № 9. – С. 8-14.

122. Марчев, В.М. О возможности механохимического синтеза цирконатов кальция, стронция и бария. / В.М. Марчев, Г.Г. Господинов, Д.Г. Стоянов // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69., № 3. – С. 371-373.

123. А.с. 1375328 СССР, МКИЗ В 02 С 17/08. Способ обработки диэлектрических материалов. / В.В. Зырянов, В.Ф. Сысоев, В.В. Болдырев, Т.В. Коростелева. – № 4066543/31-33 ; заявл. 05.05.86 ; опубл. 05.02.88, Бюл. № 7. – 39 с.

124. Пискунов, Н. С. Дифференциальное и интегральное исчисления для вузов. – М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1985. – 432 с.

125. Елинсон, С.В. Аналитическая химия циркония и гафния. Серия: «Аналитическая химия элементов». / С.В. Елинсон, К.И. Петров. – М.: Наука, 1965. – 240 с.

126. Yokogawa, H. Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds. / H. Yokogawa // J. Nat. Chem. Lab. Ind. – 1988. – V. 83. Spec. Issue. – P. 27-121.

127. Поваров, В.Г. Кинетика процесса образования феррита в системе LI_2CO_3-Fe_2O_3. / В.Г. Поваров, Э.П. Бляндур // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40., № 4. – С. 520-524.

128. Брандт, З. Анализ данных. Статистические и вычислительные методы для научных работников и инженеров. – М.: Мир, 2003. – 686 с.

129. Аввакумов, Е.Г. «Мягкий» механохимический синтез основа новых химических технологий. / Е.Г. Аввакумов // Химия в интер. уст. разв. – 1994. – Т. 2., № 2-3. – С. 541-558.

130. Герасимов, К.Б. Измерение фоновой температуры при механическом сплавлении в планетарных центробежных мельницах. / К.Б. Герасимов, А.А. Гусев, В.В. Колпаков, Е.Ю. Иванов // Сиб. хим. журнал. – 1991. – Вып. 3. – С. 140-145.

131. Qi, M. Structural transition of zirconia during mechanical attrition. / M. Qi, H.J. Fecht // Mater. Sci. Forum. – 1998. – V. 269-272. – P. 187-192.

132. Jiang, J.Z. Structure and thermal stability of nanostructured iron-doped zirconia prepared by high-energy ball milling. / J.Z. Jiang, F.W. Poulsen, S. Morup // J. Mater. Res. – 1999. – V. 14., № 4. – P. 1343-1352.

133. Cao, W. Mechanical alloying and thermal decomposition of $(ZrO_2)_{0.8}$-(α-$Fe_2O_3)_{0.2}$ powder for gas sensing applications. / W. Cao, O.K. Tan, W. Zhu, B. Jiang // J. Solid. State. Chem. – 2000. – V. 155., № 2. – P. 320-325.

134. Кузнецов, П.Н. Твердофазные превращения моноклинного оксида циркония при механической обработке в аппаратах различного типа. / П.Н. Кузнецов, Л.И. Кузнецова, А.М. Жижаев, Г.Л. Пашков, В.В. Болдырев // Химия в интер. уст. разв. 2004. – Т. 12., № 1. – С. 193-199.

135. Карагедов, Г.Р. Особенности наноизмельчения α-Al_2O_3 и ZrO_2. / Г.Р. Карагедов, Е.А. Рыжиков, С.С. Шацкая // Химия в интер. уст. разв. – 2002. – Т. 10., № 1-2. – С. 89-98.

136. Karagedov, G.R. Role of metal additives in mechanochemical phase transformation of zirconia. / G.R. Karagedov, S.S. Shatskaya, N.Z. Lyakhov // J. Mater. Sci. – 2007. – V. 42., № 18. – P. 7964-7971.

137. Stubicar, N. X-ray diffraction study of microstructural evolution of some ZrO_2–Y_2O_3–MgO powder mixtures induced by high-energy ball milling. / N. Stubicar,

V. Bermanec, M. Stubicar, D. Popovic, W.A. Kaysser // J. Alloys. Compd. – 2004. – V. 379., № 1-2. – P. 216-221.

138. Garvie, R.C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. / R.C. Garvie // J. Phys. Chem. – 1965. – V. 69., №. 4. – P. 1238-1243.

139. Chraska, T. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. / T. Chraska, A.H. King, C.C. Berndt // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – V. 286., №. 1. – P. 169-178.

140. Djurado, E. Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry. / E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau // J. Solid. State. Chem. – 2000. – V. 149., №. 2. – P. 399-407.

141. Mayo, M.J. Thermodynamics for Nanosystems: Grain and Particle-Size Dependent Phase Diagrams. / M.J. Mayo, A. Suresh, W.D. Porter // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2003. – V. 5., №. 2. – P. 100-109.

142. Tromans, D. Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation. / D. Tromans, J.A. Meech // Miner. Eng. – 2001. – V. 14., № 11. – P. 1359-1377.

143. Molodetsky, I. Energetics of X-ray-amorphous zirconia and the role of surface energy in its formation. / I. Molodetsky, A. Navrotsky, M.J. Paskowitz, V.J. Leppert, S.H. Risbud // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – V. 262., № 1-3. – P. 106-113.

144. Wang, C. On the thermodynamic modelling of the Zr-O system. / C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger // CALPHAD. – 2004. – V. 28., № 3. – P. 281-292.

145. Ohlberg, S.M. Determination of percent crystallinity in partly devitrified glass by X-ray diffraction. / S.M. Ohlberg, D.W. Strickler // J. Am. Ceram. Soc. – 1962. – V. 45., № 4. – P. 170-171.

146. Химическая энциклопедия в 5 томах. / Гл. ред. Кнунянц И.Л. – М.: Советская Энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 242 с.

147. Архипова Н. А. Цирконий: состояние и перспективы развития мирового рынка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.zirconium.ru/articles/18.

148. Гулевская, Г.С. Цирконий. Минерально-сырьевая база и перспективы развития мирового рынка. / Г.С. Гулевская, Н.А. Архипова. – Повышение инвестиционной привлекательности комплексных редкометалльных месторождений с целью подготовки их к лицензированию и освоению. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – М.: ИМГРЭ, 2014. – С. 16-17.

149. Коленкова, М.А. Новое отечественное циркониевое сырье и способы его переработки. / М.А. Коленкова, В.И. Шуменко, М.Н. Дорохина, Н.А. Сафуанова. – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1980. – 47 с.

150. Воскобойников, Н.Б. Получение высокочистого диоксида циркония из бадделеита. / Н.Б. Воскобойников, Г.С. Скиба // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 69., № 5. – С. 723-726.

151. Лебедев, В.Н. О возможности комплексной переработки бадделеитового концентрата. / В.Н. Лебедев, Э.П. Локшин, Н.А. Мельник, Т.Е. Щур, Л.А. Попова // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т.77., № 5. – С. 712-714.

152. Пат. 2508412 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/14, 3/10 (2006.01). Способ переработки бадделеитового концентрата / А.М.Калинкин, К.В. Балякин, Е.В. Калинкина; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2012146947/02; заявл. 02.11.12; опубл. 27.02.14, Бюл. №6.