

УДК 544.576

DOI: 10.15372/KhUR2024590

EDN: ZLFAED

Механические методы активации в неорганическом материаловедении

Е. Г. АВБАКУМОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: ega@academ.org*

(Поступила 17.05.2024; после доработки 26.06.2024; принята к печати 30.08.2024)

Аннотация

В новых материалах нуждаются многие отрасли науки и техники. Для их получения используют разные методы. В частности, один из перспективных методов, используемых как на стадии подготовки к термическому синтезу материалов, так и в качестве самостоятельного, – механическая активация твердых веществ. Разработке фундаментальных основ механохимических технологий посвящены исследования отечественных и зарубежных научных организаций. В настоящей работе обобщены и сформулированы некоторые закономерности механохимических реакций, таких как реакции гидратированных соединений и механически стимулированные твердофазные термические реакции, указаны наиболее эффективные направления их применения. Приведены примеры синтеза материалов, обладающих ценными свойствами для использования в современной технике.

Ключевые слова: термодинамические и кинетические закономерности механохимических реакций, синтез в смесях гидратированных соединений, механически стимулированный твердофазный синтез

ВВЕДЕНИЕ

Проблема синтеза материалов, обладающих важными для практического применения свойствами, является одной из актуальных в настоящее время. Недостаток обычно используемого твердофазного термического синтеза заключается в низкой скорости реакций, так как последние лимитируются скоростью диффузионных процессов, которые протекают с заметным эффектом только при высоких температурах. Для ускорения процессов синтеза привлекаются новые физические методы, среди которых в последнее время выдвинулся на передний план метод механической активации, заключающийся в обработке смесей твердых веществ в измельчительно-активирующих аппаратах. В ходе совместной механической обработки смесей твер-

дых веществ происходит их измельчение, и они подвергаются пластическим деформациям. При этом ускоряются процессы массопереноса и происходит эффективное смешение компонентов на атомном уровне, что и обеспечивает ускорение химического взаимодействия между твердыми реагентами.

В современном материаловедении наибольший интерес представляют материалы с уникальными свойствами, такими как высокая температура плавления, низкий коэффициент термического расширения, высокие твердость и износостойкость, высокая проводимость или высокое сопротивление, наличие пьезо- или пирозлектрических свойств и т. д. Многими из указанных характеристик обладают простые и сложные оксиды и соединения переходных металлов с углеродом, азотом, бором, серой. В настоящей

работе обобщены способы получения указанных соединений с применением метода механической активации. Для выбора наиболее оптимальных путей его реализации предложены новые варианты метода, учитывающие химические свойства реагентов, а также энергетику химических реакций, протекающих под влиянием механической активации, а именно: **мягкий механохимический синтез**, предполагающий использование гидратированных соединений в качестве исходных компонентов, и **механически стимулированный экзотермический твердофазный синтез**. Перспективы использования мягкого механохимического метода для синтеза материалов описаны в обзоре [1]. Однако со времени его выхода появились новые работы, внесшие вклад в развитие данного метода. Настоящую работу следует рассматривать как продолжение вышеуказанного обзора. Обилие опубликованных статей столь велико, что многие важные работы неизбежно могут быть упущены. Автор надеется, что основные идеи и представления будут понятны читателям, невзирая на указанный недостаток.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

К настоящему времени с помощью механической активации реализованы синтезы большого числа соединений, установлены некоторые закономерности протекания механохимических реакций и изучены механизмы происходящих процессов. Эти исследования обобщены в ряде обзоров и монографий [2–9].

Прежде чем переходить к описанию конкретных работ, остановимся на некоторых общих закономерностях, присущих не только механохимическим, но и другим химическим процессам.

Вероятность протекания химических реакций определяется термодинамическими расчетами разности значений изобарно-изотермических потенциалов (изменение свободной энергии Гиббса, ΔG) для конечных продуктов ($\Delta G_{\text{кон}}$) и исходных реагентов ($\Delta G_{\text{исх}}$).

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum \Delta G_{\text{кон}} - \sum \Delta G_{\text{исх}} \quad (1)$$

Реакция протекает самопроизвольно в направлении уменьшения свободной энергии, т. е. реакция идет в прямом направлении, если $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$ и в обратном направлении, если $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$.

Образование продукта происходит преимущественно в системах с отрицательными значе-

ниями термодинамического потенциала. То же самое имеет место и в механохимических реакциях. Так, нами было исследовано восстановление диоксида олова алюминием, кремнием, вольфрамом и углеродом, и показано, что существует прямая корреляция между величинами термодинамических потенциалов реакции и динамикой восстановления диоксида в условиях механической активации [7, 9].

Одной из плодотворных идей современной химии является концепция электроотрицательностей элементов. Ее выводами успешно пользуются в самых разных областях химии [10, 11]. Электроотрицательность (X) атома – это величина, характеризующая относительную способность атома в молекуле приобретать отрицательный заряд. Мерой электроотрицательности, согласно Малликену [12], может быть сумма потенциала ионизации атома и сродства атома к электрону. Полинг (Паулинг) [13] предложил другой, более сложный способ определения значений электроотрицательности. Он установил связь между разностью электроотрицательностей атомов в молекуле АВ с тепловым эффектом (Q) их образования из атомов А и В:

$$X_A - X_B = 0.208 \sqrt{Q} \quad (2)$$

В развитие данной концепции было предложено для характеристики молекул использовать понятие средней орбитальной электроотрицательности соединения ($X_{\text{ср}}$) [13]:

$$X_{\text{ср}} = (\sum n_i X_i) / \sum n_i \quad (3)$$

где n_i – число атомов в соединении, X_i – электроотрицательность атома по Малликену [12].

Для реакций в двух- и в многокомпонентных системах рассчитать свободную энергию Гиббса реакций иногда трудно из-за отсутствия справочных данных. Авторами [14, 15] установлена хорошая корреляция между величиной $\Delta G_{\text{реакции}}$ и величиной ΔX , рассчитываемой по уравнению

$$\Delta X = \sum X_{\text{кон}} - \sum X_{\text{исх}} \quad (4)$$

где $X_{\text{кон}}$ и $X_{\text{исх}}$ – электроотрицательность конечных и исходных соединений в реакции соответственно.

Значения электроотрицательностей табулированы почти для всех элементов таблицы Менделеева, и расчет средних орбитальных электроотрицательностей соединений не представляет особых проблем. По этой причине уравнение (4) может быть использовано для оценки вероятности протекания реакций в смесях твердых веществ, когда термодинамические данные для них труднодоступны или отсутствуют, вместо уравнения (1) для свободной энергии Гиббса ре-

акции. Указанное уравнение (4) не противоречит уравнению (1), так как согласно определению, данному Полингом для электроотрицательности, она связана с тепловым эффектом образования молекулы из атомов.

Вероятность синтеза соединений при механической активации смесей твердых веществ зависит не только от разности энергий Гиббса для конечных продуктов и исходных реагентов, но и от ряда других факторов, в частности от разности твердостей реагентов [7]. Чем пластичнее вещества, участвующие в твердофазной реакции, тем больше контакт между частицами и тем выше скорость синтеза. Установлена также корреляция между скоростью твердофазной реакции и размерами реагирующих частиц: чем меньше размер, тем выше скорость реакции [8].

Подводящая к смесям механическая энергия трансформируется в другие виды энергии, основными из которых следует считать тепловую и энергию, накопленную материалом. При этом, если тепловая составляющая – это, как правило, потери, то накопленная материалом энергия может быть использована в реакционном процессе. Исходные реагенты превращаются в конечные продукты в результате взаимодействия упругих напряжений и химических сил. Упругие напряжения повышают внутреннюю энергию реагентов. Соответственно, термодинамические параметры исходных реагентов, промежуточных веществ и конечных продуктов отличаются от стандартных значений, что приводит к различиям в величинах констант равновесия и энтальпий реакции.

Считается, что среди двух основных термодинамических факторов – температуры и давления, имеющих место при механическом воздействии, наиболее важным является давление. Под его воздействием в твердых телах возникают сдвиговые напряжения, и работа, производимая упругими напряжениями, затрачивается на преодоление энергетического барьера, разделяющего в элементарных актах исходное и конечное состояния. Следовательно, изменяются кинетические параметры и вносится дополнительный вклад в энтальпию реакций.

В смесях твердых веществ скорость взаимодействия (da/dt) определяется величиной площади контактирующих участков, зависящих от энергии механического воздействия и механических свойств твердых тел:

$$da/dt = K_m x S_n \quad (5)$$

где K_m – константа, характеризующая вероятность реакции при данных условиях механиче-

ского воздействия; x – вероятность контактирования твердых частиц; S_n – площадь контакта между частицами [9].

На начальных стадиях механической активации смеси идет измельчение в равной степени всех компонентов смеси. Поскольку твердость гидратированных соединений в 3–4 раза ниже, чем негидратированных, то и процесс измельчения идет быстрее. Кроме того, из гидратированных соединений выделяется некоторое количество воды за счет их частичной дегидратации. В соответствии с эффектом Ребиндера происходит снижение их прочности и процесс измельчения ускоряется. Мелкие частицы объединяются и образуют глобулы [16].

Причиной агрегирования является переход вещества в состояние пластического течения, и именно это состояние ответственно за ускорение химического взаимодействия. Из приведенных данных следует, что для активации твердых тел необходимо реализовать такие условия, при которых максимально быстро наступало бы пластическое течение твердых реагентов. Этого можно достигнуть либо увеличением механических параметров (скорости нагружения, мощности аппарата и др.), либо использованием в качестве исходных более мелких частиц реагентов, которые сразу могут переходить при активации в состояние пластического течения.

Согласно вышесказанному, скорость реакции в смесях твердых веществ, протекающей в измельчительных аппаратах, с учетом закона действующих масс может быть выражена уравнением

$$da/dt = K_m x S_n (1 - \alpha) (1 - e\alpha) \quad (6)$$

где K_m – энергетическая константа, характеризующая величину механического воздействия в используемом аппарате и не зависящая от времени обработки; e – коэффициент, учитывающий отклонение состава смеси от стехиометрического, $e = c/l$ (где c – стехиометрический коэффициент, l – молярное отношение между А и В в исходной смеси).

В случае, когда на начальных стадиях измельчения удельная поверхность линейно зависит от времени измельчения (т. е. $S_n = kt$), где k – константа измельчения из уравнения кинетики измельчения $S_n = S_m (1 - e^{-kt})$. Интегрирование уравнения приводит к виду

$$\alpha/(1 - \alpha) = Kt^2 \quad (7)$$

где $K = K_m x S_m$.

Как указывалось выше [16], мелкие частицы образуют глобулы, в которых частицы связаны друг с другом и находятся в постоянном кон-

такте, тогда можно принять, что S_n является константой и не изменяется в ходе обработки. С учетом этого фактора получается уравнение

$$\alpha/(1 - \alpha) = Kt \quad (8)$$

аналогичное уравнению бимолекулярной реакции, но физический смысл константы K отличается от такового в молекулярной кинетической теории химических реакций. Указанное уравнение удовлетворительно описывает экспериментальные данные при больших механических нагрузках. Выяснению физического смысла константы K и ее количественным характеристикам посвящен ряд статей [17, 18].

ПРИМЕНЕНИЕ МЯГКОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Исходными компонентами в мягком механохимическом синтезе являются соединения, содержащие гидроксидные группы и связанную воду, — гидроксиды и твердые кислоты, основные и кислые соли, кристаллогидраты и т. д. [6]. Твердость этих соединений в 3–4 раза ниже, чем твердость безводных, что позволяет снизить уровень механических нагрузок в ходе активации. Образующийся в ходе механической активации продукт может быть в кристаллическом или рентгеноаморфном состоянии. Для последнего необходима термическая обработка при невысоких температурах.

Ранее в работе [19] были рассмотрены особенности и преимущества данного метода для разных реакций. На основании совокупности полученных результатов установлено, что различие в кислотно-основных свойствах соединений играет большую роль в этих реакциях. Чем оно больше, тем выше скорость реакции и глубина взаимодействия. Одним из продуктов реакций в смесях гидратированных соединений является вода. Причем термодинамически более выгодны реакции, в которых участвует минимальное количество воды.

Хорошим примером высокой эффективности метода служат данные, приведенные в работе [20], в которой реализован мягкий механохимический синтез молибдата кальция из кристаллогидрата $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Кристаллический CaMoO_4 образуется после активации смеси в вибрационной мельнице ВМ-4 в течение 5 мин и не требует термической обработки. Без активации аналогичный продукт образуется при прокаливании при температуре 650 °С.

В настоящее время широкое применение в различных отраслях техники находят керамические материалы на основе $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств этой системы: высокой химической и термической стабильности, а также, с одной стороны, более низкой склонности к низкотемпературной деградации, с другой — коммерческой доступности. Предназначенный для смесевой корундовой керамики оксид циркония (ZrO_2), стабилизированный 3 % иттрия, получен в высокодисперсном состоянии путем мягкого механохимического синтеза. Это обеспечило получение высококачественной смесевой керамики $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [21].

Также этот метод использован авторами [22] для получения твердых растворов циркона (ZrSiO_4) с церием.

Получение алюмомагниевого и алюмоникелевой шпинелей методом мягкого механохимического синтеза успешно реализовано в работе [23].

Вопросам синтеза носителей катализаторов, в том числе с использованием мягкого механохимического синтеза, посвящен обзор [24].

МЕХАНИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ

Другой метод, позволяющий существенно снизить энергозатраты на механическую активацию, основан на использовании тепла экзотермических реакций между реагентами. Этот вклад существенно выше, чем тепловые разогревы за счет перехода части механической энергии в тепловую. Экзотермический тепловой эффект проявляется в большинстве механохимических реакций и приводит к ускорению химического взаимодействия. Причем оно приобретает иногда взрывной характер, что сближает его с методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, однако отличается от него способом инициирования реакции.

Процессы на основе экзотермических реакций, в частности восстановление оксидов металлическими восстановителями, давно используются в практике (алюмотермия, магниетермия). Успешно они применяются и в настоящее время для получения высокодисперсных металлических порошков из смесей оксидов металлов с магнием под воздействием механической активации [25].

Механически стимулированный экзотермический твердофазный синтез (взрывной механохимический синтез) стал использоваться срав-

нительно недавно. Тем не менее к настоящему времени он находит все более широкое распространение. Так, в монографии [7] указан ряд результатов по получению этим методом карбидов переходных металлов, авторов которых можно считать пионерами развития этого направления. Хотя метод и называется взрывным, в измельчительных аппаратах не всегда возможно зафиксировать взрыв. Смеси реагентов помещаются в герметических реакторах в высокоэнергонапряженные мельницы (вибрационные или эксцентриковые) с возможностью регулировать частоту колебаний. С использованием данных мельниц реализованы синтезы карбидов В, W, V, Ti, Ta, Zr, Hf [7].

Недавно с помощью данного метода успешно проведены синтезы ряда карбидов и композитов на их основе [26].

Новый подход к получению тугоплавких материалов реализован в работах [8, 27] на примере синтеза карбида вольфрама. Он основан на использовании экзотермической реакции восстановления оксида вольфрама(VI) металлическими восстановителями (алюминием или магнием). Для этой цели составляется тройная смесь $WO_3 + C + Al$ (или Mg) и подвергается механической активации. В результате образуется карбид вольфрама и оксид металла, который удаляется из смеси растворением в кислоте.

Метод механической активации перспективен и для использования его на стадии подготовки смесей к самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу. Так, авторы [28–30] с применением этого метода создали керамику на основе боридов переходных металлов с температурой плавления около 4000 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании обзора приведенных результатов работ могут быть намечены пути наиболее эффективного использования метода механической активации для получения материалов с ценными свойствами. Это достигается в том случае, когда продолжительность механической активации минимальная, а последующая термическая обработка проводится при минимально низкой температуре, достаточной для кристаллизации продукта. Использование экзотермических тепловых эффектов для ускорения химических реакций перспективно для проведения реакций восстановления оксидов металлами. При этом выделяющееся тепло этой реакции

расходуется для ускорения целевой реакции, а образующийся металл находится в высокодисперсном состоянии и обладает повышенной реакционной активностью, что также способствует ускорению синтеза конечного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Аввакумов Е. Г. Перспективы мягкого механохимического синтеза // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2014. Т. 22, № 4. С. 359–369.
- 2 Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, № 3. С. 203–216.
- 3 Хайнике Г. Трибохимия: пер. с англ. М.: Мир, 1987. 582 с.
- 4 Baláz P. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 413 p.
- 5 High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders / M. Sopic-Lizer (Ed.). Boca Raton: CRC Press; Oxford: Woodhead Publishing, 2010. 440 p.
- 6 Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft Mechanochemical Synthesis : A Basis for New Chemical Technologies. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2001. 207 p.
- 7 Механохимический синтез в неорганической химии: сб. науч. тр. / отв. ред. Е. Г. Аввакумов. Новосибирск: Наука, 1991. 263 с.
- 8 Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / отв. ред. Е. Г. Аввакумов. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2009. 342 с. (Интеграционные проекты СО РАН; Вып. 19).
- 9 Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. 3-е изд. М.: ЛЕНАНД, 2022. 306 с.
- 10 Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. 196 с.
- 11 Batsanov S. S. Experimental Foundations of Structural Chemistry. Moscow: Moscow University Press, 2008. 539 p.
- 12 Mulliken R. S. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities // *J. Chem. Phys.* 1934. Vol. 2, No. 11. P. 782–793.
- 13 Паулинг Л. Природа химической связи: пер. с англ. М.: Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
- 14 Витинг Л. М. Кислотно-основная химия оксидных расплавов. 2. Кислотно-основной характер взаимодействия в ионных расплавах. Параметры кислотности // *Вестн. Московского ун-та. Сер. 2: Химия*. 1995. Т. 36, № 1. С. 3–15.
- 15 Витинг Л. М., Аввакумов Е. Г. О корреляции между энергиями Гиббса и средними орбитальными электроотрицательностями для реакций взаимодействия оксидов // *Журн. физ. химии*. 2001. Т. 75, № 6. С. 1115–1117.
- 16 Карнаухов А. П. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения. I. Характеристика модели // *Кинетика и катализ*. 1971. Т. 12, № 4. С. 1025–1033.
- 17 Уракаев Ф. Х. Оценка импульсов давления и температуры на контакте обрабатываемых частиц в планетарной мельнице // *Изв. Сибирского отделения Акад. наук СССР. Сер. хим. наук*. 1978. № 7 (292), Вып. 3. С. 5–10.
- 18 Уракаев Ф. Х. Моделирование механохимических процессов в неорганических системах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 2005. 45 с.
- 19 Avvakumov E. G., Devyatkina E. T., Kosova N. V. Mechanochemical reactions of hydrated oxides // *J. Solid State Chem.* 1994. Vol. 113, No. 2. P. 379–389.

- 20 Румянцев Р. Н., Бабичев И. В., Ильин А. А. Мягкий механохимический синтез молибдата кальция // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23, № 3. С. 267–271.
- 21 Задорожная О. Ю., Аббакумов Е. Г., Хабас Т. А., Богачев А. А. Керамика на основе Al_2O_3 и наноразмерного 3Y-стабилизированного ZrO_2 , полученного методом обменных реакций // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2013. № 11–12. С. 8–14.
- 22 Виноградов В. Ю., Калинин А. М. Влияние состава шихты и температуры на синтез твердых растворов в системе SiO_2 - ZrO_2 - CeO_2 с применением механоактивации // *Тр. Кольского науч. центра РАН. Сер.: Техн. науки*. 2023. Т. 14, № 5. С. 24–28.
- 23 Филатова Н. В., Косенко Н. Ф., Зонина И. И., Малоиван М. С. Активированный синтез шпинели $NiAl_2O_4$ // *Российская наука, инновации, образование – РОСНИО-2022: сб. науч. статей по материалам Всерос. конф., Красноярск, 28–30 апреля 2022 г. Красноярск, 2022. С. 56–62*.
- 24 Бакланова О. Н., Лавренев А. В., Богданец Е. Н. Применение механической активации для приготовления катализаторов нефтепереработки // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23, № 6. С. 623–627.
- 25 Udalova T. A., Vosmerikov S. V., Grigoreva T. F., Devyatkina E. T., Lyakhov N. Z. High-dispersed powders of copper and molybden obtained by mechanochemical reduction of their oxides by magnesium // *Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies : V Int. Conf., 25–28 June 2018, Novosibirsk : Book of Abstracts. Novosibirsk, 2018. P. 31*.
- 26 Lyakhov N., Grigoreva T., Šepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides // *J. Mater. Sci.* 2018. Vol. 53, No. 19. P. 13584–13591.
- 27 Baikalova Yu. V., Lomovsky O. I. Solid state synthesis of tungsten carbide in an inert copper matrix // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 297, No. 1–2. P. 87–91.
- 28 Левашов Е. А., Погожев Ю. С., Потанин А. Ю., Курбаткина В. В., Пацера Е. И., Астапов А. Н., Капланский Ю. Ю., Санин М. И., Агеев М. И. Перспективные материалы для высокотемпературных областей применения (обзор) // *Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 15-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 14–16 сент. 2022 г. Минск, 2022. С. 43–45*.
- 29 Vorotilo S., Sidnov K., Kurbatkina V. V., Loginov P. A., Patsera E. I., Sviridova T. A., Lobova T. A., Levashov E. A., Klechkovskaya V. V. Super-hardening and localized plastic deformation behaviors in ZrB_2 - TaB_2 ceramics // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 901. Art. 163368.
- 30 Потанин А. Ю., Башкиров Е. А., Погожев Ю. С., Ковалев Д. Ю., Кочетов Н. А., Логинов П. А., Левашов Е. А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридной керамики на основе МАВ-фазы состава $MoAlB$ // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функционал. покрытия*. 2022. Т. 16, № 2. С. 38–51.