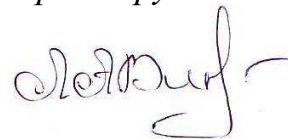


На правах рукописи



Виноградова Любовь Алексеевна

**РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОКСИДОВ
МЕТАЛЛОВ (II) МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ**

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2010

Работа выполнена на кафедре технологии керамики и наноматериалов Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Косенко Надежда Федоровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кузнецов Владимир Васильевич
доктор химических наук, ст. научный сотрудник
Уракаев Фарит Хисамутдинович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук "Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН" (г. Апатиты)

Защита состоится « 31 » мая 2010 г. в 10 часов в ауд. Г 205 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д.7

Тел. (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 E-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д.10.

Автореферат разослан « 28 » апреля 2010 г.

Ученый секретарь совета



Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: механическая обработка твердых тел находит широкое применение в химии и химической технологии как для измельчения, так и для активации твердых фаз; при этом, как правило, используются ударные способы воздействия, приводящие к увеличению удельной поверхности дисперсной фазы и дефектности ее структуры. Однако в отдельных случаях требуется понижение реакционной способности высокоактивных химических реагентов, которого можно добиться при воздействии истирающей нагрузки, когда действуют скользящие и срезающие силы, приводящие к изменению состояния в основном поверхностных слоев. Закономерности процессов с участием твердых веществ, подвергнутых обработке данного типа, до настоящего времени мало изучены, поэтому выявление взаимосвязи между реакционной способностью оксидов металлов и предварительным истирающим воздействием является актуальной и своевременной задачей.

Цель работы: установить влияние вида механического воздействия на реакционную способность оксидов металлов (II) и оценить возможность регулирования их химической активности с помощью механической обработки.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- изучить скорость растворения механически обработанных MgO и CaO;
- проанализировать процесс гидратации оксидов магния и кальция в воде, в разбавленных растворах H_3PO_4 и растворах солей;
- оценить кинетику карбонизации MgO и CaO;
- установить влияние способа подготовки шихты на кинетику образования карбида кальция;
- определить сроки схватывания магниезальных и фосфатных композиций на основе механически обработанных оксидов металлов (II).

Научная новизна работы: впервые установлено, что механическое истирание в отличие от обработки, включающей ударную компоненту, способствует снижению реакционной способности оксидов металлов (II). Предложена модель микроструктурного упорядочения поверхностных слоев оксидов, кристаллизующихся по типу галита NaCl, для объяснения обнаруженного эффекта механопассивации.

Практическая значимость результатов работы: предложен новый способ пассивирования оксидов магния, кальция и кадмия путем предварительной истирающей обработки. В результате сравнительного изучения состояния поверхности поликристаллитов оксидов металлов (II), кристаллизующихся по типу галита и вюртцита, которые обработаны различными механическими способами, получены и сопоставлены эффективные константы скорости реакций с их участием. Разработан состав магнифосфатного цемента с расширенными сроками схватывания и высокой прочностью (Патент РФ № 2344101).

Апробация работы: результаты работы были представлены на Международных конференциях: "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов DFMN 2009" (Москва, 2009), "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies" (Novosibirsk, 2009), "Ломоносов-2009" (Москва, 2009), Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME-2008 (India, Jamshedpur, 2009), "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины" (Иваново, 2008), "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" (ОМА-11) (Ростов н/Д – Лоо, 2008), "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ОДРО-10, 11) (Ростов н/Д – Лоо, 2007, 2008), "Физика низкоразмерных систем и поверхностей" (LDS-2008) (Ростов н/Д – Лоо, 2008), "Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке" (Мо-

сква, 2008), "Современные направления теоретических и прикладных исследований" (Одесса, 2007, 2008), "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии" (Кисловодск, 2006, 2007), "Наука и образование-2007" (Мурманск, 2007), на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), Всероссийской научно-технической конференции "Приоритетные направления развития науки и технологии" (Тула, 2006).

Личный вклад автора: представленные в диссертации результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор подводил итоги отдельных этапов, обобщал полученные результаты исследований и публиковал в соавторстве научные статьи. Автором лично проведены обработка и обобщение литературных данных.

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 22 печатные работы, в том числе 6 статей (из них 5 в журналах, рекомендованных ВАК), 9 материалов конференций и 6 тезисов докладов, 1 патент Российской Федерации.

Объем и структура диссертации: диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и основных результатов работы. Работа содержит 56 рисунков, 23 таблиц, список литературы, включающий 155 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении охарактеризовано состояние проблемы регулирования реакционной способности оксидов металлов (II) механической обработкой, обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель.

1. Обзор литературы

Обзор литературы состоит из 4 разделов. В первом разделе рассмотрены общие сведения о реакционной способности твердых тел и способах ее регулирования. Второй раздел посвящен механическому воздействию на структуру и химическую активность обработанных материалов. Третий раздел содержит сведения о влиянии механической обработки на структуру и свойства оксидов металлов (II). В четвертом разделе описаны вяжущие композиции на основе изучаемых оксидов.

2. Экспериментальная часть

В данной главе приведены сведения об основных реагентах и характеристики применяемого оборудования. Перечислены используемые мельницы (вибрационная, планетарная, шаро-кольцевая) и ступки. Обработку исходных оксидов, включающей ударное воздействие, выполняли в вибрационном и планетарном аппаратах, а истирание порошков осуществляли в шаро-кольцевой мельнице и ступках. Охарактеризована аппаратура для физико-химических и механических исследований (рентгенофазовый, петрографический, седиментационный анализы, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия и др.), а также стандартные методики определения свойств материалов.

3. Обсуждение результатов

Методы седиментации и Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) показали, что исходные порошки имеют достаточно высокую степень дисперсности (~ 9-14 м²/г). Исследуемые оксиды содержат не более 0,06 % потерь при прокаливании (СО₂ + Н₂О), что определено химически и подтверждено рентгенофазовым анализом.

Известно, что оксид магния относится к труднорастворимым соединениям, т. к. продукт гидратации Mg(OH)₂ образует непроницаемые пленки на частицах исходного

материала, которые препятствуют проникновению воды в глубь зерен. Кинетику растворения изучали по изменению концентрации ионов Mg^{2+} и pH. Скорость достижения предельных значений концентраций ионов Mg^{2+} и OH^- в процессе растворения зависит от длительности механической обработки (рис. 1).

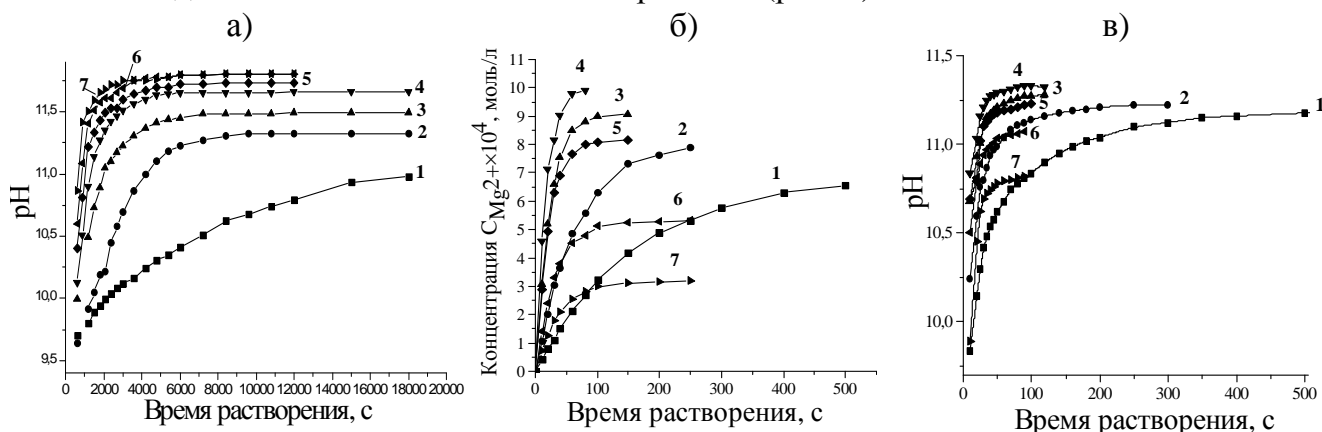


Рис. 1. Изменение концентрации ионов Mg^{2+} и pH в процессе растворения MgO после обработки в вибромельнице (а) и шаро-кольцевой мельнице (б, в). Время механической обработки, мин: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7,5; 6 – 10; 7 – 12,5.

Обработку полученных данных проводили по уравнению Ходакова:

$$C_t = C_\infty (1 - e^{-k_{эф}t}) \quad (1),$$

где C_t и C_∞ – текущая и предельно достигаемая концентрации определяемых ионов, моль/л, соответственно; $k_{эф}$ – эффективная константа скорости, c^{-1} ; t – время растворения, с.

Эффективные константы скорости растворения рассчитывали как тангенсы углов наклона зависимостей в координатах $\ln(C_\infty/(C_\infty - C_t))$ – время и $\ln(10^{pH_{пред}-14})/(10^{pH_{пред}-14} - 10^{pH_t-14})$ – время.

После обработки MgO, включающей ударное воздействие, наблюдается непрерывный рост концентрации гидроксидных ионов (рис. 1а), причем с увеличением времени скорость растворения только повышается (рис. 2а), что может свидетельствовать о постепенном разупорядочении более глубоких слоев.

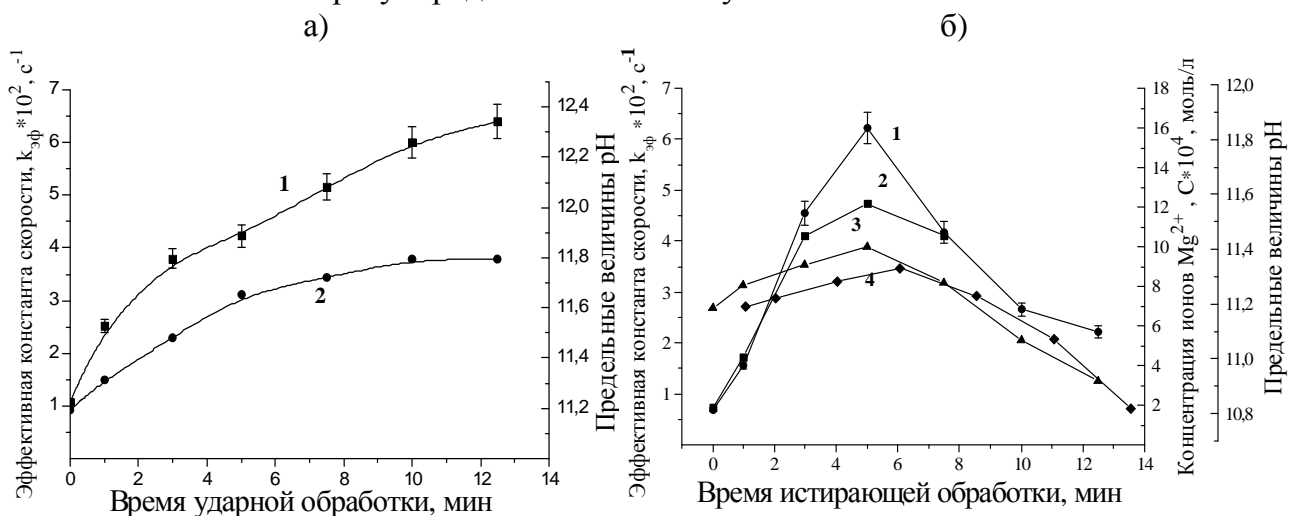


Рис. 2. Влияние длительности обработки в вибромельнице (а) и шаро-кольцевой мельнице (б) на скорость растворения MgO, определенную по изменению концентрации ионов Mg^{2+} (б, кривая 1) и по данным pH-метрии (а, кривая 1; б, кривая 2), и максимальные значения концентрации Mg^{2+} (б, кривая 3) и pH раствора (а, кривая 2; б, кривая 4).

После истирания (рис. 2б), напротив, значения эффективных констант скорости растворения, рассчитанные двумя способами (рис. 2б, кривые 1,2), и предельных величин концентраций ионов (рис. 2б, кривые 3,4) проходят через максимум, соответствующий 5-минутной обработке оксида.

Величины констант скорости, достигнув максимума, затем уменьшаются, что свидетельствует о нарушении структуры лишь поверхностного слоя оксидного материала. Гидроксилирование ионов магния в дефектных позициях с последующим их переходом в раствор при этом облегчается.

Более длительное истирание приводит к скольжению плоскостей и обнажению плоских поверхностей, характерных для кристаллов кубической сингонии, к которой относится оксид магния (рис. 3б-в; 4б). При этом неровный дефектный слой удаляется с зерен, что способствует снижению концентрации разорванных связей, а следовательно, усилению электростатического взаимодействия и уменьшению объема деформированных областей. Следствием данных процессов является снижение химической активности, что подтверждается спадом скорости растворения оксида (рис. 2б). Отделенные в ходе механической обработки от округлых зерен мелкие частицы на первом этапе (до 5 мин) проявляют повышенную растворимость, а затем из них образуются весьма плотные агрегаты, имеющие низкую активность.

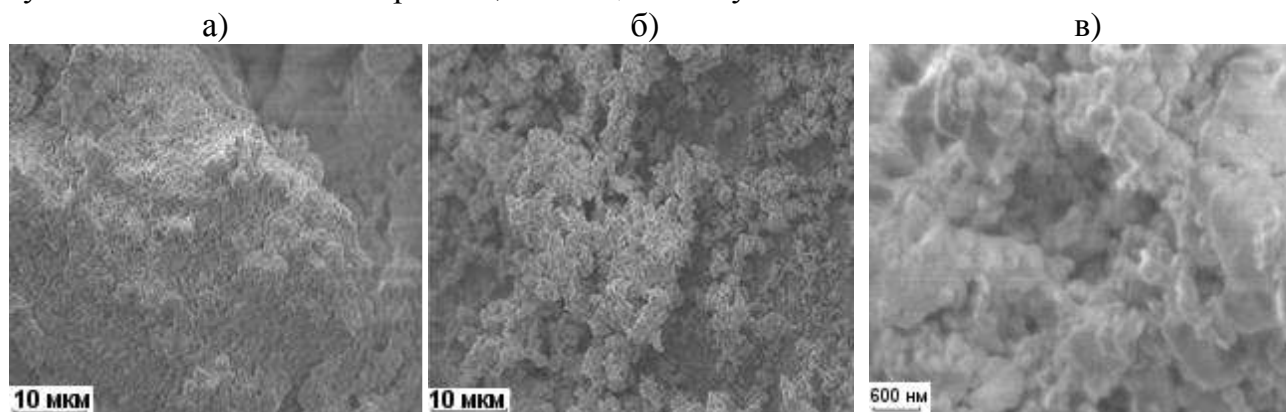


Рис. 3. СЭМ-фотографии MgO. Длительность истирающей обработки, мин: а – 0; б, в – 10.

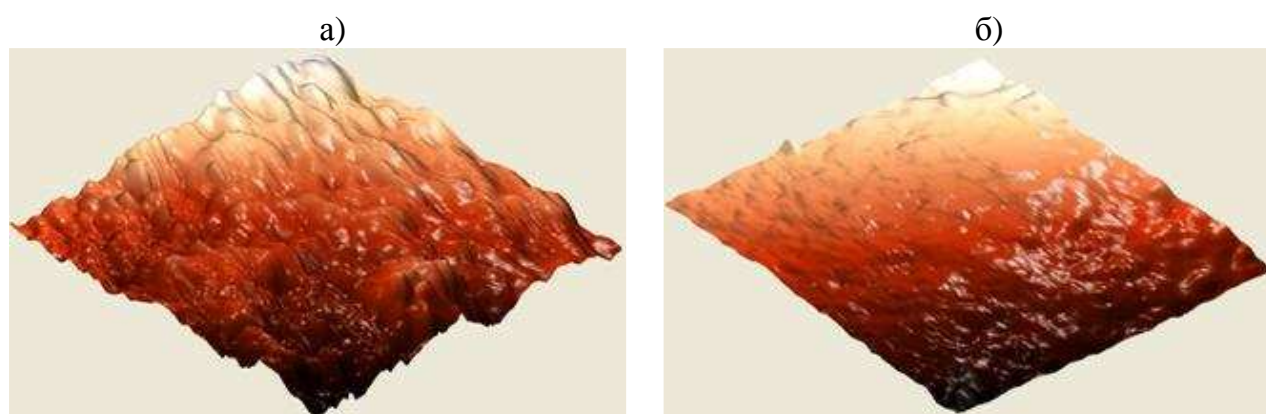


Рис. 4. АСМ-изображения MgO. Длительность истирающей обработки, мин: а – 0; б – 10. Площадь сканирования объектов 50×50 мкм.

В отличие от труднорастворимого в воде MgO, оксид кальция активно взаимодействует с водой с выделением большого количества тепла, поэтому температура реакционной смеси быстро возрастает, достигая почти 100 °С (рис. 5а, кривая 1). В начальный период гашения при контакте воды с поверхностным слоем твердых частиц на зернах образуется пленка из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, препятствующая дальнейшему проникнове-

нию воды к внутренним слоям CaO. Однако при использовании высокоактивного оксида кальция процесс быстро переходит с поверхности в глубь зерен, поэтому кривая 1 на рис. 5 характеризует непрерывное и быстрое нарастание температуры. С применением истирающего воздействия проявляется эффект пассивирования CaO (рис. 5а, кривые 2-4). Характер поверхности оксида изменяется (аналогично MgO), что подтверждается рис. 6 и 7. Более плоские наружные слои зерен медленнее гидратируются, поэтому скорость разогрева системы уменьшается (рис.5а, кривые 2-4).

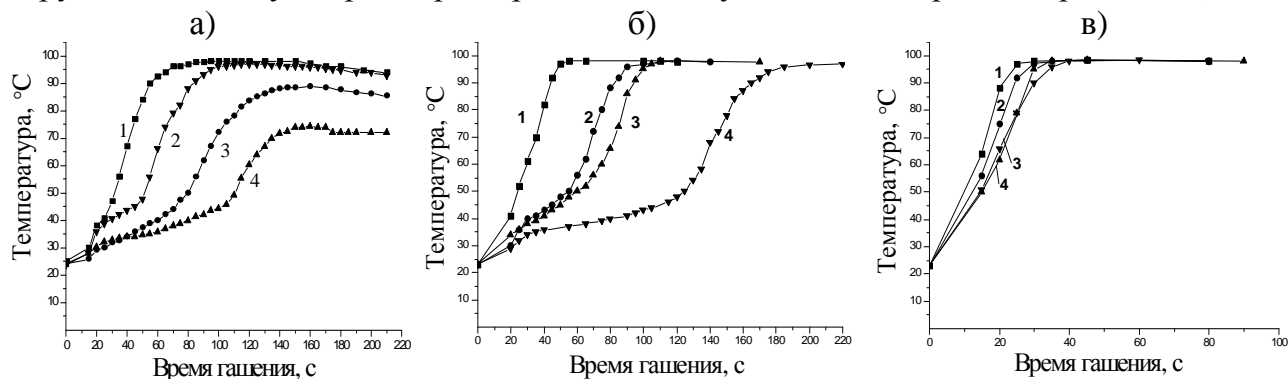


Рис. 5. Изменение температуры реакционной смеси $\text{CaO} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в процессе гашения. Длительность истирающей обработки CaO, мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Концентрация кислоты, %: а – 0; б – 1,2; в – 15,4.

Удельная поверхность порошка оксида кальция после истирающей обработки, измеренная методом БЭТ, уменьшается на ~ 60 %, тогда как изменение эффективных констант скорости $k'_{\text{эф}}$ составляет от 1,5- до 34-кратного. По-видимому, существенную роль играет изменение состояния поверхности зерен и большая упорядоченность структуры их наружных слоев (рис. 6, 7), как это наблюдалось для MgO.

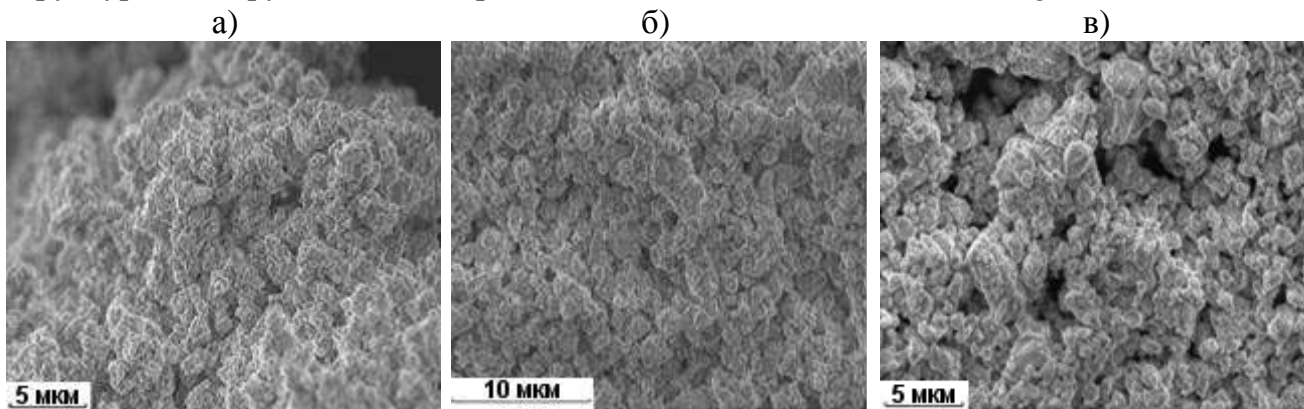


Рис. 6. СЭМ-фотографии CaO. Длительность истирающей обработки, мин: а – 0; б, в – 10.

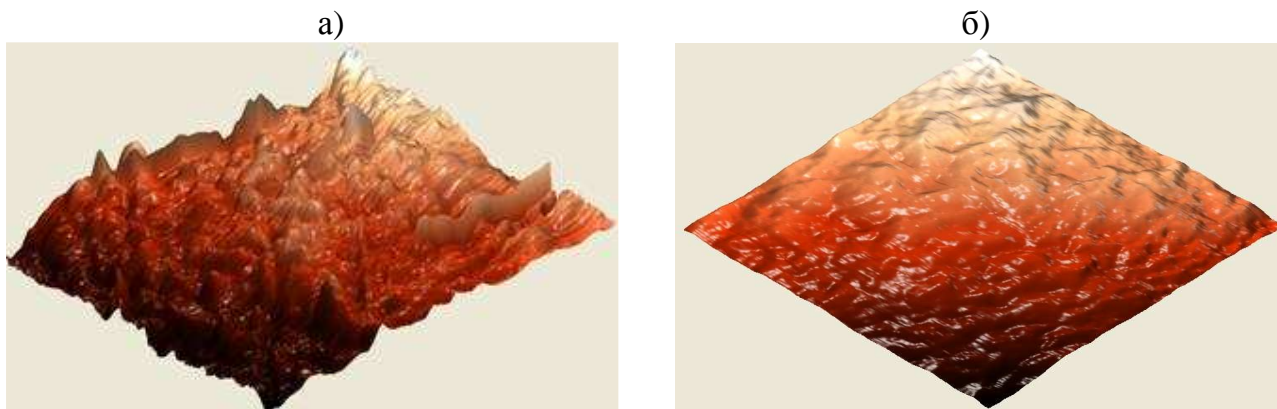


Рис. 7. АСМ-изображения CaO. Длительность истирающей обработки, мин: а – 0; б – 10. Площадь сканирования объектов 50×50 мкм.

Сходные результаты были получены при исследовании процесса гидратации оксида кальция в разбавленных растворах ортофосфорной кислоты (рис. 5б-в) и солей. Данные растворы были выбраны, исходя из того, что фосфатные и водносолевые композиции, включающие оксиды металлов (II), имеют большое практическое значение в технологии вяжущих веществ. Кроме того, именно для этих композиций существует проблема замедления взаимодействия порошков с жидкостью затворения для улучшения условий структурообразования и формирования прочных материалов.

В рассматриваемых системах также наблюдается существенное замедление реакций. На кривых гашения можно выделить несколько участков, особенно отчетливо выраженных для воды и низких концентраций кислоты (рис. 5а-б). Начальные участки кривых имеют тангенсы угла наклона, примерно пропорциональные концентрации раствора ортофосфорной кислоты, т. е. характеризуют стадию взаимодействия СаО с кислотой, однако малое число экспериментальных точек (менее 3) не позволяет оценить константу скорости. При повышенных концентрациях кислоты (рис. 5в) реакция протекает бурно по всей поверхности, с сильным разогревом (температура 90–99 °С достигается за 20-30 с). В таких условиях формирование непрерывных фосфатных слоев на зернах СаО невозможно, поэтому вода имеет постоянный непосредственный доступ к реакционной поверхности оксида.

Тангенсы угла наклона прямолинейных участков зависимостей были взяты в качестве эффективных констант скорости взаимодействия обработанного оксида кальция: $k'_{эф}$ – для стадии замедленного роста температуры, характеризующей топомеханическое присоединение воды поверхностными слоями с образованием Са(ОН)₂; $k''_{эф}$ – для интервалов быстрого роста температуры, иллюстрирующих гидратацию СаО в объеме (табл. 1).

Таблица 1

Эффективные константы скорости гидратации оксида кальция

Время истирания, мин	Эффективные константы скорости гидратации $k'_{эф}/k''_{эф}$, c^{-1} , в растворе						
	Вода	H ₃ PO ₄ (1,2 %)	H ₃ PO ₄ (15,4 %)	CaCl ₂ (5 %)	CaCl ₂ (10 %)	Ca(NO ₃) ₂ (5 %)	Ca(NO ₃) ₂ (10 %)
0	$1,4 \pm 0,1$	–	–	$0,68 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,07$
	$1,8 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,0$	$1,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,4$
5	$0,35 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,03$	–	$0,32 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,15$	$0,44 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,03$
	$1,6 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$
10	$0,31 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,02$	–	$0,08 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$
	$1,5 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
15	$0,11 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$	–	$0,02 \pm 0,00$	$0,21 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$
	$0,89 \pm 0,08$	$1,2 \pm 0,0$	$2,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$

Предварительное истирание в наибольшей степени влияет на величины $k'_{эф}$, которые уменьшаются в 2,2-34 раза, что обусловлено изменением состояния поверхностных слоев. В то же время значения $k''_{эф}$ мало зависят от длительности механической обработки и вида раствора, в котором осуществляется гидратация. Усреднение величин $k''_{эф}$, относящихся к воде, растворам ортофосфорной кислоты и солей, дает $k''_{эф} = (1,9 \pm 0,8) c^{-1}$.

Для подтверждения механопассивации оксидов магния и кальция был исследован процесс их карбонизации в атмосфере углекислого газа (рис. 8).

Обработку полученных данных проводили по уравнению Гинстлинга-

Брунштейна:

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

где α – степень превращения; $k_{эф(карб)}$ – эффективная константа карбонизации, c^{-1} ; τ – время карбонизации, с.

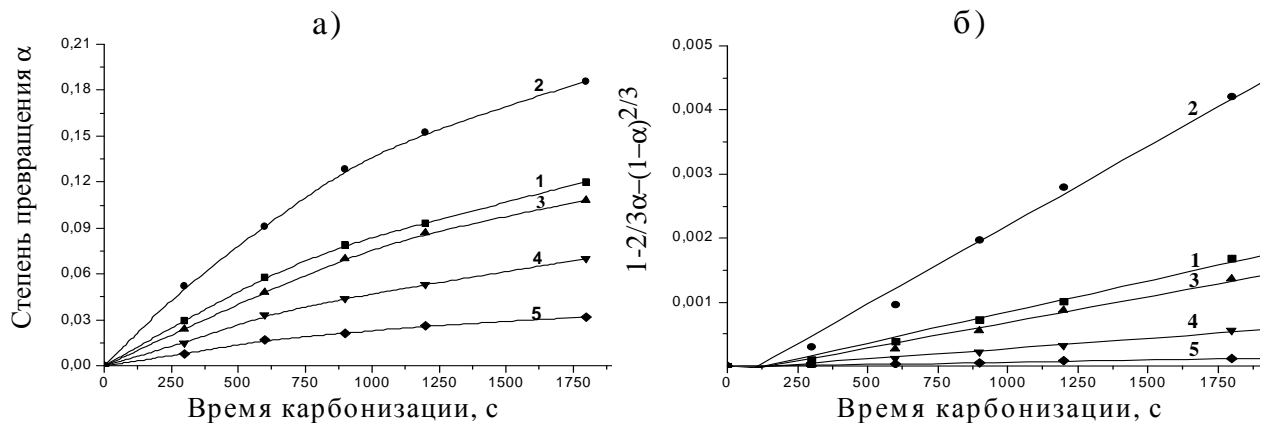


Рис. 8. Кинетические зависимости для реакции карбонизации MgO: 1 – необработанный порошок; 2 – оксид обработан в вибрационной мельнице; 3-5 – оксид обработан в шаро-кольцевой мельнице в течение 5, 10 и 15 мин соответственно.

Как и следовало ожидать, предварительная обработка оксидов, включающая ударное воздействие, приводит к значительному повышению α и $k_{эф(карб)}$ (рис. 8, зависимости 2; табл. 2). После истирания оксидов данные величины снижаются (рис. 8, кривые 3-5; табл. 2), причем, чем больше длительность истирания, тем медленнее протекает карбонизация.

Таблица 2

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

Способ предварительной обработки MgO/CaO	Эффективная константа скорости, c^{-1} , для реакции с участием MgO/CaO	
	карбонизации $k_{эф(карб)} \cdot 10^6$	декарбонизации $k_{эф(дек)} \cdot 10^3$
Без обработки	1,0 ± 0,1 / 9,9 ± 0,7	2,9 ± 0,1 / 1,2 ± 0,1
Обработка в вибрационной мельнице	2,5 ± 0,1 / 19 ± 1	2,4 ± 0,1 / 1,0 ± 0,1
Обработка в шаро-кольцевой мельнице, мин:	5	0,8 ± 0,1 / 7,7 ± 0,6
	10	0,32 ± 0,02 / 4,5 ± 0,4
	15	0,07 ± 0,01 / 1,9 ± 0,1

Изучение последующего термоллиза полученных CaCO₃ и MgCO₃ показало, что карбонаты, образовавшиеся на поверхности оксидов, обработанных различными способами, разлагаются с разной скоростью (рис. 9; табл. 1). Величины эффективных констант декарбонизации $k_{эф(дек)}$ определяли по уравнению сжимающейся сферы:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_{эф(дек)} \tau. \quad (3)$$

В результате применения виброобработки порошков обоих оксидов наблюдается значительное замедление разложения образовавшихся карбонатов по сравнению с предварительным истирающим воздействием.

После ударно-истирающей обработки карбонатные слои формируются не только на внешней, но и на внутренней поверхности разрыхленных поликристаллитов (рис. 10). Образовавшиеся карбонаты заполняют поры, это затрудняет термодесорбцию углекислого газа из зоны реакции, а значит, делает возможной рекарбонизацию. В этом случае скорость разложения карбонатов, отщепления и удаления CO₂ протекает значительно медленнее, чем с более плоских поверхностей оксидов после истирания (рис. 3-4, 6-7).

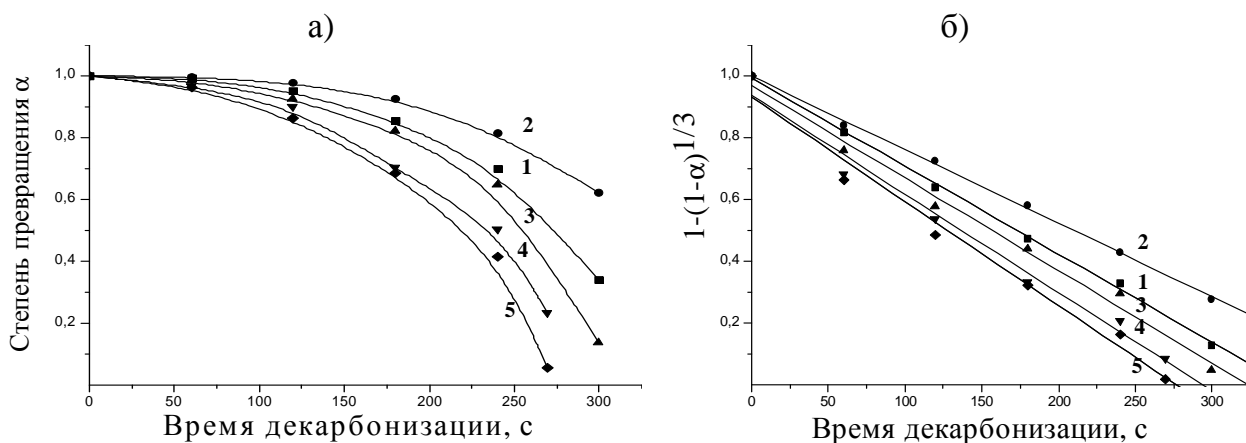


Рис. 9. Кинетические зависимости для реакции декарбонизации $MgCO_3$ (Обозначения приведены на рис. 8).

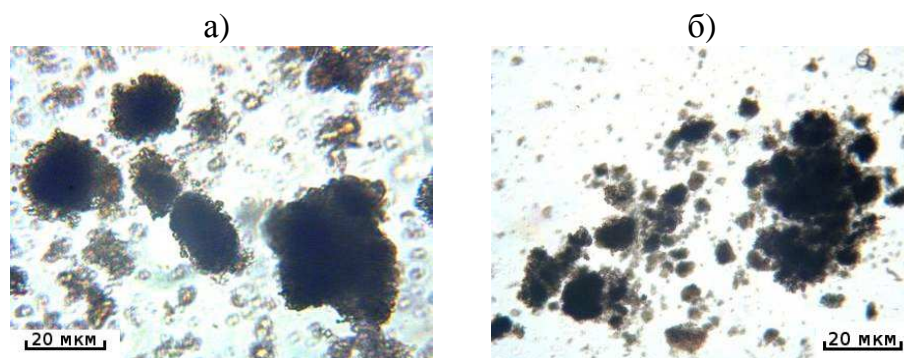
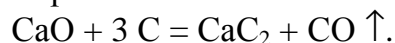


Рис. 10. Микрофотографии порошков MgO (а) и CaO (б), обработанных в течение 10 мин в вибрационной мельнице.

Был изучен процесс синтеза карбида кальция из смеси CaO и аморфного углерода после механической обработки различного типа:



Содержание карбида определяли по количеству ацетилена, выделяющегося по реакции:



СВЧ-синтез осуществляли для шихт, подготовленных различными способами: компоненты совместно и по отдельности подвергали различной обработке (рис. 11).

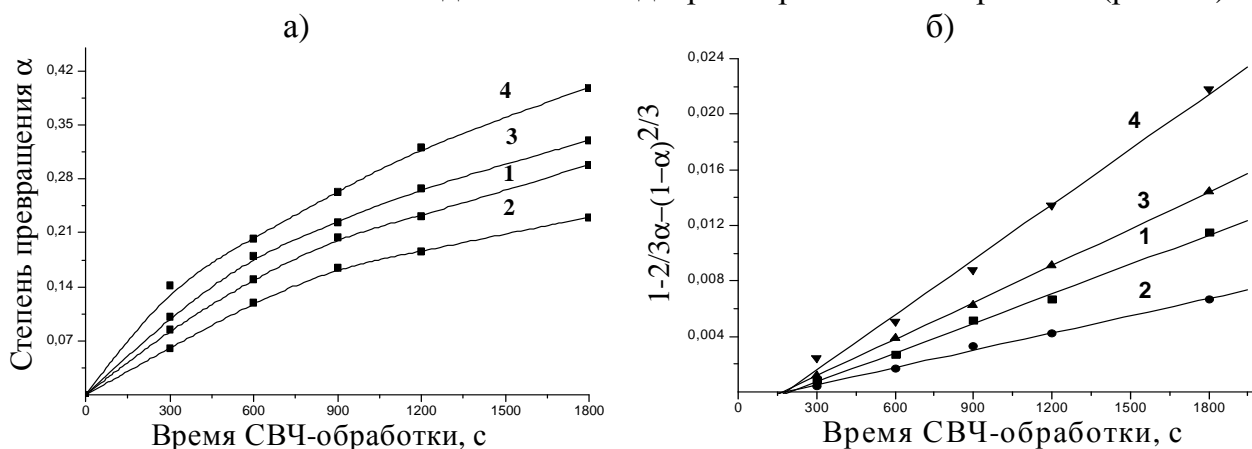


Рис. 11. Кинетические зависимости для СВЧ-синтеза CaC_2 . Способ приготовления шихты: необработанная смесь CaO и углерода (1); смесь CaO , предварительно подвергнутого обработке в шаро-кольцевой мельнице, с углеродом (2); смесь CaO и углерода, совместно обработанных в шаро-кольцевой мельнице (3); смесь CaO и углерода, совместно обработанных в планетарной мельнице (4).

Величины констант скорости можно расположить в ряд по убыванию для шихт $(\text{CaO} + \text{C})_{\text{уд}} > (\text{CaO} + \text{C})_{\text{ист}} > \text{CaO} + \text{C} > (\text{CaO})_{\text{ист}} + \text{C}$.

Совместная ударно-истирающая обработка шихты приводит к ее наибольшему активированию, что способствует ускорению синтеза. Истирание смеси исходных компонентов также увеличивает скорость твердофазной реакции, хотя и в меньшей степени. Основным фактором ускорения процесса после обработки в шаро-кольцевой мельнице, по-видимому, является обеспечение максимального контакта реагентов при истирании путем увеличения площади соприкасающихся поверхностей.

Как было показано выше, истирающая обработка одного CaO приводит к определенному упорядочению его поверхностных слоев с понижением химической активности.

Таким образом, на примере оксидов магния и кальция показана возможность механического понижения их реакционной способности после истирающей обработки в результате микроструктурного упорядочения поверхности, что подтверждается уменьшением скорости изученных химических реакций, а также СЭМ- и АСМ-изображениями.

Для оценки роли кристаллохимического типа структуры на следующем этапе был расширен круг изучаемых оксидов; к оксидам кальция и магния, кристаллизующимся по типу галита NaCl , были добавлены CdO (тип галита), а также BeO и ZnO , принадлежащие к типу вюртцита ZnS .

Были определены сроки схватывания оксидных вяжущих систем. Были выбраны композиции фосфатного и магнезиального твердения, включающие оксиды металлов (II), которые обладают хорошими прочностными и физико-техническими характеристиками и находят все большее применение во многих областях материального производства.

В системе $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4$ в результате истирающей обработки удается значительно замедлить процесс схватывания композиции, отодвинув его начало с практически мгновенного до 1,5-7 мин (рис. 12).

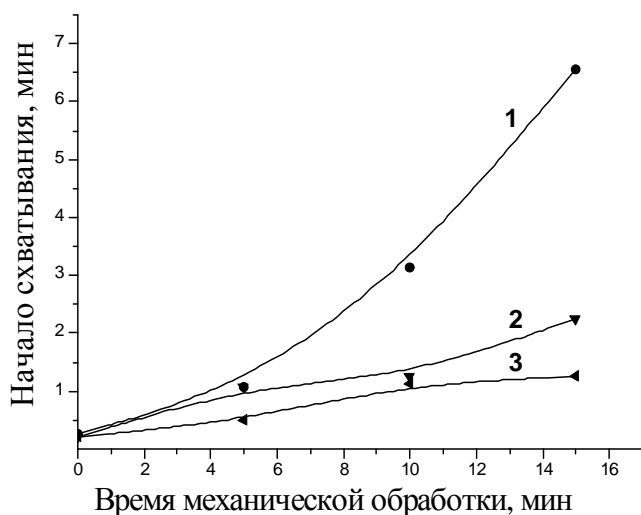


Рис. 12. Зависимость начала схватывания кальцийфосфатных композиций от длительности истирающей обработки CaO .

Концентрация H_3PO_4 , %: 1 – 3,1; 2 – 7,6; 3 – 15,4.

В табл. 3 приведены сроки схватывания композиций, включающих другие оксиды металлов (II) и 60 % раствор ортофосфорной кислоты. Отчетливо прослеживается существенное замедление схватывания после истирания оксидов, кристаллизующихся по типу галита. В то же время та же механическая обработка мало влияет на аналогичные процессы в системах с участием BeO и ZnO , принадлежащие к типу вюртцита.

Таблица 3

Влияние истирающей обработки оксидов на сроки схватывания
фосфатных композиций

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

Аналогичные результаты получены и при использовании водносолевых затворителей (табл. 4).

Таблица 4

Влияние истирающей обработки оксидов на сроки схватывания оксидных
композиций с водносолевыми затворителями (15 %-ные растворы)

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

СЭМ-фотографии кристаллитов оксида кадмия (рис. 13а-в) аналогичны MgO и CaO. Таким образом, механопассивирующий эффект, по-видимому, связан с образованием плоских малодефектных поверхностей, поскольку для структурного типа галита характерны многочисленные плоскости скольжения. Напротив, кристаллиты оксида цинка в процессе обработки практически не изменяют своих очертаний (рис. 13г-е), что соответствует постоянной их химической активности (табл. 3, 4).

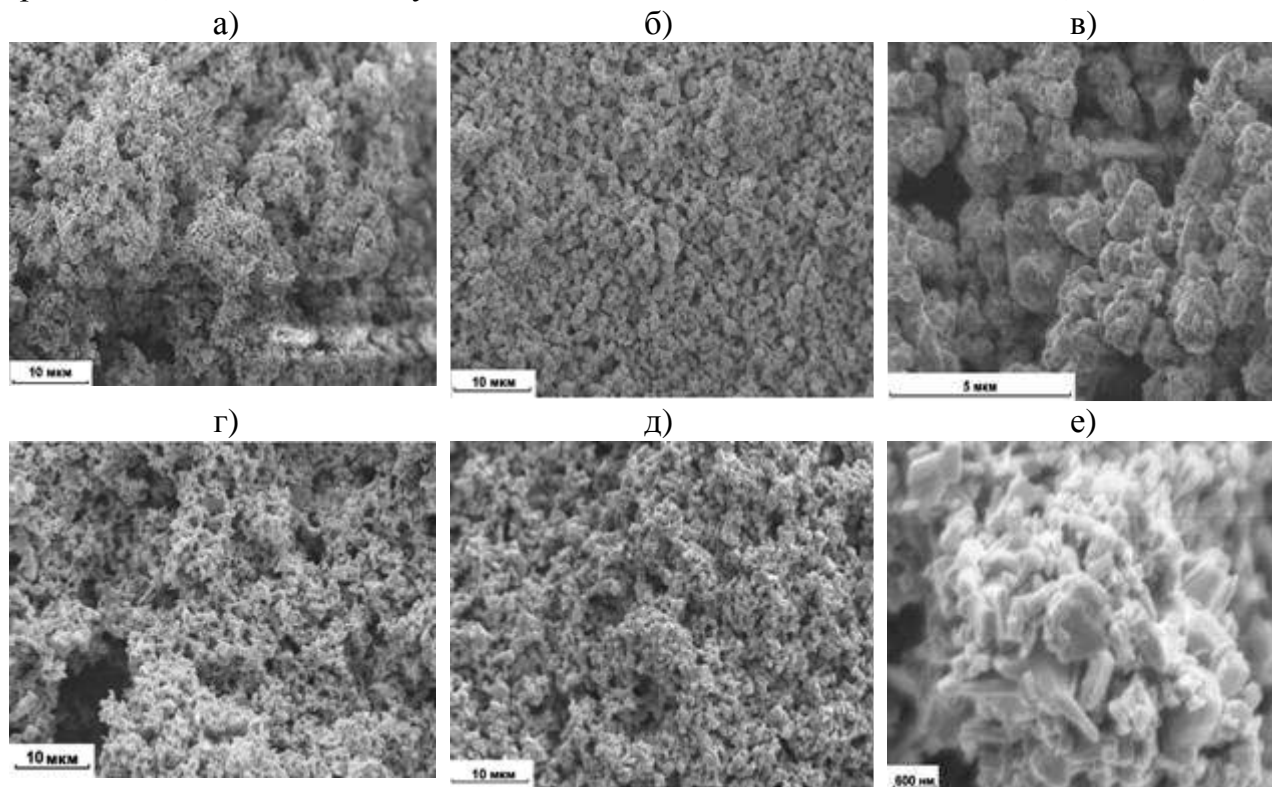


Рис. 13. Микрофотографии CdO (а-в) и ZnO (г-е). Длительность истирающей обработки, мин: а, г – 0; б, в, д, е – 10.

Механическая пассивация оксидов дает возможность регулировать сроки схватывания вяжущих композиций с их участием в широких пределах, позволяя достигнуть оптимального соответствия скоростей химической реакции и структурообразования.

Разработан состав магнийфосфатного цемента (Патент РФ № 2344101), который позволяет существенно замедлить процесс его схватывания, отодвинув начало схватывания с 3 мин до 6-26 мин, а также повысить адгезионную прочность в 1,3-6,2 раза. Дополнительным преимуществом является возможность использования оксида магния, не прошедшего предварительную высокотемпературную обработку.

Основные результаты работы

1. Впервые установлено, что механическая обработка методом истирания в отличие от активации, включающей ударное воздействие, способствует снижению скорости растворения оксидов магния и кальция. Выявлено аналогичное замедление процесса гидратации CaO, предварительно обработанного истиранием, в воде, растворах H_3PO_4 и растворах солей.

2. Изучена кинетика карбонизации оксидов магния и кальция после механического воздействия разного типа. Обнаружено, что количество присоединенного диоксида углерода и скорость накопления карбонатов зависят от способа предварительной обработки оксидов. Реакционная способность последних по отношению к CO_2 возраста-

ет после ударно-истирающего воздействия, тогда как предварительное истирание снижает химическую активность твердых фаз.

3. На примере синтеза карбида кальция из смеси CaO и аморфного углерода показано, что способ подготовки исходных шихт влияет на количество получаемого CaC₂ и скорость его образования. Установлено, что совместная механическая обработка компонентов ускоряет реакцию, а предварительное истирание CaO существенно замедляет образование продукта.

4. Полученные результаты объяснены с позиций предложенной модели структурного упорядочения оксидов магния и кальция. Сдвиговые воздействия в процессе истирания способствуют отщеплению с поверхности зерен оксидов наиболее дефектных и разрыхленных поверхностных слоев и обнажению более упорядоченных плоскостей, обладающих пониженной химической активностью. Данные представления подтверждены кинетическими исследованиями и методами оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

5. Сопоставлено влияние истирающей обработки на скорость схватывания вяжущих композиций на основе MgO, CaO, CdO (кристаллохимический тип галита NaCl), BeO и ZnO (тип вюртцита ZnS) и растворов ортофосфорной кислоты и некоторых солей. Обнаружено существенное замедление процесса схватывания оксидов магния, кальция и кадмия, тогда как применение той же механической обработки практически не оказывает влияния на аналогичные процессы в системах с участием BeO и ZnO.

6. На основании совокупности полученных результатов установлен эффект механической пассивации, заключающийся в снижении реакционной способности оксидов металлов, кристаллизующихся по типу галита, после истирающей обработки.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Косенко, Н.Ф. Механохимическое регулирование гидратационной активности оксида кальция в растворах солей / Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т. 52. – № 9. – С. 113-115.

2. Косенко, Н.Ф. Влияние истирающей и ударной обработки CaO на синтез карбида кальция / Н.Ф. Косенко, Е.В. Маликова, Л.А. Виноградова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т. 52. – № 8. – С. 77-79.

3. Косенко, Н.Ф. Влияние истирающей обработки оксида кальция на скорость его гидратации / Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 29-32.

4. Косенко, Н.Ф. Влияние механической обработки MgO на скорость его растворения / Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова, М.А. Смирнова // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44. – № 8. – С. 954-957.

5. Косенко, Н.Ф. Влияние механической обработки оксида магния на скорость его растворения / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, О.А. Бурзов, Л.А. Виноградова // Ползуновский альманах. – 2007. – № 1-2. – С. 94-96.

6. Kosenko, N.F. Calcium Oxide Carbonization Kinetics / N.F. Kosenko, E.V. Malikova, L.A. Vinogradova, N.V. Filatova // Bulletin of Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – Vol. 73. – No. 7. – Pp. 899-901.

7. Косенко, Н.Ф. Влияние степени упорядоченности структуры CaO на синтез карбида кальция / Н.Ф. Косенко, Е.В. Маликова, Л.А. Виноградова // Тр. XI Межд. симпозиума "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" (ОМА-11). – Ростов н/Д – Лоо, 2008. – Ч. I. – С. 274-276.

8. Косенко, Н.Ф. Влияние кристаллохимической структуры оксидов металлов (II) на эффект микроструктурного упорядочения (на примере вяжущих композиций) / Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова, Н. В. Филатова // Тр. XI Межд. симп. "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-11). – Ростов-на-Дону – Лоо, 2008. – Ч. I. – С. 99-103.

9. Косенко, Н.Ф. Кинетика карбонизации оксида кальция / Н.Ф. Косенко, Е.В. Маликова, Л.А. Виноградова, Н.В. Филатова // Тр. I Межд. симп. "Физика низкоразмерных систем и поверхностей" (LDS-2008). – Ростов-на-Дону – Лоо, 2008. – С. 156-159.

10. Косенко, Н.Ф. Влияние кристаллохимической структуры оксидов кадмия и цинка на результативность механической обработки (на примере оксисульфатных композиций) / Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова // Сб. науч. тр. Межд. н.-пр. конф. "Современные направления теоретических и прикладных исследований – 2008". – Одесса. – 2008. – Т. 21. Химия. – С. 16-18.

11. Косенко, Н.Ф. О механохимическом эффекте микроструктурного упорядочения / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Л.А. Виноградова // Матер. Межд. науч. конф. "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". – Кисловодск, 2007. – С. 455-458.

12. Косенко, Н.Ф. Микроскопическое исследование активированного оксида магния / Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова // Сб. тр. Межд. науч.-практ. конф. "Соврем. направления теорет. и эксперим. исследований-2007". – Одесса, 2007. – Т.18. Химия. – С. 14-15.

13. Косенко, Н.Ф. Об аномальном эффекте механохимической обработки оксида кальция / Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова // Тр. Межд. симп. "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-10). – Ростов-на-Дону - Лоо, 2007. – Ч. III. – С. 163-165.

14. Косенко, Н.Ф. Влияние механической обработки извести на скорость ее гашения / Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова, А.В. Тарасова, О.И. Барыкина // Матер. Межд. науч.-технич. конф. "Наука и образование-2007". – Мурманск, 2007. – С. 434-438.

15. Kosenko, N. F. The deforming of metal (II) oxides polycrystallites under attrition / N.F. Kosenko, N.V. Filatova, L.A. Vinogradova // III Intern. Conf. "Deformation & Fracture of Materials and Nanomaterials (DFMN 2009)". – Moscow, 2009. – V. 2 – P. 21-22.

16. Kosenko, N. F. The mechanochemical regulation of metal (II) oxides reactivity / N. F. Kosenko, L.A. Vinogradova, N.F. Filatova, M.A. Smirnova // Book of Abstracts Intern. Conf. "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies", May 27-30, 2009. – Novosibirsk, 2009. – P. 63.

17. Kosenko, N. F. The mechanical treatment as a method of substances passivation / N. F. Kosenko, L.A. Vinogradova, N.F. Filatova, M.A. Smirnova // VI Intern. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME-2008. – India, Jamshedpur. – Abstracts. – 2008. – P. 80.

18. Косенко, Н.Ф. Влияние механохимической обработки оксидов магния и кальция на скорость их растворения и гидратации / Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова // Тез. докл. V Межд. науч. конф. "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины". – Иваново, 2008. – С. 58.

19. Косенко, Н.Ф. Механопассивация оксида магния / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Л.А. Виноградова // Тез. докл. XVIII Менд. съезда по общей и прикл. химии: В 5 т.; Т.2. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии. – М.: Граница. – 2007. – С. 326.

20. Косенко, Н.Ф. Формирование структуры оксидных материалов с наноразмерными поверхностными слоями в процессе комплексного активирования / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, М.А. Смирнова, Л.А. Виноградова // Тез. докл. VI Межд. науч. конф. "Химия тв. тела и современные микро- и нанотехнологии". – Кисловодск, 2006. – С.369.

21. Косенко, Н.Ф. Регулирование скорости твердения оксиднофосфатных композиций / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Л.А. Виноградова // Тез. докл. Всеросс. науч.-технич. конф. "Приоритетные направления развития науки и технологии". – Тула, 2006. – С. 13-14.

22. Патент № 2344101 Российская Федерация, Магнийфосфатный цемент [Текст] / Косенко Н.Ф., Виноградова Л.А. Заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» – № 2007114862/03; заявл. 19.04.2007; опубл. 20.01.2009. Бюл. № 2.

Подписано в печать 15.04.2010 г. Усл. п. л. Уч. изд. л.
Формат 60×84 1/16. Тираж 80 экз. Заказ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет». 153000 г. Иваново, пр-т Ф. Энгельса, 7.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»