

На правах рукописи

Косенко Надежда Федоровна

**МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОКСИДОВ
И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени доктора
технических наук

Иваново 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет"

Научный консультант: доктор физико-математических наук,
профессор
Бутман Михаил Федорович

Официальные оппоненты: **Евтушенко Евгений Иванович**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО "Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова", заведующий кафедрой технологии керамики и дизайна

Ильин Александр Павлович

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет", заведующий кафедрой технологии неорганических веществ

Уракаев Фарит Хисамутдинович

доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУ науки "Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН", ведущий научный сотрудник лаборатории роста кристаллов

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО "Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева" (г. Москва)

Защита состоится " ____ " _____ 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 10.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, Иваново. Тел./факс: (4932)32-54-33, **e-mail:** dissovet@isuct.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2012 г.

Ученый секретарь
совета Д 212.063.06

Егорова Е.В.

e-mail: Egorova-D6@yandex.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Регулирование реакционной способности (РС) химических веществ относится к числу приоритетных проблем химии, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение. Механохимия – один из наиболее эффективных и широко применяемых методов для решения этой проблемы. Оптимизация активности материалов является важнейшей задачей механохимической модификации. В последние десятилетия для интенсификации многочисленных физико-химических процессов с участием природных, синтетических и техногенных материалов предложены разнообразные механохимические приемы. Значительный вклад в развитие данного направления внесли как зарубежные (школы Тиссена в Германии, Боудена в Великобритании, Кубо в Японии, Ткачовой в Чехии и др.), так и отечественные (Е.Г. Аввакумов, В.В. Болдырев, П.Ю. Бутягин, Ф.Х. Уракаев и многие другие) ученые.

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

В связи с этим особую актуальность приобретает систематическое и целенаправленное исследование влияния типа механической нагрузки на состояние и реакционную способность веществ, предназначенных для осуществления гетерофазных и твердотельных процессов и реакций, включая выявление механизмов, приводящих к изменению реакционной способности на макро-, мезо- и микроуровнях.

В качестве основных объектов исследования были выбраны оксиды металлов II группы, а также оксиды алюминия и кремния. Данный выбор обусловлен высокой степенью изученности структур этих соединений, стабильной степенью окисления, а также большой практической значимостью этих оксидов. Формирование ими кристаллических решеток разного типа дает возможность сопоставить результативность механической обработки (МО) разного типа для веществ с различной структурой.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с научным направлением ИГХТУ "Гетерогенные и гетерогенно-каталитические процессы на основе дисперсных металлооксидных систем". Тематика диссертации была поддержана грантом Российским фондом фундаментальных исследований (08-03-08473-з) и грантом Президента РФ (МК-9572.2006.3, руководитель Н.Ф. Косенко).

Цель работы: разработка и теоретическое обоснование нового подхода к целенаправленному механохимическому регулированию реакционной способности оксидов и некоторых кислородсодержащих солей с учетом кристаллохимической структуры обрабатываемого вещества и способа предварительной механической обработки; использование полученных закономерностей для разработки технологических приемов получения огнеупорных и вязущих материалов.

Задачи:

- выявить тенденции в изменении РС оксидов металлов (II), имеющих различную кристаллохимическую структуру, под действием МО разного типа;
- исследовать условия проявления и причины обнаруженного эффекта механопассивации металлов (II) со структурой галита и сформулировать концепцию эффекта микроструктурного упорядочения;
- оценить влияние микроструктурного упорядочения на процесс спекания оксидов металлов (II);
- сопоставить возможности регулирования РС оксидов с низкой симметричностью структуры на примере оксидов алюминия и кремния в условиях МО;
- исследовать сущность комбинированного модифицирования оксидов металлов, включающего механоактивацию в присутствии химических добавок;

- установить и проанализировать механизмы дегидратации и разложения ряда кислородсодержащих солей после их механохимической обработки;
- обосновать пути использования установленных закономерностей на примере магнийфосфатного цемента, корундовых огнеупорных материалов и др.

Научная новизна результатов диссертационной работы обусловлена новыми научными подходами к регулированию реакционной способности оксидных материалов, для которых получено физико-химическое обоснование, и детализируется следующими положениями:

- обнаружен и изучен эффект значительного снижения реакционной способности оксидов металлов (II) с кристаллохимической структурой галита после истирающей обработки, проявляющийся в реакциях гидратации, карбонизации, шпинеле- и карбидообразования, получения вяжущих композиций и др.;
- установлено, что физическая природа явления механопассивации обусловлена эффектом микроструктурного упорядочения, который заключается, во-первых, в снижении шероховатости поверхности дисперсных частиц и, во-вторых, в уменьшении поверхностной концентрации дислокаций в результате синергетических процессов формирования стенок дислокаций и последующей полигонизации кристаллитов;
- показано, что активирование процесса спекания оксидов возможно при использовании сдвиговых нагрузок в активаторах низкой энергонапряженности;
- разработаны принципы комбинированного активирования, включающего одновременное механическое и химическое воздействие на исходные реагенты и способствующего снижению скорости релаксации структурных дефектов в оксидах;
- установлено, что механизм разложения неорганических кислородсодержащих солей – карбонатов, нитратов, сульфатов – зависит не только от величины передаваемой энергии, но и от способа предварительного механического воздействия;

- предложен механохимический способ получения высокопрочного гипса не-полной дегидратации.

Практическая значимость работы. Установленный и исследованный эффект механопассивации оксидов металлов (II) открывает новые возможности в химии вяжущих веществ, позволяя добиваться необходимой соразмерности между скоростями химического взаимодействия и структурообразования, что является необходимым условием для формирования прочных монолитных композиций. В качестве примера оптимизации скорости структурообразования разработан состав магнийфосфатного цемента.

Показана перспективность использования оксидов, модифицированных комбинированным активированием, для получения корундовых и периклазовых огнеупоров. Разработан ИК-спектральный метод определения содержания γ - и α -форм Al_2O_3 в глиноземистых материалах путем предварительного перевода оксида алюминия в циклотетрафосфат $Al_4(P_4O_{12})_3$.

Предложен способ получения высокопрочного гипса, в котором термическая обработка дигидрата сульфата кальция заменена механохимической обработкой.

Полученные результаты защищены 13 патентами Российской Федерации.

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности структурных изменений в поверхностных слоях частиц оксидов металлов II группы Периодической системы элементов под действием механической обработки сдвигового типа;
- проявление эффекта микроструктурного упорядочения в различных твердофазных процессах с участием оксидов и его влияние на реакционную способность реагентов;
- кинетические параметры процессов растворения, гидратации, карбонизации, карбидо- и шпинелеобразования, поверхностного связывания кислотных добавок и спекания механоактивированных оксидов;
- влияние механохимической обработки разного типа на механизм разложения кислородсодержащих солей (нитратов магния и алюминия, карбонатов кальция и магния, сульфата кальция);

- практическое приложение изученных закономерностей по регулированию реакционной способности: составы и способы получения магнийфосфатного цемента, корундовых и периклазовых огнеупоров, высокопрочного гипса; метод анализа глиноземистых материалов.

Апробация работы. Материалы исследований по теме диссертации докладывались на XVII и XVIII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Казань, 2003; Москва, 2007); III, IV, V и VI Международных научных конференциях "Кинетика и механизм кристаллизации" (Иваново, 2004, 2006, 2008, 2010); Международной научной конференции "Энергоресурсосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные производства" (Иваново, 2004); V, VI, VII Международных научных конференциях "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах" (Томск, 2006, 2008, 2010); X, XI, XII Международных симпозиумах "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (Лоо, 2007, 2008, 2009); VI, VII, VIII Международных научных конференциях "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии" (Кисловодск, 2006, 2007, 2008); XVI International Conference on Chemical Thermodynamics (Suzdal, 2007); I Международном симпозиуме "Физика низкоразмерных систем и поверхностей" (Лоо, 2008); XI и XII Международных симпозиумах "Упорядочение в минералах и сплавах" (Лоо, 2008, 2009); Международной научно-практической конференции "Химия в строительных материалах и материаловедение в XXI веке" (Казахстан, Шымкент, 2008); Международной научно-технической конференции "Энерго- и ресурсосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии" (Белоруссия, Минск, 2008); VI International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (India, Jamshedpur, 2008); III (XI) Международном совещании по химии и технологии цемента (Москва, 2009); I Международном симпозиуме "Термодинамика неупорядоченных фаз и пьезоактивных материалов" (Ростов-на-Дону, 2009); III International Conference "Deformation & Fracture of Materials" (Moscow, 2009); III International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies" (Novosibirsk, 2009); XXII Международной научной конференции "математические методы в технике и технологиях" (Иваново, 2009); XVII и XVIII Международных научно-технических конференциях "Теория и практика

процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения материалов" (Украина, Одесса, 2009, 2010); IV Всероссийской конференции (с международным участием) "Химия поверхности и нанотехнологии" (Санкт-Петербург, 2009); XIII Международной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии" (Суздаль, 2010); XII Международном симпозиуме "Современная химическая физика" (Туапсе, 2010); Международной научно-технической конференции "Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов" (Украина, Харьков, 2010).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 152 работах, которые включают 64 статьи, в том числе 48 – в журналах Перечня ВАК, 13 патентов Российской Федерации, 75 докладов и тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Личный вклад автора состоит в выборе цели и направлений исследования, выполнении экспериментов совместно с соавторами соответствующих публикаций, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Автор выражает благодарность всем коллегам, оказавшим помощь при выполнении работы.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа включает введение, аналитический обзор литературы (глава 1), описание материалов, методов и методик исследования (глава 2), основные результаты и их обсуждение (главы 3-7), выводы и список цитируемой литературы (962 наименования). Работа изложена на 388 страницах, содержит 180 рисунков и 97 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель работы, основные задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов; дана общая характеристика работы.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором охарактеризованы современные представления о реакционной способности твердых фаз и влияющих на нее факторах. Рассмотрены проблемы, связанные с механической обработкой как эффективным способом повышения активности неорганических веществ. Особое внимание уделено анализу способов приложения нагрузки, а также влияния структуры вещества на результативность механохимического воздействия. В соот-

ветствии с моделями Тиссена и Рейтера, предложенными для описания изменений в микроструктуре вещества под действием удара, на границе сталкивающихся тел образуется область высокого беспорядка; возникают сильно возбужденные состояния, сопровождающиеся эмиссионными процессами. С ростом интенсивности механической активации (МА) увеличивается толщина слоя с нарушенной микроструктурой, так называемого квазиаморфного слоя. Во время удара вынужденное смещение частиц происходит без явного влияния направлений, соответствующих кристаллохимической структуре вещества. При *скольжении* в зоне трения по причине малой величины истинной площади контактной поверхности развиваются высокие локальные температуры; происходят пластические деформации. Очевидно, что при таком виде нагрузки направление и степень перемещения частиц будут тесно связаны со структурой вещества.

Во **второй главе** описаны использованные реактивы и материалы, аппаратура, в том числе мельницы, выбранные для проведения МО разного типа: преимущественно истирающей – шаро-кольцевая (ШКМ), содержащей ударную компоненту – шаровая (ШМ), вибрационная (ВМ), планетарная (ПМ). Охарактеризованы физико-химические и физико-механические методы исследования.

В **третьей главе** рассмотрено влияние способов механической обработки на РС оксидов металлов (II), описаны проявления эффекта механопассивации, заключающегося в снижении РС оксидов, кристаллизующихся по типу галита, в результате истирания.

Были выбраны химические реакции разного типа: $T + Ж$; $T + Г$; $T_1 + T_2$.

Измерение рН и концентрации ионов Mg^{2+} в процессе растворения MgO показало, что после обработки в ВМ скорость растворения возрастает с увеличением длительности МА (рис.1,а), что связано с ростом толщины слоя материала, в котором под влиянием ударных воздействий происходит структурное разупорядочение. В то же время после истирания скорость растворения проходит через максимум (рис.1,б).

При истирании кристаллитов CaO химическая активность оксида также снижается, что подтверждают зависимости для процесса гидратации (рис. 2). Выбранные среды (вода, растворы фосфорной кислоты и солей) обусловлены практиче-

ской значимостью соответствующих вяжущих композиций. Для всех систем были получены аналогичные результаты.

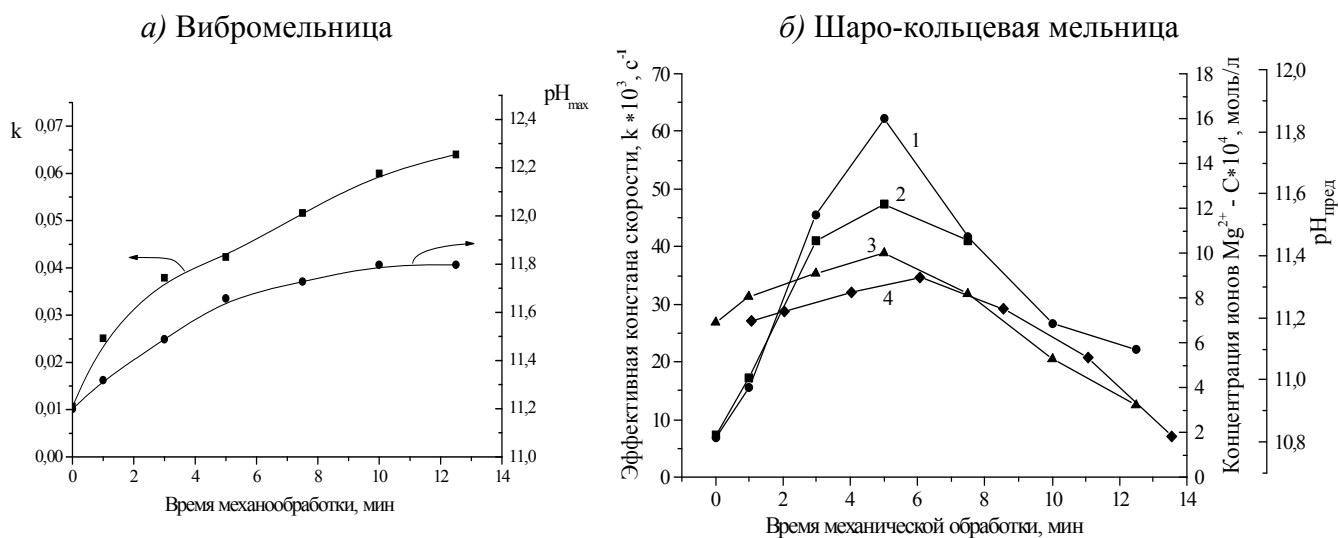


Рис. 1. Влияние обработки MgO на скорость растворения в воде и максимальные значения pH раствора (a, 4б) и концентрации Mg²⁺ (3б). Константы скорости определены по данным pH-метрии (a, 2б), по изменению концентрации Mg²⁺ (1б).

Скорость гидратации оценивали по уравнению Нернста-Нойеса:

$$V = \frac{dT}{dt} = tg\alpha [^{\circ}C/s], \quad (1)$$

где dT – изменение температуры, соответствующее интервалу времени dt ; $tg\alpha$ – тангенс угла наклона термокинетических зависимостей.

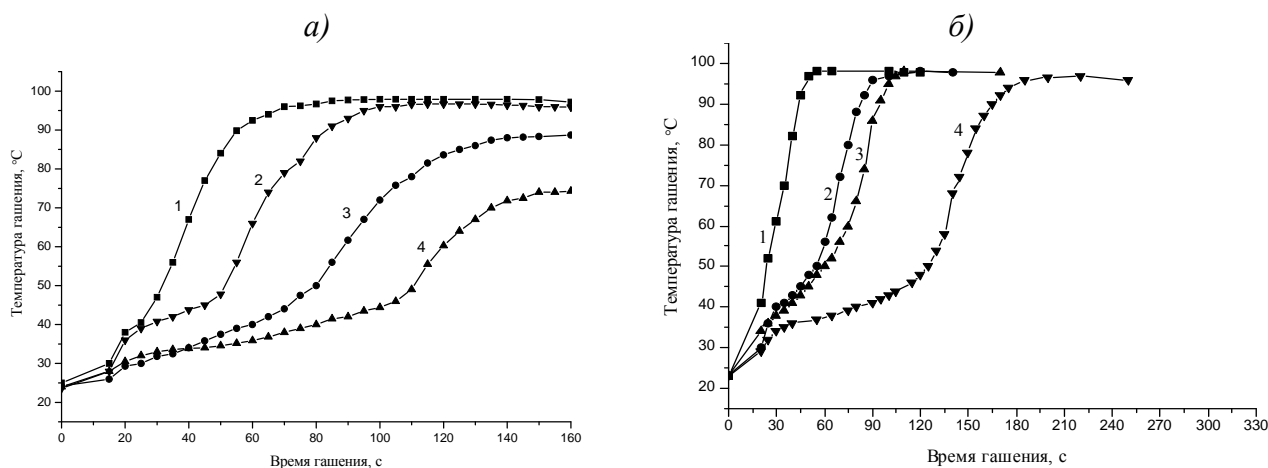


Рис. 2. Термокинетические кривые для гидратации CaO в воде (a) и разбавленном растворе ортофосфорной кислоты (1,2 %) (б). Длительность истирания, мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15.

Скорости V' для участков с переменным наклоном и V'' для интервалов быстрого роста температуры, характеризующие гидратацию CaO в растворах солей, приведены в табл.1.

Эффективные константы скорости реакции карбонизации CaO и MgO (табл. 2) для различных способов МО порошка свидетельствуют о том, что, в отличие от обработки в ВМ, включающей ударную компоненту, при истирании скорость взаимодействия оксидов с CO₂ снижается, причем увеличение длительности воздействия всё в большей степени замедляет реакцию.

Табл.1. Эффективные скорости гидратации оксида кальция в растворах солей

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

Изучение термоллиза полученных карбонатов показало, что углекислая соль, образовавшаяся на поверхности оксида, обработанного разными способами, и разлагается с разной скоростью.

Табл. 2. Эффективные константы скорости реакции карбонизации CaO и MgO и декарбонизации образовавшихся CaCO₃ и MgCO₃*

Способ предварительной обработки оксида	Эффективная константа скорости, с ⁻¹ , для реакции	
	карбонизации $k' \cdot 10^6$ (уравнение Гинстлинга-Брунштейна)	декарбонизации $k'' \cdot 10^3$ (модель сжимающейся сферы)
Без обработки	$9,9 \pm 0,7$	$1,2 \pm 0,1$
	$1,0 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
Обработка в ВМ	19 ± 1	$1,0 \pm 0,1$
	$2,5 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
Обработка в ШКМ, мин:	$7,7 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,1$
	5	$0,8 \pm 0,1$
		$3,0 \pm 0,2$
	10	$4,5 \pm 0,4$
		$1,5 \pm 0,2$
	15	$0,32 \pm 0,02$
	$3,2 \pm 0,3$	
	$1,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
	$0,07 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,2$

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

Карбонат на поверхности виброобработанного оксида разлагается медленнее по сравнению с CaCO₃/MgCO₃, полученным на кристаллитах оксида, подвергнутого истиранию. В первом случае карбонатные слои формируются не только на

внешней, но и на внутренней поверхности разрыхленных агрегатов, заполняют поры, что затрудняет термодесорбцию CO_2 из зоны реакции и создает условия для рекарбонизации.

В качестве реакций типа T_1+T_2 были изучены синтез карбида кальция и магниальной шпинели с участием обработанных оксидов.

В табл.3-4 представлены результаты, полученные для реакции карбидообразования из оксида и карбоната кальция.

Табл. 3. Эффективные константы скорости СВЧ-синтеза карбида кальция

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

Величины констант можно расположить в ряд по убыванию для реакционных смесей: $(\text{CaO} + \text{C})_{\text{уд}} > (\text{CaO} + \text{C})_{\text{ист}} > \text{CaO} + \text{C} > (\text{CaO})_{\text{ист}} + \text{C}$. После истирающей обработки СаО скорость реакции уменьшается в 1,7 раза.

При использовании кальцита вместо оксида лимитирующей стадией становится разложение CaCO_3 (табл. 4). При обработке кальцита (в отличие от СаО) истиранием его РС не снижается. (Близость величин эффективных констант скорости для кальцита и оксида без обработки была использована нами в дальнейшем для частичной замены извести известняком в составе вяжущего. - Пат. 2322084 РФ.)

Табл.4. Эффективные константы скорости реакций с участием кальцита

Исходный материал	Эффективная константа скорости $k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$, для реакции	
	диссоциации (модель сжимающейся сферы)	карбидообразования (уравнение Гинстлинга-Броунштейна)
Исходный кальцит	$4,9 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$
Кальцит, подвергнутый обработке - в шаро-кольцевой мельнице - в планетарной мельнице	$5,5 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,6$
	$7,1 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,5$
Кальцит с добавлением 5 % С	$9,9 \pm 0,5$	—

Скорость шпинелеобразования при использовании MgO , подвергнутого истиранию, снижается в 3,5 раза по сравнению с необработанным оксидом (табл. 5).

Для выявления возможности пассивации оксидов в составе вяжущих композиций (фосфатных и водно-солевых) были определены сроки схватывания, характеризующие кинетику начальной стадии твердения.

Табл.5. Эффективные константы скорости реакции образования $MgAl_2O_4$

Способ приготовления исходной шихты	Эффективная константа скорости $k \cdot 10^6, c^{-1}$
Простое смешение компонентов	$1,7 \pm 0,1$
Смешение корунда, обработанного в ПМ, и периклаза	$4,1 \pm 0,2$
Смешение корунда и периклаза, обработанного в ПМ	$8,3 \pm 0,2$
Совместная обработка компонентов в ПМ	$10,1 \pm 0,5$
Смешение корунда и периклаза, обработанного в ШКМ	$0,49 \pm 0,03$
Совместная обработка компонентов в ШКМ	$2,9 \pm 0,2$

Скорость схватывания также может служить характеристикой РС поверхности оксидов, поскольку в этом процессе, как известно, появляются новообразования и контакты срастания за счет химических связей. Были сопоставлены результаты, полученные для оксидов металлов II группы с разной структурой – галита и вюртцита (табл.6).

Табл.6. Влияние истирания оксидов на сроки схватывания фосфатных композиций

Оксид	Длительность обработки, мин	Начало схватывания, ч-мин-с	Конец схватывания, ч-мин-с
MgO (тип галита)	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 галита)	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 вюртцита)	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 вюртцита)	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

Обнаруживается существенное замедление химического взаимодействия для MgO и CdO, тогда как подобный эффект отсутствует в случае BeO и ZnO. Аналогичные результаты получены и для водно-солевых затворителей для тех же оксидов. Проявление механопассивации было отмечено и для ряда других оксидов, в частности NiO и FeO, также кристаллизующихся по типу NaCl. Таким образом,

механическая обработка истиранием оксидов, принадлежащих к типу галита, действительно позволяет понижать их реакционную способность в достаточно широких пределах. Истирающая обработка является, безусловно, более экономичной по сравнению с длительным высокотемпературным обжигом, применяемым в настоящее время для снижения активности некоторых оксидов.

Гранулометрический состав порошков при истирании практически не изменяется (рис.3), поэтому не может быть причиной наблюдаемой механопассивации. Максимальная величина снижения удельной поверхности составляла 30-40 % для MgO и 50-60 % для CaO, тогда как скорость реакций уменьшалась в 1,7 раза и более.

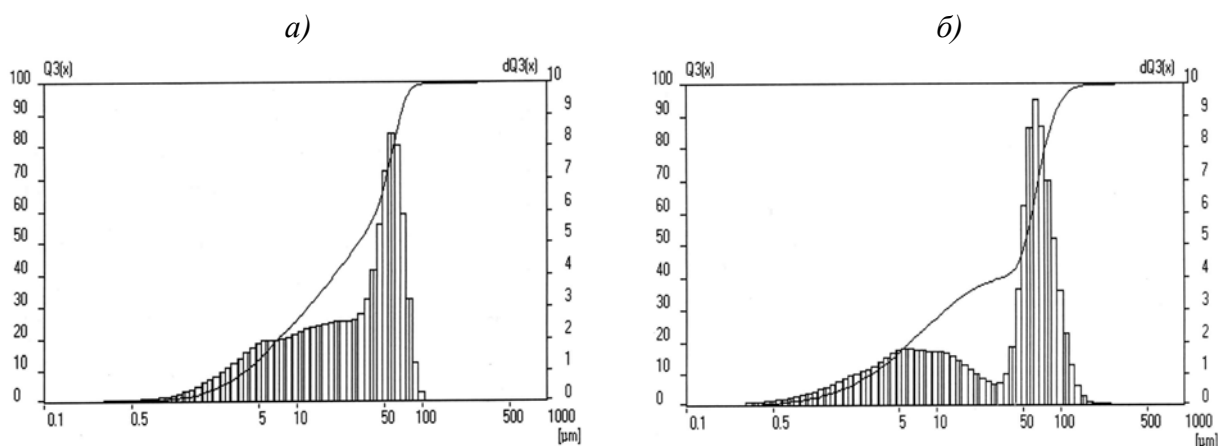


Рис. 3. Кривые распределения частиц MgO без механической обработки (а), после истирания в течение 10 мин (б)

Четвертая глава посвящена рассмотрению эффекта микроструктурного упорядочения и его влияния на РС оксидов металлов (II), кристаллизующихся по типу галита. Было установлено, что при истирании порошков в ШКМ первоначальные зерна оксидов с округлыми и сложно-изрезанными очертаниями приобретают более правильную геометрическую форму; обнажаются ровные плоскости, т.е. наблюдается определенное упорядочение поверхности (рис.4). Этого не происходит при ударном воздействии (рис.4, д), а также при обработке истиранием ZnO, кристаллизующегося по типу вюртцита.

Деформация кубической кристаллической структуры с множеством плоскостей скольжения облегчается отсутствием направленных связей между ними; эти плоскости ориентируются параллельно поверхности трения. Циклическое силовое воздействие способствует сдвигу поверхностных слоев по плоскостям скольжения.

При разогреве вещества в процессе МО к первичным плоскостям скольжения (110) добавляются плоскости (100) и (111). В гексагональной структуре вюртцита даже первичная система скольжения начинает работать при повышенных температурах.

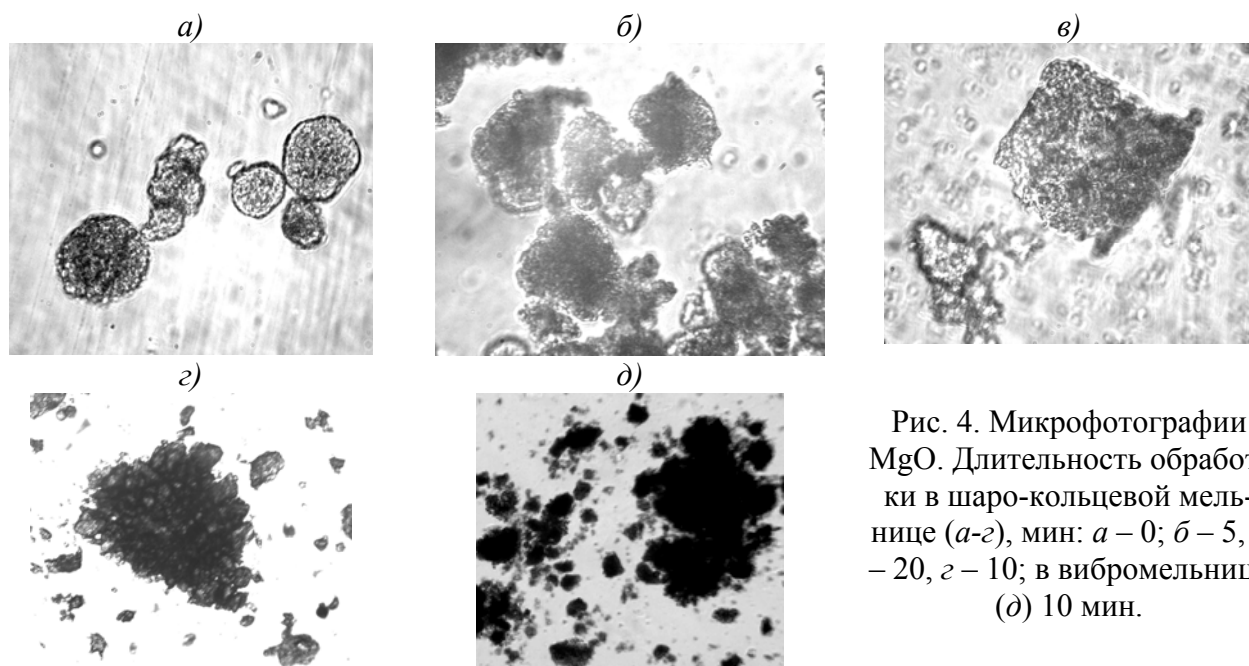


Рис. 4. Микрофотографии MgO. Длительность обработки в шаро-кольцевой мельнице (а-с), мин: а – 0; б – 5, в – 20, с – 10; в вибрмельнице (д) 10 мин.

Изображения, полученные на атомно-силовом микроскопе, иллюстрируют топографию поверхности и ее шероховатости до и после обработки (рис. 5).

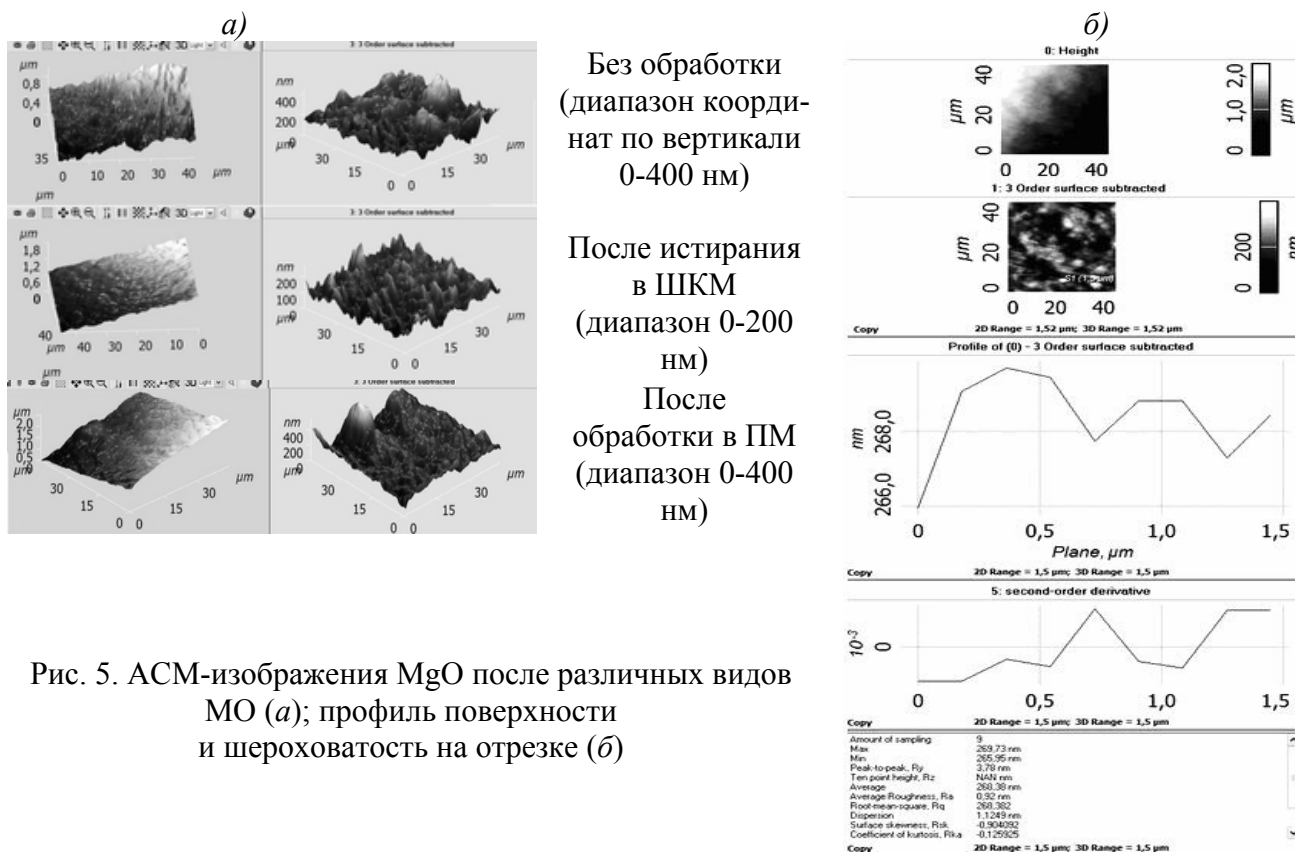


Рис. 5. АСМ-изображения MgO после различных видов МО (а); профиль поверхности и шероховатость на отрезке (б)

После обработки истиранием оксидов Mg, Ca и Cd рельеф поверхности изменяется; он состоит из совокупности линейных отрезков, соответствующих плоским поверхностям. АСМ-изображения свидетельствуют о том, что шероховатость поверхности поликристаллов заметно снижается: у MgO – до ~ 1 нм (на отрезке 1,5 мкм) (рис.5, б), у CaO – до ~ 3 нм (на участке 6,2 мкм), у CdO – до ~ 4 нм (на участке 6,3 мкм).

Для выявления механизма механопассивации было изучено изменение распределения дислокаций в процессе МО (рис. 6). В исходных зернах распределение и ориентация протяженных дефектов произвольны; кристаллы неравноплотны. Под действием сдвиговых нагрузок происходит пластическая деформация; концентрация дефектов возрастает; накопленные дислокации выстраиваются в стенки, что характерно для отжига, а также стадии возврата. Перемещающиеся внутри кристалла дислокации на своем пути способствуют аннигиляции точечных дефектов. В дальнейшем концентрация дислокаций уменьшается за счет их взаимодействия; происходит полигонизация – формирование субзерен, разделенных малоугловыми границами. В результате стока дислокаций на границы каждое субзерно практически свободно от протяженных дефектов. Границы полигонов мигрируют в сторону большей объемной плотности дислокаций, присоединяя новые дефекты. Данная стадия аналогична рекристаллизации.

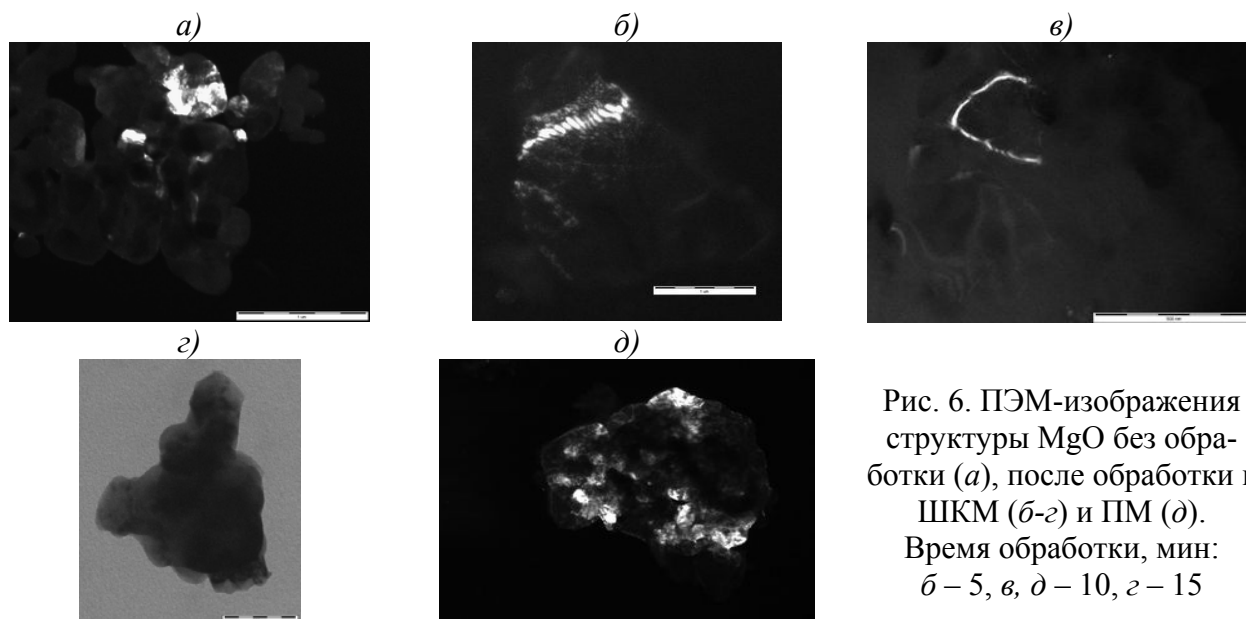


Рис. 6. ПЭМ-изображения структуры MgO без обработки (а), после обработки в ШКМ (б-г) и ПМ (д).
Время обработки, мин:
б – 5, в, д – 10, г – 15

Подтверждением микроструктурного упорядочения являются электронограммы (рис. 7, б), характер которых в большей степени соответствует кубической

структуре кристаллов, а также увеличение интенсивности дифракционных пиков и уменьшение их ширины после обработки в ШКМ. Ударное воздействие приводит к обратному эффекту.

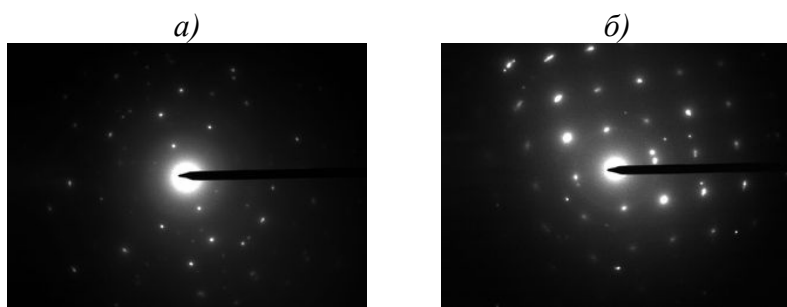


Рис. 7. Электронограммы MgO без обработки (а) и после истирания в течение 15 мин (б)

Уровень микронапряжений в формируемой субструктуре в результате истирания понижается, тогда как в мельницах, обеспечивающих ударное воздействие, деформации заметно увеличиваются с одновременным уменьшением размеров субзерен (табл. 8). Таким образом, в ходе истирающей обработки (в отличие от ударной) протекает не только накопление структурных дефектов, но и наблюдаются определенные синергетические явления, направленные на саморегулирование и оптимизацию состояния поверхностного слоя (рис. 8).

Табл.8. Параметры субструктуры MgO и CaO

Вид мельницы и время обработки	Размер областей когерентного рассеяния D_{OKP} , нм		Микродеформации $\epsilon \cdot 10^3$	
	MgO	CaO	MgO	CaO
-	28 ± 5	360 ± 80	$2,6 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,3$
Шаро-кольцевая: 5 мин	34 ± 4	390 ± 60	$2,1 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$
	33 ± 5	400 ± 40	$1,7 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,4$
Шаровая (1 ч)	21 ± 6	120 ± 30	$3,1 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,5$
Планетарная (10 мин)	13 ± 4	80 ± 30	$4,9 \pm 0,7$	20 ± 2
Вибрационная (20 мин)	18 ± 7		$3,5 \pm 0,6$	28 ± 6

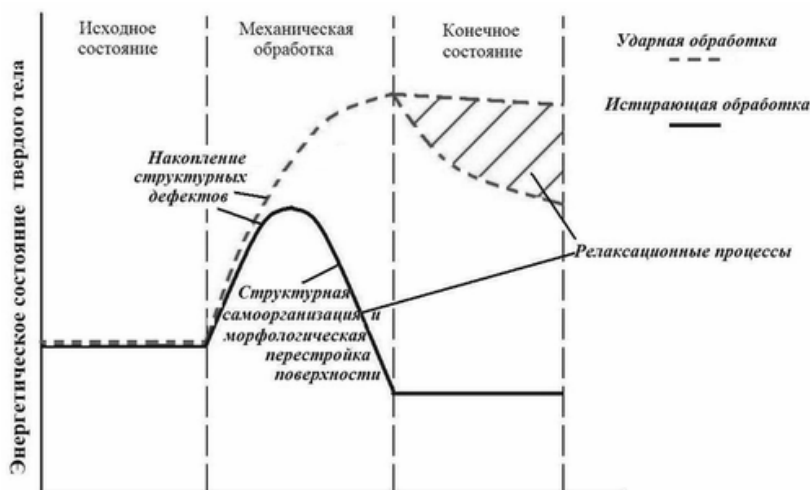


Рис. 8. Диаграмма энергетических состояний в процессе механической обработки

В пятой главе проанализирована возможность регулирования РС оксидов с низкой симметричностью структуры на примере Al_2O_3 и SiO_2 при МО. Такая особенность структуры, отсутствие плоскостей спайности, а значит, и неспособность к скольжению приводит к тому, что истирание (в отличие от обработки, включающей ударную компоненту) практически не влияет на РС этих оксидов (табл. 9).

Таблица 9. Параметры субструктуры кристаллитов кварца

Вид образца	Размер областей когерентного рассеяния D_{OKP} , нм	Микродеформации $\epsilon \cdot 10^3$
Исходный кварц	120 ± 30	$1,1 \pm 0,1$
Кварц после истирания – 5 мин	106 ± 11	$1,0 \pm 0,1$
10 мин	98 ± 7	$1,2 \pm 0,1$
Кварц после обработки		
в шаровой мельнице	80 ± 30	$3,7 \pm 0,4$
в вибромельнице	65 ± 15	$5,8 \pm 0,9$
в планетарной мельнице	32 ± 8	$9,1 \pm 1,0$

Выполнена количественная оценка степени полиморфных превращений кремнезема (кварц \rightarrow кристобалит) (табл. 10) и $\gamma \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ (табл. 11).

Табл.9. Истинная плотность SiO_2 после МА и степень полиморфного превращения кварца (ПМ)

Условия активации	Истинная плотность материала, $кг/м^3$ / степень превращения, %, при длительности активации, мин			
	0	15	30	60
Сухой воздух	2650	2635 / 4,5	2620 / 9,0	2600 / 15,0
Воздух (отн. влажность 5,7 %)		2640 / 3,0	2635 / 4,5	2615 / 10,5
Водная среда		2645 / 1,5	2635 / 4,5	2625 / 7,5
Сухой воздух		2635 / 4,5	2610 / 12,0	2580 / 21,0
Воздух (отн. влажность 5,7 %)		2630 / 6,0	2620 / 9,0	2600 / 15,0
Водная среда		2640 / 3,0	2630 / 6,0	2620 / 9,0

Табл. 11. Влияние условий активации на содержание α -формы в оксиде алюминия

Среда	Содержание $\alpha-Al_2O_3$, %, после активации в течение, мин				
	0	15	30	60	120
<i>Шаровая мельница</i>					
Воздух с влажностью 5,7%	0	0	0	3,0	6,2
<i>Вибрационная мельница</i>					
Сухой воздух	0	9,1	15,2	19,7	-
Воздух с влажностью 5,7%		4,5	9,1	13,6	-
Водная среда		3,0	6,1	7,6	-
<i>Планетарная мельница</i>					
Сухой воздух	0	13,6	20,0	22,7	-
Воздух с влажностью 5,7%		4,5	12,1	16,7	-
Водная среда		0	10,6	12,1	-

Учитывая большую трудоемкость пикнометрического анализа, был разработан ИК-спектральный метод определения содержания α - и γ -форм в глиноземистых материалах. Метод основан на различиях в реакционной способности форм Al_2O_3 по отношению к ортофосфорной кислоте. Оксид алюминия предварительно переводили в циклотетрафосфат (ЦТФ) $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$. Это соединение имеет характерный устойчивый набор полос поглощения в широком интервале температур (рис. 9).

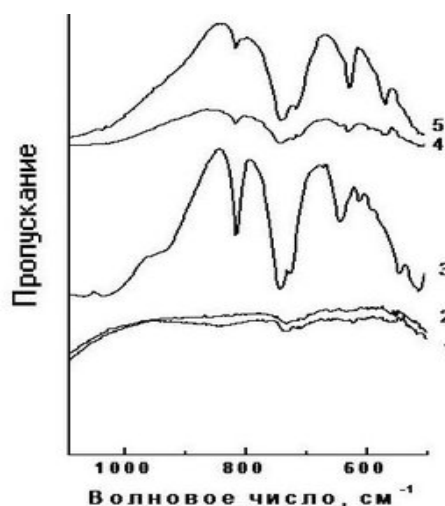


Рис.9. ИК-спектры: 1 - α - Al_2O_3 ;
2 - γ - Al_2O_3 ; 3 - ЦТФ Al;
4 - α - Al_2O_3 , переведенный в ЦТФ;
5 - γ - Al_2O_3 , переведенный в ЦТФ

Предложено использовать обнаруженное влияние механохимической обработки на степень полиморфного превращения глинозема для оценки относительной механохимической эффективности активатора в дополнение к удельной избыточной энтальпии, пропорциональной доле рентгеноаморфной фазы (РАФ) и характеризующей переход вещества в криптокристаллическое состояние с более высокой реакционной способностью.

С этой целью проведено сравнение зависимостей количества запасенной энергии, накопленных микронапряжений, содержания α - Al_2O_3 и рентгеноаморфной фазы (РАФ) от времени обработки (рис. 10) для активаторов разного типа. Эти зависимости имеют сходный вид, т.е. основная часть аккумулированной энергии расходуется на появление микронапряжений, облегчающих полиморфную перестройку структуры реконструктивного типа.

Относительная механохимическая эффективность активатора, определяемая (по П.Ю. Бутягину) количеством моль продукта (в частности, РАФ), полученным при подведении механической энергии в 1 МДж, может быть также оценена вели-

чиной затраченной энергии на единицу получаемого положительного эффекта, например, 1 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1 % РАФ, или 1 кДж/моль запасенной энергии (табл. 12).

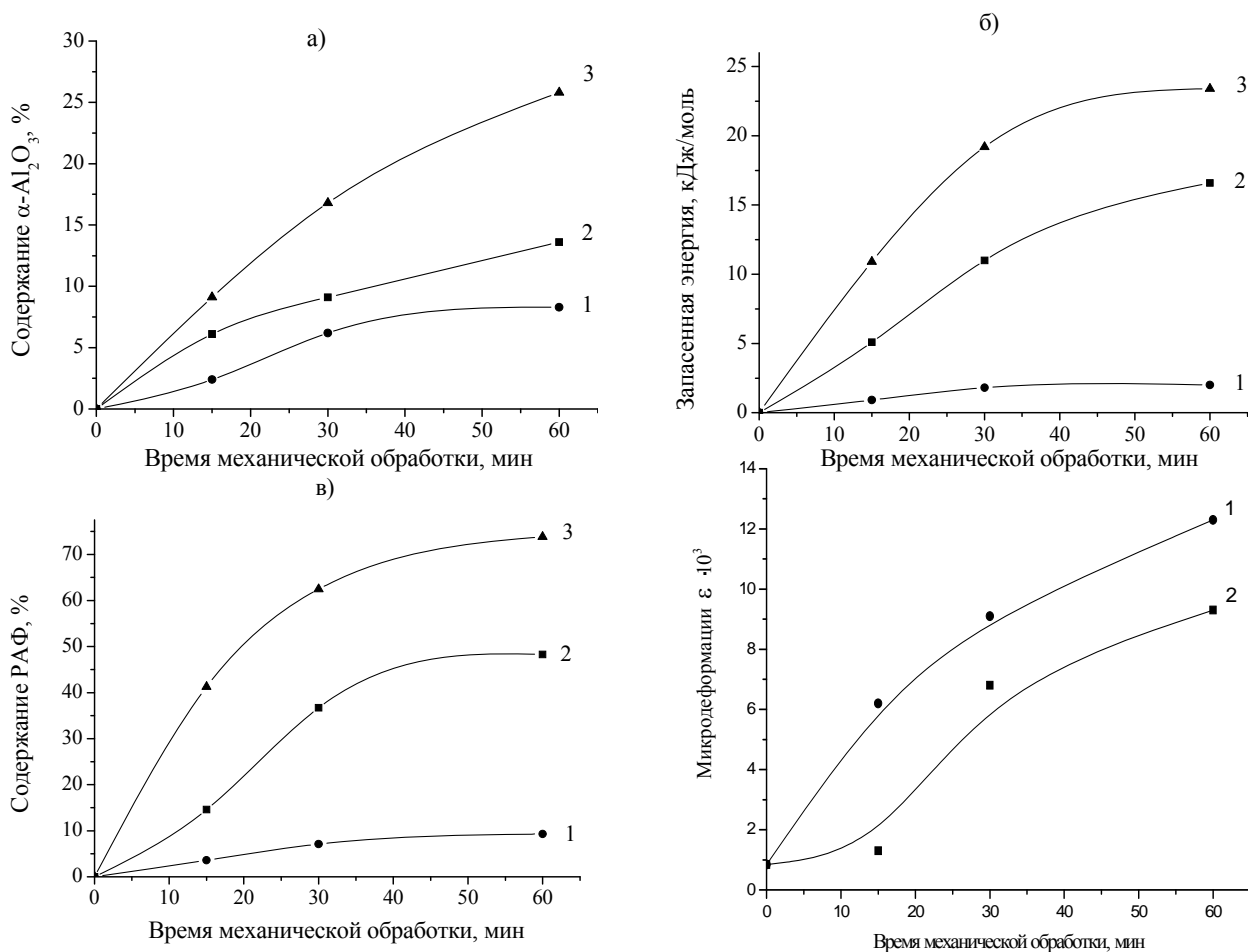


Рис.10. Влияние длительности механической обработки оксида алюминия в различных активаторах на величину запасенной энергии (а), содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б), количество РАФ (в) и микродеформаций (г): 1 – шаровая мельница, 2 – вибромельница, 3 – планетарная мельница

Табл.12. Удельные энергетические затраты для оксида алюминия

Вид активатора	Удельные затраты энергии, кДж*		
	на 1 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	на 1 % РАФ	на 1 кДж/моль ΔH
Шаровая мельница	150 ± 30	120 ± 30	530 ± 200
Вибромельница	400 ± 100	120 ± 20	370 ± 60
Планетарная мельница	4400 ± 800	1300 ± 500	3200 ± 400

* Средние значения определены из результатов для различной длительности механической обработки (15, 30 и 60 мин).

Приведенные данные свидетельствуют о относительно большей эффективности активаторов с невысокой энергонапряженностью для данного процесса. Планетарная мельница характеризуется большими удельными энергетическими затратами, свидетельствующими о переходе значительной части подведенной энергии в рассеиваемое тепло.

Оксиды с аморфизованной поверхностью должны иметь повышенную РС. Для подтверждения была изучена кинетика поверхностного связывания P_2O_5 и некоторых других кислотных компонентов, модифицирующих свойства оксидов. Их выбор обусловлен тем, что для компактирования и последующего спекания оксидов Al и Si в технологии огнеупоров часто используют ортофосфорную кислоту и фосфатные связки.

Количество внедренного фосфата описывается простой логарифмической зависимостью:

$$m_a = K \ln \tau, \quad (2)$$

где m_a – количество связанной добавки; K – эффективная константа скорости; τ – время.

Данная формула аналогична уравнению Таммана для диффузионных моделей твердофазных процессов, т.е. лимитирующей стадией является диффузия фосфатного компонента в среде оксидного носителя.

Константа K является функцией энергонапряженности E активатора. Полученные прямолинейные зависимости в координатах уравнения $\lg K - \lg E$ позволили связать эти характеристики:

$$m_a = k \frac{E^n \ln \tau}{\rho}. \quad (3)$$

Здесь k – константа, учитывающая природу активируемого и внедряемого вещества, степень дисперсности и другие условия проведения эксперимента; n – эмпирический коэффициент восприятия данным материалом механической нагрузки в процессе МА.

Имплантируемые вещества противодействуют релаксации напряжений и уменьшению дефектности структуры. Очевидно, что одновременное внедрение различных добавок (двух или более видов) расширяет возможности модифицирования носителя, раздвигает диапазоны длительности нахождения матрицы в активированном состоянии. Так как в общем случае внедрение добавок в разрыхляемую при механоактивации поверхность основного материала протекает с разной скоростью, их связывание происходит в условиях своеобразной химической конкуренции.

В качестве конкурирующих модифицирующих добавок нами были выбраны фосфат-ионы, вводимые с ортофосфорной кислотой (ОФК), и нерастворимые или

малорастворимые добавки типа ЭO_3 и $\text{H}_2\text{ЭO}_4$, где $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$. Выбор добавок одинаковой химической природы, в данном случае кислотной, позволяет рассматривать их вхождение в структуру матрицы независимо друг от друга и не учитывать их возможное химическое взаимодействие. Компоненты смеси подвергали обработке по следующим схемам:

- 1) двухстадийная активация: $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{нерастворимая кислотная добавка (НКД)}) + \text{H}_3\text{PO}_4$;
- 2) двухстадийная активация: $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ОФК}) + \text{конкурирующая кислотная добавка}$;
- 3) одностадийная активация: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{НКД} + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Полученные зависимости в координатах "масса связанного оксида – время" и величины эффективных констант скорости позволяют выбрать оптимальные режимы введения модифицирующих добавок, а также длительность МА.

После МО зерен оксидов протекают релаксационные процессы, поэтому роль активации заметно снижается. Нами было предложено комбинированное активирование оксидов, включающее одновременное механическое и химическое воздействие. Данный вид активирования был детально исследован на примере спекания Al_2O_3 и MgO в присутствии добавок алюминатной (нитрат и борат алюминия, боксит) и магнезиальной (нитрат и борат магния) природы соответственно. По окончании их разложения остаются только высокоактивные оксиды, не нарушающие однородность конечных продуктов.

Скорость спекания определяли двумя независимыми методами: по изменению плотности образцов по методике В.М. Гропянова (уравнение 4), а также по упрочнению спеченных образцов (уравнение 5 [Кайнарский, И.С. Корундовые огнеупоры и керамика /И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева, И.Г. Орлова. – М.: Металлургия, 1981. – 168 с.]):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_\infty} + \frac{1}{C_\infty \cdot K_T \cdot \tau}, \quad (4); \quad \sigma_{\text{разр}} = K_T' \tau^m. \quad (5).$$

Здесь $C = (\rho_\tau - \rho_0) / (\rho_{\text{ист}} - \rho_0)$ – текущая степень уплотнения; C_∞ – максимальная степень уплотнения; K_T и K_T' – эффективные константы скорости спекания; τ – время спекания; $\sigma_{\text{разр}}$ – предел прочности при разрушении, МПа; m – коэффициент, характеризующий механизм процесса спекания.

Эффективные величины энергии активации приведены в табл.13. Сопоставление данных, полученных независимыми методами, показали их близкое соответствие. Комбинированный способ активирования позволяет снизить температуру спекания материалов на 200-300 °С.

Табл.13. Эффективные энергии активации процесса спекания корунда с добавками

Добавка	Тип обработки	Энергия активации E_a , кДж/моль, рассчитанная	
		по уплотнению	по упрочнению
-	-	410 ± 20	-
-	Механоактивация 5 мин	390 ± 10	340 ± 10
Нитрат алюминия		340 ± 20	290 ± 30
Борат алюминия		290 ± 20	
Боксит		270 ± 30	280 ± 20

При изучении спекания оксида магния была учтена возможность изменения морфологии поверхности его поликристаллов при истирании. После истирания скорость спекания оксида возрастает в большей степени по сравнению с планетарной мельницей (табл.14). Соприкосновение соседних кристаллитов по относительно плоским участкам, по-видимому, способствует формированию большей площади их контакта и меньшему объему межзеренных промежутков.

Табл.14. Эффективные константы скорости процесса спекания оксида магния (периклаза) и достигаемая прочность спеченного материала

Вид предварительной механической обработки	Температура спекания, °С	Эффективная константа скорости спекания k	Предел прочности при сжатии, МПа (изотермическая выдержка 150 мин)
Отсутствует	1200	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	20 ± 1
	1400	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	41 ± 2
	1600	$(8,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	56 ± 3
Планетарная мельница	1200	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	24 ± 1
	1400	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	48 ± 2
	1600	$0,19 \pm 0,01$	70 ± 3
Шаро-кольцевая мельница	1200	$(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	26 ± 1
	1400	$(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	50 ± 4
	1600	$0,19 \pm 0,01$	73 ± 2

Аналогичные результаты были получены при спекании оксида кадмия.

Шестая глава посвящена исследованию механизма разложения кислородсодержащих солей – нитратов магния и алюминия, карбонатов кальция и магния,

гипса. Методом дериватографии установлено, что в процессе механоактивации (ШМ) разрушение кристаллической решетки нитратов и сульфатов, а именно денитрация и десульфурация начинаются до окончания дегидратации (табл.15). Истирающая обработка влияет лишь на начальную стадию разложения - дегидратацию солей. По-видимому, обработка в активаторе с низкой энергонапряженностью (ШКМ) способна ослабить лишь наиболее слабые связи в кристаллогидрате.

Табл.15. Температурные интервалы стадий разложения $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Стадия разложения	Температурный интервал/температура максимума, °С, при длительности механоактивации, мин			
	0	15	30	60
Первичная дегидратация	56,8-95,4/89,4	47,4-100/89,8	40,5-102/88,0	41-100/87,7
Вторичная дегидратация	101-193 / 162,6	104-181 / 160,9	102-179 / 160,4	100-169 / 158,5
Превращение нитрат → нитрит				
Денитрация	193-442 / 212,0	182-268/206,5 270-368/295,5	180-223/211,1 226-376/295,2	171-217/211,3 218-349/293,2

Особый интерес для сравнения действенности обработки разного типа представляет природный гипс, имеющий слоистое строение. При истирании в результате скольжения слоев кристаллиты исходного дигидрата расщепляются на пластинки. Более длительная обработка приводит к частичному измельчению плоских кристаллитов с образованием тонкодисперсных частиц и к получению более однородного порошка, склонного к агрегации. Ударные действия мелющих тел разбирают слоистую структуру гипса на кристаллиты разной формы: пластинчатые, изометрические частицы.

Фазовый анализ (рис.11) показал, что пластинчатые и более крупные изометрические кристаллы – в основном $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, тогда как в тонкой фракции постепенно накапливается полугидрат. При этом ударное воздействие приводит к появлению β -формы, а при истирании образуется высокопрочный α - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$. Известно, что такие модификации образуются при термообработке двуводного гипса в атмосфере, насыщенной и ненасыщенной водяными парами соответственно.

Проведенные исследования показывают, что учет кристаллохимических особенностей веществ, подвергаемых механической обработке, позволяет добиться требуемого результата с одновременным снижением энергозатрат и длительности процесса.

В **седьмой** главе рассмотрены возможности практического применения полученных результатов. Возможность пассивирования оксида магния истирающей обработкой (глава 3) позволила предложить способ получения магнийфосфатного цемента (Пат. 2344101 РФ).

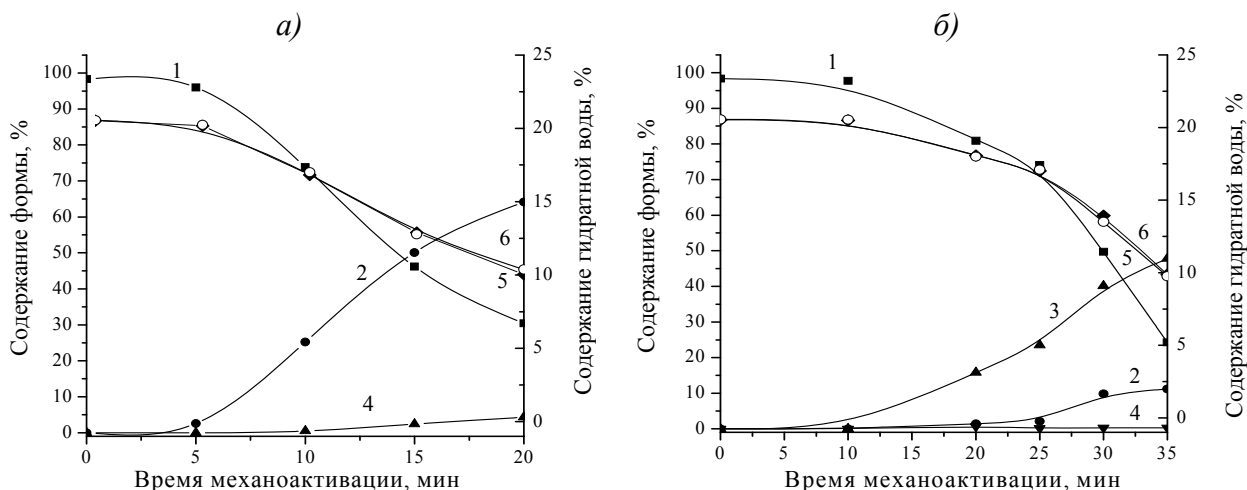


Рис. 11. Изменение фазового состава гипса (1-3) и остаточного содержания воды в материале (5-6) в ходе механохимической активации в ПМ (а) и ШКМ (б): 1 – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 3 – $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 4 – CaSO_4 ; 5 – H_2O (эксперимент), 6 – H_2O (расчет)

Результаты исследования закономерностей связывания добавок и комбинированного активированного спекания оксида алюминия (глава 5) были использованы для разработки плотных и пористых корундовых огнеупорных материалов с температурой спекания 1300-1400 °С (патенты 2250885 и 2288901 РФ).

Механохимическая обработка природного гипса (глава 4) позволила получить вяжущие неполной дегидратации с хорошей прочностью: в планетарной мельнице – аналог строительного гипса; при истирании в ШКМ – аналог высокопрочного гипса (патенты 2245855 и 2392241). Данная технология позволяет полностью исключить стадию термообработки гипсового сырья.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен эффект микроструктурного упорядочения (МСУ), который проявляется в оксидах металлов (II), кристаллизующихся по типу галита, под действием механической обработки истирающего типа и приводит к существенному понижению реакционной способности (механопассивации) веществ при растворении; гидратации в воде, растворах ортофосфорной кислоты и растворах солей; карбонизации и последующей декарбонизации образовавшихся про-

дуктов; синтезе карбида кальция и шпинели; схватывании композиций, обладающих вяжущими свойствами.

2. Эффект МСУ проявляется на разных уровнях структурной иерархии: в изменении морфологии и шероховатости поверхностных слоев зерен оксидов со структурой галита, а также в дислокационном упорядочении путем формирования стенок дислокаций и последующей полигонизации кристаллитов.
3. Показано, что эффект МСУ положительно влияет на спекание оксидов металлов (II), позволяя существенно снизить энергонапряженность активатора, используемого для предварительной обработки.
4. Определена степень полиморфных переходов кварц \rightarrow кристобалит и $\gamma \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 после механической обработки в различных активаторах. На примере оксида алюминия установлена корреляция между количеством запасенной энергии, уровнем микронапряжений, содержанием рентгеноаморфной фазы и высокотемпературной модификации α - Al_2O_3 . Предложен способ оценки относительной механохимической эффективности активатора как величины затраченной энергии на единицу получаемого положительного эффекта.
5. Для процесса активированного спекания оксидов Al и Mg в присутствии добавок алюминатного и магнезиального состава соответственно установлено, что разлагающиеся под действием механической обработки и при относительно низких температурах добавки способствуют появлению высокоактивных оксидов, ускоряющих спекание и обеспечивающих его проведение при пониженных температурах. Получены и сопоставлены кинетические параметры связывания кислотных добавок поверхностью различных форм оксидов кремния и алюминия.
6. На примере нитратов Al и Mg, карбонатов Ca, Mg, Ca-Mg, сульфата Ca изучено влияние типа механической обработки на механизм их разложения. Установлено, что в активаторах с ударной компонентой, разрушение кристаллической решетки нитратов и сульфатов начинается до окончания дегидратации кристаллогидратов, тогда как истирание влияет лишь на начальную стадию – отщепление воды.

7. В качестве примера оптимизации скорости взаимодействия компонентов вяжущей системы разработан состав магнийфосфатного цемента. Показана перспективность использования оксидов, модифицированных комбинированным активированием, для получения корундовых и периклазовых огнеупоров. Предложен способ получения высокопрочного гипса, в котором термическая обработка дигидрата сульфата кальция заменена механохимической обработкой. Разработан ИК-спектральный метод определения содержания γ - и α -форм Al_2O_3 в глиноземистых материалах.

Основные публикации по теме диссертационной работы:

1. Косенко, Н.Ф. Полиморфизм оксида алюминия (обзор) / Н.Ф. Косенко //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2011. – Т. 54. – № 5. – С. 3-16.
2. Косенко, Н.Ф. Спекание алюмооксидных материалов (обзор) /Н.Ф. Косенко //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2011. – Т. 54. – № 8. – С. 3-16.
3. Косенко, Н.Ф. Реакционная способность алюмооксидных материалов (обзор) /Н.Ф. Косенко //Огнеупоры и технич. керамика. – 2010. – № 7-8. – С. 3-15.
4. Косенко, Н.Ф. Физико-химические основы регулирования реакционной способности оксидов (обзор) /Н.Ф. Косенко //Наука и технологии: Труды XXVIII Российской школы. – Т.1. – М.: РАН. 2008. – С. 97-107.
5. Косенко, Н.Ф. Синтез и спекание шпинельсодержащих материалов с различной механической предысторией /Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, В.П. Северцев //Огнеупоры и технич. керамика. – 2011. – № 10. – С. 3-9.
6. Косенко, Н.Ф. Синтез магнезиальноалюминатной шпинели из оксидов с различной предысторией /Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова //Огнеупоры и технич. керамика. – 2011. – № 10. – С. 3-9.
7. Косенко, Н.Ф. Фазовые превращения оксида алюминия при механической обработке истирающего типа /Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова //Огнеупоры и технич. керамика. – 2011. – № 3. – С. 10-13.
8. Косенко, Н.Ф. Реакции с участием карбонатов в микроволновом поле /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова //Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т.54. – № 1/2. – С. 367-369.
9. Косенко, Н.Ф. Механоактивирующая подготовка и спекание периклаза /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова //Изв. РАН. Серия физ. –2010.– Т.74. –№ 8. – С.1160-1162.

10. Косенко, Н.Ф. Изменение фазового состава двуводного гипса при различных способах механохимической активации /Н.Ф. Косенко, А.С. Беляков, М.А. Смирнова //Неорганические материалы. – 2010. – Т.46. – № 5. – С. 615-620.
11. Косенко, Н.Ф. Кинетика разложения доломита в микроволновом поле /Н.Ф. Косенко, Н.Ф. Филатова //Огнеупоры и технич. керамика. – 2010. – № 3. – С.31-34.
12. Смирнова, М.А. Корундовый мертель с использованием фильтрата фосфорной кислоты в качестве связующего /М.А. Смирнова, Н.Ф. Косенко //Огнеупоры и технич. керамика. – 2010. – № 7-8. – С. 44-47.
13. Косенко, Н.Ф. Регулирование спекаемости оксида магния с помощью механохимической обработки различного типа /Н.Ф. Косенко, Н.Ф. Филатова //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2009. – Т. 52. – № 9. – С. 80-84.
14. Косенко, Н.Ф. Кинетика карбонизации оксида кальция /Н.Ф. Косенко, Е.В. Маликова, Л.А. Виноградова, Н.В. Филатова //Изв. РАН. Сер. физ. – 2009. – Т. 73. – № 7. – С. 955-957.
15. Косенко, Н.Ф. Кинетика разложения магнезита под действием микроволновой и механической обработки /Н.Ф. Косенко, Н.Ф. Филатова //Огнеупоры и технич. керамика. – 2009. – № 4-5. – С. 67-70.
16. Косенко, Н.Ф. Механохимическое регулирование гидратационной активности оксида кальция в растворах солей /Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2009. – Т. 52. – № 9. – С. 113-115.
17. Косенко, Н.Ф. Влияние истирающей и ударной обработки СаО на синтез карбида кальция /Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2009. – Т. 52. – № 8. – С. 77-79.
18. Косенко, Н.Ф. Количественная оценка степени механохимического полиморфного перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова //Перспективные материалы. – 2009. – № 5. – С. 81-85.
19. Косенко, Н.Ф. Влияние истирающей обработки оксида кальция на скорость его гидратации /Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 29-32.
20. Косенко, Н.Ф. Влияние механической обработки оксида магния на скорость его растворения /Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, Л.А. Виноградова //Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44. – № 8. – С. 954-957.

21. Косенко, Н.Ф. Комбинированное активирование как способ понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. 4. Получение плотных огнеупоров на основе корунда, модифицированного ортофосфорной кислотой и нерастворимыми кислотными добавками / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // Огнеупоры и технич. керамика. – 2008. – № 2. – С. 3-10.
22. Смирнова, М.А. Комбинированное активирование как способ понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. 5. Получение пористых огнеупоров на основе корунда, модифицированного ортофосфорной кислотой и нерастворимыми кислотными добавками / М.А. Смирнова, Н.Ф. Косенко // Огнеупоры и технич. керамика. – 2008. – № 3. – С. 16-19.
23. Косенко, Н.Ф. Комбинированное активирование как способ понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. 6. Получение корундовых материалов, содержащих бой высокоглиноземистых огнеупоров / Н.Ф. Косенко, Н.Ф. Филатова, С.А. Лысов // Огнеупоры и технич. керамика. – 2008. – № 9. – С. 12-16.
24. Косенко, Н.Ф. О степени механостимулированного фазового превращения кварц → кристобалит / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2008. – Т. 51. – № 2. – С. 58-60.
25. Косенко, Н.Ф. Оценка эффективности механической обработки оксида алюминия на основе термохимических данных / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2008. – Т. 51. – № 10. – С. 122-124.
26. Смирнова, М.А. Корундовая бетонная смесь, содержащая фильтрат фосфорной кислоты / М.А. Смирнова, Н.Ф. Косенко // Огнеупоры и технич. керамика. – 2008. – № 10. – С. 3-6.
27. Косенко, Н.Ф. Золошлаковые смеси как компонент вяжущей композиции для дорожного строительства / Н.Ф. Косенко, В.В. Макаров // Экология и промышленность России. – 2008. – № 4. – С. 44-45.
28. Косенко, Н.Ф. Регулирование спекаемости оксида магния механохимическим поверхностным модифицированием поликристаллитов / Н.Ф. Косенко, Н.Ф. Филатова // Перспективные материалы. – 2008. – № 6/2. – С. 70-73.
29. Косенко, Н.Ф. Конкурентное активированное модифицирование оксида алюминия / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // Перспективные материалы. – 2007. – № 2. – С. 90-93.

30. Косенко, Н.Ф. Исследование процесса замедления гидратации извести / Н.Ф. Косенко, В.В. Макаров // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2007. – Т. 50. – № 9. – С. 101-103.
31. Косенко, Н.Ф. Кинетика термодесорбции молибденового ангидрида с поверхности активированного глинозема / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, И.А. Ермакова // Неорганические материалы. – 2007. – Т.43. – № 5. – С. 584-587.
32. Косенко, Н.Ф. Кинетика активированного изотермического спекания корунда в присутствии алюминатных добавок / Н.Ф. Косенко, Н.Ф. Филатова, А.А. Шиганов // Неорганические материалы. – 2007. – Т.43. – № 2. – С. 193-196.
33. Косенко, Н.Ф. Комбинированное активирование как способ понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. 2. Получение плотных корундовых огнеупоров на АБФС / Н.Ф. Косенко, Н.Ф. Филатова, В.А. Шитов // Огнеупоры и технич. керамика. – 2007. – № 5. – С. 13-16.
34. Косенко, Н.Ф. Комбинированное активирование как способ понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. 3. Получение пористых корундовых огнеупоров на АБФС / Н.Ф. Косенко, Н.Ф. Филатова, С.А. Лужановский // Огнеупоры и технич. керамика. – 2007. – № 6. – С. 10-14.
35. Косенко, Н.Ф. Влияние механоактивации на свойства прессованных гипсовых материалов / Н.Ф. Косенко, Н.Ф. Филатова // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2007. – Т. 50. – № 9. – С. 99-100.
36. Косенко, Н.Ф. Определение содержания α - и γ - Al_2O_3 в глиноземистых материалах методом ИК-спектроскопии / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // Огнеупоры и технич. керамика. – 2006. – № 10. – С. 48-51.
37. Косенко, Н.Ф. Кинетика активированного изотермического спекания корунда / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, А.Ю. Грехнев // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2006. – Т. 49. – № 4. – С. 56-58.
38. Косенко, Н.Ф. Комбинированное активирование как способ понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. 1. Обоснование способа интенсификации спекания корунда / Н.Ф. Косенко, Н.Ф. Филатова, Р.А. Перов // Огнеупоры и технич. керамика. – 2006. – № 11. – С. 24-28.
39. Косенко, Н.Ф. Получение и свойства никельфосфатной связки и цинкникельфосфатного цемента / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2006. – Т. 49. – № 5. – С. 69-71.

40. Косенко, Н.Ф. Кинетика активированного связывания P_2O_5 оксидом алюминия / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, О.П. Денисова // Неорганические материалы. – 2005. – Т.41. – № 3. – С. 321-323.
41. Смирнова, М.А. Кинетика активированного связывания P_2O_5 различными формами кремнезема / М.А. Смирнова, В.Г. Комлев, Н.Ф. Косенко // Современ. наукоемкие технол. Регион. прилож. – 2005. – № 3. – С.5-8.
42. Косенко, Н.Ф. Шлако- и глинощелочные композиции на основе алюминатных и алюмосиликатных связок / Н.Ф. Косенко, А.М. Шваюк // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2005. – Т. 48. – № 6. – С. 27-29.
43. Косенко, Н.Ф. Механоактивированное разложение нитрата алюминия / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, О.П. Денисова // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2004. – Т. 47. – № 3. – С. 74-76.
44. Косенко, Н.Ф. Моделирование процесса изотермического спекания корундовых материалов на химической связке / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, О.П. Денисова // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2004. – Т. 47. – № 7. – С. 113-116.
45. Косенко, Н.Ф. Термические превращения алюмоборфосфатного связующего / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 10. – С. 1276-1280.
46. Косенко, Н.Ф. Использование боя корундовых изделий в производстве огнеупоров / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, М.А. Смирнова, С.А. Лысов // Экология и промышленность России. – 2004. – № 4. – С. 12-13.
47. Косенко, Н.Ф. Вяжущие свойства гидратных и гидратно-поликарбоксилатных композиций, содержащих термоактивированные оксиды металлов / Н.Ф. Косенко, Н.И. Шенгелия // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2003. – Т. 46. – № 4. – С.91-93.
48. Косенко, Н.Ф. Комплексные соединения алюминия (III), железа (III) и хрома (III) с некоторыми сульфоталеиновыми комплексонами / Н.Ф. Косенко // Ж. неорганич. химии. – 1983. – Т. 28. – № 1. – С. 129-134.
49. Косенко, Н.Ф. Выделение и очистка ксиленолового оранжевого и полуксиленолового оранжевого методом гель-фильтрации / Н.Ф. Косенко // Ж. аналит. химии. – 1982. – Т. 37. – № 7. – С. 1297-1301.
50. Косенко, Н.Ф. Спектрофотометрический анализ некоторых окрашенных комплексонов сульфоталеинового ряда / Н.Ф. Косенко, Т.В. Малькова // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1981. – Т. 24. – № 1. – С. 54-57.

51. Косенко, Н.Ф. Исследование реакции комплексообразования железа (III) с полуметилтимоловым синим / Н.Ф. Косенко, Т.В. Малькова, К.Б. Яцимирский // Ж. неорганической химии. – 1976. – Т. 21. – № 11. – С. 2999-3002.
52. Косенко, Н.Ф. Выделение и очистка метилтимолового синего и полуметилтимолового синего методом гель-фильтрации / Н.Ф. Косенко, Т.В. Малькова, К.Б. Яцимирский // Ж. аналитической химии. – 1975. – Т. 30. – № 11. – С. 2245-2250.
53. Пат. 2392241 РФ. Способ получения высокопрочного гипса / Н.Ф. Косенко, А.С. Беляков. Оpubл. в БИ № 17 от 20.06.2010.
54. Пат. 2344101 РФ. Магнийфосфатный цемент / Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова. Оpubл. в БИ № 2 от 20.01.2009.
55. Пат. 2338728 РФ. Способ обработки цементных бетонов / Н.Ф. Косенко. Оpubл. в БИ № 32 от 20.11.2008.
56. Пат. 2322084 РФ. Вяжущее / Н.Ф. Косенко, В.В. Макаров. Оpubл. в БИ № 34 от 10.12.2007.
57. Пат. 2288901 РФ. Легковесный огнеупор / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, А.С. Краев. Оpubл. в БИ № 34 от 10.12.2006.
58. Пат. 2280627 РФ. Легковесный огнеупор / Н.Ф. Косенко, О.В. Блинова, Е.А. Веселкова. Оpubл. в БИ № 21 от 27.07.2006.
59. Пат. 2264611 РФ. Способ определения содержания α - и γ - Al_2O_3 в глиноземистых материалах / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, Н.В. Филатова, О.П. Денисова, Б.А. Морозов, Н.А. Петров, Т.В. Сурова. Оpubл. в БИ № 32 от 20.11.2005.
60. Пат. 2260571 РФ. Гипсовое вяжущее / Н.Ф. Косенко, И.В. Мамонтова. Оpubл. в БИ № 26 от 20.09.2005.
61. Пат. 2250885 РФ. Шихта для изготовления огнеупоров / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, В.А. Шитов, Б.А. Морозов, Н.А. Петров. Оpubл. в БИ № 12 от 27.04.2005.
62. Пат. № 2247697 РФ. Шлакощелочное вяжущее / Н.Ф. Косенко, Э.Г. Багирова. Оpubл. в БИ № 7 от 10.03.2005.
63. Пат. 2245855 РФ. Замедлитель схватывания гипса / Н.Ф. Косенко, А.А. Кирсанова. Оpubл. в БИ № 4 от 10.02.2005.
64. Пат. 2235166 РФ. Строительный раствор для укрепления грунтов / Н.Ф. Косенко, И.В. Моисеев, А.М. Шваюк. Оpubл. в БИ № 24 от 27.08.2004.
65. Пат. 2164788 РФ. Зуботехническая гипсовая композиция / С.П. Коврижных, В.Г. Комлев, Н.Ф. Косенко, М.И. Логинов. Оpubл. в БИ № 10 от 10.04.2001.