

УДК 541.12.03+546.82

Механохимические проблемы синтеза титанатов

М. В. ВЛАСОВА^{1,2}, J. G. GONZALEZ-RODRIGUEZ², Н. Г. КАКАЗЕЙ^{1,2}, А. В. РАГУЛЯ¹, Т. В. ТОМИЛА¹

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев 03142 (Украина)

E-mail: tomila@ipms.kiev.ua

²Centro de Investigaciones en Ingenieria y Ciencias Aplicadas UAEM,
Cuernavaca (Mexico)

E-mail: kakazey@hotmail.com

Аннотация

Представлен анализ тепловых процессов, протекающих при механической обработке (МО). Для МО систем ZnO и ZnO–TiO₂ предложена двустадийная схема развития тепловых процессов и рассмотрена их роль в формировании дефектной структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Довольно часто процессы, протекающие при механической обработке (МО), рассматривают в рамках стационарных внешних температурных условий. Однако такой подход далеко неоднозначен. Известно, что МО сопровождается развитием различного рода термических процессов [1–9]. Главными областями выделения тепла при МО являются зоны образования новой поверхности, образования и развития дислокаций, межчастичного трения (т. е. активного дефектообразования), а также зоны трения рабочих частей механического реактора [1]. Формированию зон деформация–разрушение сопутствует появление высокотемпературных импульсов (до 1000 К) [3]. Развитие трещины сопровождается появлением очень коротких сверхвысокотемпературных (вплоть до 5000 К) импульсов [4, 6, 7]. Продолжительность таких сверхвысокотемпературных возбуждений составляет около 10⁻⁹ с [1]. При трении скольжения в областях контакта температура возрастает до точки плавления одного из контактирующих материалов [3, 5].

При развитии одиночной трещины (или одиночной дислокационной зоны) форма сверх-

высокотемпературных импульсов будет зависеть лишь от теплопроводности материала (рис. 1, а). При формировании зоны разрушения с высокой локальной плотностью микротрещин имеет место трансформация ряда короткоживущих сверхвысокотемпературных импульсов в усредненный “коллективный” высокотемпературный импульс (см. рис. 1, б). Такой импульс имеет значительно большую

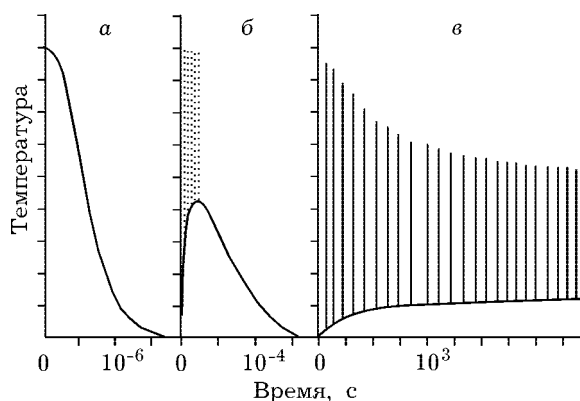


Рис. 1. Схемы температурной кинетики при МО дисперсных систем: а – формирование одиночной микротрещины; б – случай высокой локальной плотности микротрещин (вклады от одиночных микротрещин отмечены штриховыми линиями); в – вся дисперсная система (тонкие вертикальные линии отмечают вклады от коллективных высокотемпературных импульсов).

продолжительность, а его форма определяется теплопроводностью окружения зоны разрушения. Совокупность различных локальных механотермических процессов способствует повышению средней температуры ($T_{\text{ср}}$) обрабатываемого образца. В случае продолжительной МО необходимо определенное время ($t_{\text{МО}}$) для того, чтобы рабочая система пришла к термодинамическому равновесию с окружением. На основании приведенного краткого анализа можно представить кинетическую схему (см. рис. 1, в) развития тепловых процессов в дисперсной системе, учитывающую коллективные процессы при продолжительной МО.

Таким образом, исходная дефектная структура, сформированная при МО, подвергается как воздействиям локального сверхвысокотемпературного импульса и коллективно-высокотемпературного импульса, так и продолжительному влиянию средней температуры самой дисперсной системы.

В настоящей работе показаны некоторые возможности экспериментального исследования методами ЭПР- и ИК-спектроскопии роли механотермических эффектов в формировании и эволюции дефектной структуры в системе ZnO–TiO₂ при МО в вибрационной мельнице. Представляется, что именно эти процессы играют главную роль в инициировании межфазной механохимической реакции образования титанатов (например, BaO + TiO₂ @ BaTiO₃ [10, 11] и ZnO + TiO₂ @ ZnTiO₃).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали порошки чистого ZnO и смесь порошков ZnO и TiO₂ (1:1). Удельная поверхность порошков TiO₂ и ZnO составляла ~7 и 3.6 м²/г соответственно. Характеристики механически обработанных порошков ZnO (изученные методами дисперсионного анализа, ЭПР- и ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и др.) описаны в работах [12–14]. Образцы ZnO и ZnO–TiO₂ можно рассматривать как смеси порошков, в которых индивидуальные частицы ZnO окружены соответственно частицами ZnO или TiO₂, имеющими различные коэффициенты теплопроводности ($K_{\text{ZnO}} \gg 17.5$ и $K_{\text{TiO}_2} \gg 6.5$ Вт/(м·К)) и

микропрочности ($H_{\text{ZnO}} \gg 1500$ и $H_{\text{TiO}_2} \gg 7800$ МПа) [15]. МО порошков проводили в вибрационной мельнице (Tur MH 954/3 KXD HUMBOLDT NEDAG AG) в течение 0.5–300 мин.

Измерение спектров ЭПР осуществляли при комнатной температуре на радиоспектрометре X-диапазона SE/X 2547-Radiopan, связанном с анализатором спектров и ПК. ИК-спектры образцов (порошки ZnO и ZnO + TiO₂ смешивали с KBr в соотношении 1 : 300 мг) регистрировали на спектрометре Specord-M80. Для этой цели полученные смеси прессовали в прозрачные прямоугольные пластинки размером 5 × 26 мм. Теоретический подход к обработке инфракрасных спектров порошков, состоящих из малых частиц, основывался на так называемой теории средних диэлектрических постоянных (ТСДП) [16]. В рамках данной теории частицы имеют вид эллипсоидов вращения вокруг оси *c*. Форма малых частиц, так же как и скоплений, рассматривается с точки зрения эффектов деполяризации, принимающих во внимание факторы формы L_{\perp} и L_{\parallel} (где L_{\parallel} связан с осью *c* кристалла, а $L_{\perp} + 2L_{\parallel} = 1$) и фактор заполнения *f*. Значение фактора формы L_{\parallel} изменяется от нуля для тонкого цилиндра до единицы для тонкой пластинки [17]. Фактор заполнения *f* представляет собой часть общего объема образца, занятого эллипсоидами, и его значение изменяется от нуля для индивидуальных частиц до единицы для плотных агрегатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе основное внимание уделено изменениям, которые происходят в оксиде цинка. ЭПР-сигналы в исходных порошках ZnO не обнаружены. МО чистого ZnO и смеси ZnO–TiO₂ инициировала появление ряда сигналов ЭПР, типичных для электронно-дырочных центров в оксиде цинка (рис. 2, табл. 1). В табл. 1 приведены параметры спингамильтониана этих центров и типы центров, идентифицированные сравнением полученных данных с опубликованными для монокристаллических образцов [18–21]. В исходном TiO₂ наблюдали ряд слабых асимметричных сигналов ЭПР с $g \sim 2-1.94$. Поскольку эти сигналы практически не перекрывались с анали-

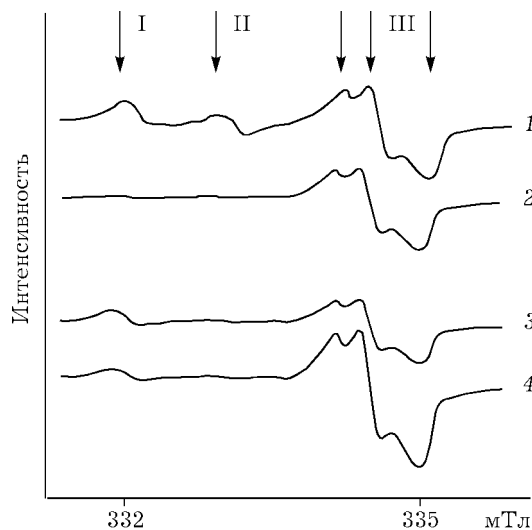


Рис. 2. ЭПР-спектры, инициируемые в ZnO при механической обработке образцов ZnO (1, 2) и ZnO-TiO₂ (3, 4). t_{MO} , мин: 5 (3), 30 (1, 4) и 300 (2).

зируемыми сигналами ЭПР I–III в механически обработанном ZnO, мы не принимали их во внимание. Изменение интенсивности сигналов ЭПР от центров I–III в образцах ZnO и ZnO-TiO₂ в зависимости от продолжительности МО показаны на рис. 3. Сигнал ЭПР от центров II в образцах ZnO-TiO₂ практически отсутствовал. Более того, в этих образцах не обнаружен сигнал V от мелких донорных состояний (МДС), наблюдаемый в механически обработанных образцах чистого ZnO [12].

На начальной стадии МО интенсивность сигналов ЭПР от центров I–III оказалась пропорциональной t_{MO} (см. рис. 3). Исчезновение такой пропорциональности отражает завершение начальной стадии МО. Продолжительность начальной стадии t_1 для системы ZnO-TiO₂ составляет $\gg 10$ мин, а для ZnO $\gg 30$ мин. На начальной стадии величины dI_{III}/dt для

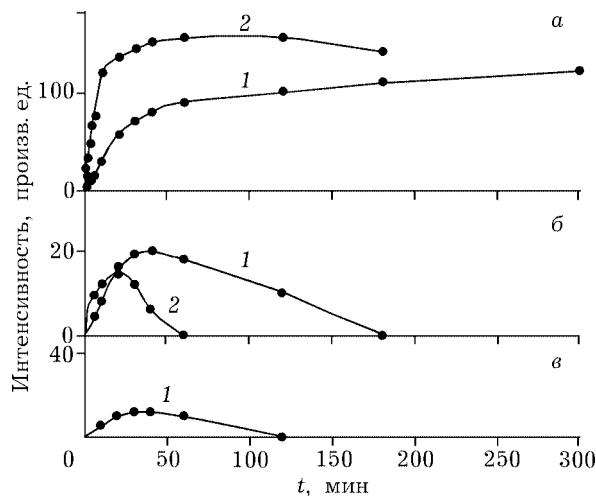


Рис. 3. Изменение интенсивности сигналов ЭПР III (а), I (б) и II (в) в ZnO в зависимости от продолжительности МО образцов ZnO (1) и ZnO-TiO₂ (2).

образцов ZnO-TiO₂ и ZnO пропорциональны значениям микротвердости TiO₂ и ZnO соответственно. Это значит, что при МО порошковых смесей (типа ZnO-TiO₂), имеющих различную микропрочность компонентов, скорость дефектообразования в более мягкой компоненте (ZnO) оказывается пропорциональной соотношению микропрочности компонентов (H_{TiO_2}/H_{ZnO}).

На рис. 4 показана зависимость интенсивности сигналов I–III (в образце ZnO после $t_{MO} = 30$ мин) от температуры отжига $T_{отж}$ ($t_{отж} = 3$ мин). Начиная с $T_{отж} = 428$ К отмечается ослабление сигнала II, который практически исчезает после отжига при 493 К. Ослабление сигнала I наблюдается с $T_{отж} \sim 443$ К, а его исчезновение происходит после обработки при $T_{отж} \sim 493$ К. Эти данные позволяют нам рассматривать центры, ответственные за сигнал III, как наиболее термоста-

ТАБЛИЦА 1

Параметры спин-гамильтониана сигналов ЭПР в механически обработанных порошках оксида цинка и сигналов идентифицированных центров в монокристаллах

Сигнал	Значения g -факторов, полученные в данной работе	Тип центра	Значения g -факторов, полученные на монокристаллах	Литературная ссылка
I	$g_{\perp} = 2.0190, g_{\parallel} < g_{\perp}$	$V_{Zn}^{-}:Zn_i^0$	$g_{xx} = 2.0185, g_{yy} = 2.0188, g_{zz} = 2.0040$	[18]
II	$g_{\perp} = 2.0130, g_{\parallel} = 2.0140$	V_{Zn}^{-}	$g_{\perp} = 2.0128, g_{\parallel} = 2.0142$	[19]
III	$g_1 = 2.0075, g_2 = 2.0060, g_3 = 2.0015$	$(V_{Zn}^{-})_2$	$g_{xx} = 2.0077, g_{yy} = 2.0010, g_{zz} = 2.0059$	[18]
IV	$g_{\perp} = 1.9965, g_{\parallel} = 1.9950$	V_O^{+}	$g_{\perp} = 1.9963, g_{\parallel} = 1.9948$	[20]
V	$g = 1.964$	МДС	$g \gg 1.96$	[21]

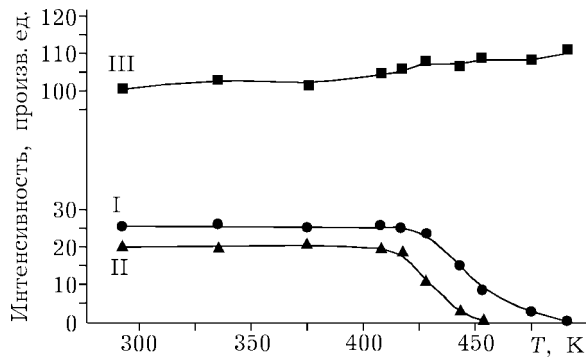


Рис. 4. Зависимость интенсивности сигналов ЭПР I–III в образце ZnO ($t_{\text{МО}} = 30$ мин) от температуры отжига.

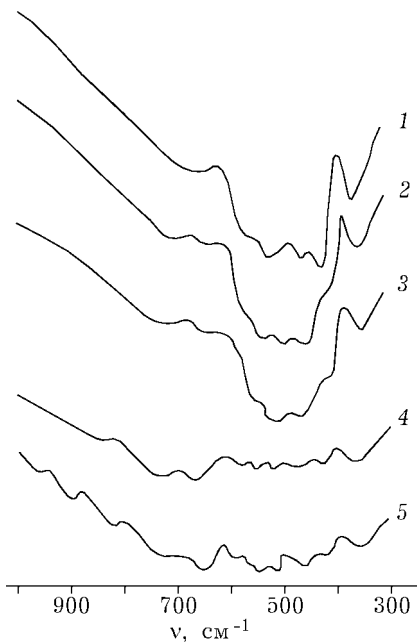


Рис. 5. ИК-спектры порошков ZnO–TiO₂ в KBr: 1 – исходная смесь; 2–5 – обработанная в течение 3 (2, 4), 30 (3) и 180 мин (5).

бильные состояния, а центры, ответственные за сигнал II, как наименее стабильные. Согласно нашим грубым оценкам (с использованием данных рис. 4), энергия активации отжига центров II составляет $E_{\text{II}} \sim 1.15$ эВ, тогда как для центров типа I $E_{\text{I}} \sim 1.3$ эВ (для центров III значение E еще больше).

ИК-спектры исходных и механически обработанных образцов системы ZnO–TiO₂ изображены на рис. 5. На этих спектрах представлены характеристические полосы поглощения как ZnO, так и TiO₂ (табл. 2). Идентификация этих полос с применением ТСДП указывает на формирование широкого морфологического набора частиц в данной дисперсной системе [13]. Например, полосы поглощения в области $440\text{--}550\text{ см}^{-1}$ соответствуют игольчатоподобным частицам ZnO с параметром формы l/d (l – длина частицы, d – ее диаметр), лежащим в диапазоне от 1 до 4 ($n_5 \gg 510\text{ см}^{-1}$ для $l/d = 1$, $n_6 \gg 540$ и $n_4 \gg 490\text{ см}^{-1}$ для $l/d = 2$, $n_3 \gg 440\text{ см}^{-1}$ для $l/d = 4$). Интенсивность полос пропорциональна концентрации частиц определенной формы.

С увеличением продолжительности размола морфологический набор частиц претерпевает изменения. Так, увеличение интенсивности полос $n_4\text{--}n_6$ указывает на рост содержания в порошках частиц ZnO с параметром формы 1 и 2. Появление полосы при $n_7 \gg 575\text{ см}^{-1}$ после $t_{\text{МО}} = 90\text{--}180$ мин связано с возникновением пластинчатых образований ZnO. Полоса поглощения при $n_8 \gg 640\text{ см}^{-1}$ соответствует наличию равноосных частиц TiO₂. Изменение ее интенсивности с увеличением продолжительности МО соответствует росту содержания таких частиц в образцах. Появление полосы $n_9 \gg 720\text{ см}^{-1}$ и увеличение ее

ТАБЛИЦА 2

Частота ИК-полос поглощения в механически обработанной системе ZnO–TiO₂

Время обработки, мин	ZnO							TiO ₂		Продукты взаимодействия		
	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	n_8	n_9	n_{10}	n_{11}	n_{12}
0	350	420	440		510	550		640				
3	350	415	450	490	515	545		640	710			
30	350	410	457		510	540		630	725			
90	350	410	455		510	545	575	635	725	820		
180	350	410	450		515	540	570	635	720	820	900	940

интенсивности с ростом продолжительности МО до 180 мин отражает формирование пластинчатых частиц TiO_2 или их плоских образований. При $t_{\text{МО}} \approx 30$ мин отмечается ослабление интенсивности всего ИК-спектра поглощения. После $t_{\text{МО}} = 90\text{--}180$ мин спектр состоит из набора слабых полос (см. рис. 5). Это указывает на изменение морфологии частиц и их агрегацию, а также на развитие процессов межфазного взаимодействия. Так, появление полос $\nu_{10}\text{--}\nu_{12}$ может быть отнесено к образованию новой фазы. Отметим, однако, что образования новой фазы рентгеновским анализом не установлено.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

С использованием метода ЭПР ранее было показано [12], что с увеличением продолжительности МО оксида цинка вначале реализуется переход от совершенной решетки в исходном образце ($\text{Zn}_{\text{lat}}^{2+}$) через комплексы вакансия цинка – междоузельный цинк ($\text{V}_{\text{Zn}}^- : \text{Zn}_i^0$ – центр I) [18], моновакансии цинка (V_{Zn}^- – центр II) [19] к двухвакансионным комплексам ($(\text{V}_{\text{Zn}}^-)_2$ – центр III) [18] (см. табл. 1). Затем происходят образование вакансий в кислородной подрешетке (V_O^+ – центр IV) [20] и консолидация дефектов в МДС [21] (см. табл. 1). Исчезновение одних центров и появление других в зависимости от $t_{\text{МО}}$ указывают на различия в энергии активации отжига этих центров. Таким образом, парамагнитные центры типа I – V могли служить зондами механотермических процессов в системах, содержащих оксид цинка.

Стадия $t_{\text{МО}} < t_1$

Значительные качественные различия в форме спектров ЭПР, регистрируемых в ZnO на начальной стадии МО образцов ZnO и ZnO–TiO₂, свидетельствуют о том, что процессы разрушения–деформации (процессы, ответственные за образование парамагнитных центров) не представляют собой развития одиночных микротрещин или одиночных полос скольжения в одиночных частицах ZnO; они также не являются результатом накопления таких одиночных актов разрушения. В таком

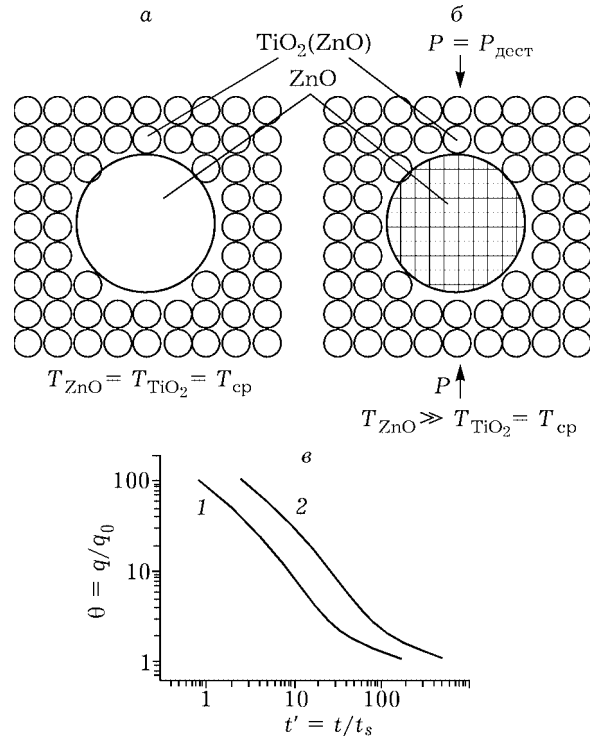


Рис. 6. Модель разрушения одиночных частиц ZnO в окружении других частиц: а – перед разрушением; б – в момент разрушения; в – кинетика изменения температурного возбуждения (согласно [19]) в частице ZnO, окруженной частицами ZnO (1) или TiO_2 (2).

случае спектры образцов ZnO и ZnO–TiO₂ должны быть подобными. Различия в спектрах ЭПР указывают на то, что в частицах ZnO реализуются коллективные локальные процессы разрушения. Это позволяет предположить, что в определенный момент нагружения частицы ZnO, которые находятся в состоянии, наиболее благоприятном для разрушения, подвергаются процессу разрушения в полной мере (рис. 6, а, б). В таких частицах происходит интенсивное дефектообразование, и они играют роль источников выделения тепла. Количество разрушаемых частиц в образцах ZnO и ZnO–TiO₂ зависит от механических характеристик компонентов дисперсной системы.

Качественные различия в форме спектров ЭПР для образцов ZnO и ZnO–TiO₂ зависят от теплопроводности ZnO и TiO₂ и подобны изменениям, происходящим при термической обработке образцов. Это позволяет связать различия в спектрах при МО с развитием термических процессов и проявлением импульсного отжига дефектов в индивиду-

дуальных разрушаемых частицах ZnO. Скорость изменения плотности энергии частицы можно оценить из уравнения теплопереноса, используя модель пассивного охлаждения [22]. Воспользуемся вычислениями, сделанными в работе [22] для случая временного затухания локального термического возбуждения:

$$q = Q/(4\pi ct)^{3/2} \exp(-r^2/4ct) \quad (1)$$

где Q – количество тепла, выделяемое в момент $t = 0$ в точке $r = 0$; c – коэффициент температуропроводности. Если предположить, что “термоактивные” частицы находятся в окружении частиц TiO_2 (образец ZnO– TiO_2) и ZnO (образец ZnO), выражение (1) позволит нам описать температурные режимы “термоактивных” частиц (см. рис. 6, в). Легко показать, что продолжительность t теплового импульса частицы обратно пропорциональна температуропроводности ее окружения, т. е. $t \sim 1/c$. С этой позиции меньшая продолжительность отжигового теплового импульса должна иметь место в случае образцов ZnO и большая – образцов ZnO– TiO_2 (см. рис. 6, в).

Следует отметить, что если данные ЭПР отражают кинетику формирования вакансионных центров, то данные ИК-спектроскопии указывают на то, что в образцах ZnO– TiO_2 уже при $t_{\text{МО}} < t_1$ протекают макроскопические изменения, отражающие начальные процессы межфазного взаимодействия. По нашему мнению, увеличение концентрации равноосных (сферических) образований TiO_2 связано с процессами обволакивания равноосных частиц ZnO слоем TiO_2 . Не исключено, что в формировании такого поверхностного слоя принимает участие аморфный TiO_2 , наличие которого в исходных образцах регистрируется рентгеновским методом. Его концентрация в образцах уменьшается примерно в 2.5 раза после МО в течение 30 мин.

Стадия $t_{\text{МО}} > t_1$.

Термоаккумуляционные процессы

На начальной стадии обработки скорость роста средней температуры образца в значительной степени задается скоростью дефектообразования, т. е. можно считать, что $T_{\text{ср}}(t_{\text{МО}}) \sim (dI_{\text{III}}/dt)t$. В рамках данного исследова-

ния $dI_{\text{ZnO-TiO}_2}/dI_{\text{ZnO}} \sim H_{\text{TiO}_2}/H_{\text{ZnO}}$. Это предполагает, что промежуток времени, необходимый для достижения образцом ZnO– TiO_2 пороговой температуры, при которой начинается отжиг регистрируемых дефектов (центры I), является примерно в $H_{\text{TiO}_2}/H_{\text{ZnO}}$ раз короче, чем такой промежуток для образца чистого ZnO. Качественно вторая стадия МО начинается с момента достижения пороговой температуры, при которой реализуется низкотемпературный, но более продолжительный отжиг. На этой стадии достигнутый тепловой эффект оказывает существенное влияние на процесс дефектообразования. Прежде всего отжигаются дефекты, сформированные на начальной стадии.

Увеличение продолжительности МО ($t_{\text{МО}} > t_1$) приводит к изменению формы регистрируемых спектров ЭПР (см. рис. 2) и к изменению соотношения интенсивности сигналов от различных центров (см. рис. 3). Первым ослабевает сигнал ЭПР от центров II. В образце ZnO этот сигнал исчезает после $t_{\text{МО}} \gg 120$ мин. Затем начинает изменяться интенсивность сигнала ЭПР от центров I. В образце ZnO– TiO_2 этот сигнал исчезает после $t_{\text{МО}} \gg 60$ мин, тогда как в образце ZnO – после $t_{\text{МО}} \gg 180$ мин. Полученные результаты позволяют построить график зависимости средней температуры образцов ZnO– TiO_2 и ZnO от продолжительности МО (рис. 7).

Интенсивность сигнала от наиболее стабильных центров III достигает максимального значе-

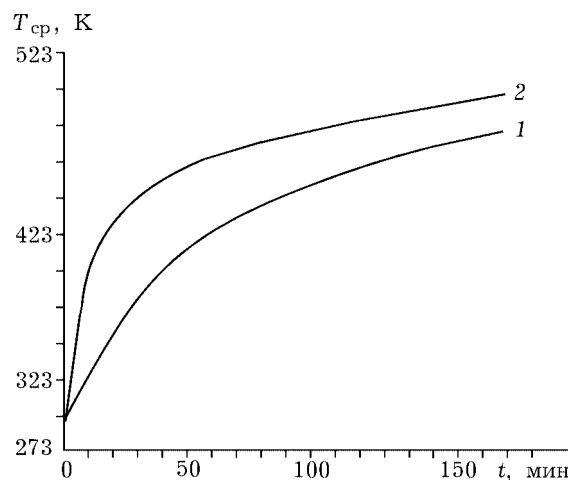


Рис. 7. Изменение средней температуры в образцах ZnO (1) и ZnO– TiO_2 (2) в зависимости от продолжительности МО.

ния в образце ZnO-TiO_2 после $t_{\text{МО}} \gg 120$ мин (а в образце ZnO после $t_{\text{МО}} \gg 300$ мин), затем происходит постепенное ослабление сигнала III (см. рис. 3). Такое изменение интенсивности сигнала III в образце ZnO-TiO_2 ($t_{\text{МО}} \gg 60-120$ мин) наиболее вероятно связано с началом межфазной реакции между ZnO и TiO_2 . В результате межфазной реакции в этом образце отсутствует сигнал ЭПР от МДС, четко регистрируемый в образцах чистого ZnO . Согласно данным работы [23], отсутствие сигнала от МДС имеет место, когда различные примеси (в данном случае ионы Ti) входят в поверхностные слои частиц ZnO . Это также подтверждается данными ИК-спектроскопии, приведенными выше.

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные позволяют представить упрощенную схему эволюции тонкой дефектной структуры в системе ZnO-TiO_2 на разных этапах непрерывной МО. На начальном этапе, который можно рассматривать как собственно измельчение, МО формирует относительно простую вакансионную структуру в зоне разрушения менее прочного компонента смеси, а именно в частицах ZnO . В результате импульсного разрушения частиц ZnO выделяется тепло. При этом происходит локальный импульсный отжиг сформировавшихся дефектов. Отжиговый эффект определяется энергией активации отжига дефектов и продолжительностью теплового импульса. Продолжительность импульса задается теплопроводностью окружения частицы. Низкоэнергетические дефекты являются более химически активными и в силу их поверхностной локализации могут принимать активное участие в формировании когезионных контактов с частицами второй фазы.

Накопление дефектов образцом на начальной стадии МО происходит главным образом за счет дробления еще неразрушенных крупных частиц. Следует иметь в виду, что образовавшиеся на первых этапах МО частицы практически не подвергаются дальнейшему разрушению вплоть до периода относительного выравнивания среднего размера частиц в образце. Однако эти мелкие частицы ак-

тивно участвуют в формировании окружения более крупных разрушающихся частиц, попадают в создаваемое последними тепловое поле, непрерывно контактируют с другими частицами и мелющими телами. Это способствует модификации их поверхностной дефектной структуры как за счет чисто механического воздействия (менее радикального, чем при непосредственном разрушении), так и под влиянием выделяемого при этом тепла. Однако относительно низкотемпературные и непродолжительные воздействия не оказывают существенного влияния на уже сформировавшуюся дефектную структуру.

Таким образом, можно прийти к выводу, что при “механотермическом” отжиге имеет место как совершенствование структуры новообразовавшейся частицы, так и усложнение ее дефектной структуры. В процессе усложнения дефектной структуры прежде всего накапливаются дефектные образования (ассоциаты), которые имеют более высокую энергию активации отжига, чем составляющие их элементарные (точечные) дефекты.

Радикальные изменения проявляются на второй стадии МО ($t_{\text{МО}} > t_1$) при достижении образцом средней температуры, которая достаточна для полного отжига низкоэнергетических дефектов в непрерывном режиме и способствует эффективной генерации более высокоэнергетических дефектов (ассоциатов). Тип формируемой в образце дефектной структуры при продолжительной МО должен задаваться как равновесной температурой образца, так и создаваемыми в нем механическими усилиями. С позиции межфазного взаимодействия типа $\text{ZnO} + \text{TiO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnTiO}_3$ накопление ассоциатов дефектов отдельными фазами является необходимой предпосылкой для его протекания по чисто диффузионному механизму при достаточно низких температурах [23]. Как показывают приведенные выше результаты, значение $T_{\text{ср}}$ образца достигает значительного показателя при использовании даже не высокоэнергетических условий МО. Следует также иметь в виду, что рост $T_{\text{ср}}$ способствует расширению тепловых импульсов, образующихся при механическом воздействии, повышая тем самым их реакционное влияние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют предложить двустадийную схему развития термических процессов в дисперсной системе при механической обработке и установить роль механотермических процессов в формировании результирующей дефектной структуры. На первой стадии МО происходит коллективное разрушение индивидуальных частиц. Сформировавшиеся дефекты (в пределах разрушенной частицы) оказываются в высокотемпературном поле, созданном набором очень коротких сверхвысокотемпературных импульсов. Импульсный отжиговый эффект задается кинетической кривой теплового возбуждения всей частицы. Характер кинетической кривой определяется теплопроводностью окружения разрушающейся частицы. На первой стадии отжиговый эффект проявляется более сильно при МО систем, содержащих добавки с более низкой теплопроводностью.

Вторая стадия обработки связана с развитием отжиговых эффектов, обусловленных процессами накопления тепла образцом. Отжиговые эффекты, связанные с пороговыми процессами накопления тепла образцом, проявляются в системе ZnO–TiO₂ значительно раньше, чем в системе ZnO. Отжиговые процессы при МО способствуют формированию и накоплению в компонентах смесей набора ассоциатов простых дефектов, которые интенсифицируют диффузионные процессы. Накопление образцом ассоциатов дефектов и значительный рост средней температуры образца являются одними из основных факторов, определяющих протекание механохимической реакции типа ZnO + TiO₂ @ ZnTiO₃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 G. Heinicke, *Tribochemistry*, Akademie-Verlag, Berlin, 1984.
- 2 Е. Г. Аввакумов, *Механохимические методы активации химических процессов*, Наука, Новосибирск, 1986.
- 3 F. P. Bowden and P. A. Persson, *Proc. Roy. Soc.*, A260 (1961) 433.
- 4 K. B. Broberg, *Cracks and Fracture*, Acad. Press, San Diego etc., 1999.
- 5 Ф. Уракаев, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 3 (1978) 5.
- 6 R. Weichert and K. Schonert, *J. Mech. Phys. Solids*, 26 (1978) 151.
- 7 P. G. Fox, J. Soria-Rulz, *Proc. Roy. Soc.*, A317 (1970) 79.
- 8 V. V. Boldyrev, *Kinetics and Catalysis*, 13 (1972) 1414.
- 9 N. Z. Lyakhov, Banicke Listy (Minoriadre cislo), VEDA, Bratislava, 1984, s. 40–48.
- 10 Junmin Xue, John Wang, Dongmei Wan, *J. Am. Cer. Soc.*, 83 (2000) 232.
- 11 O. Abe, Y. Suzuki, *Mater. Sci Forum*, 225–227 (1996) 563.
- 12 N. G. Kakazey, T. V. Srekovic, M. M. Ristic, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 4619.
- 13 B. Schallenberger and A. Hausmann, *Z. Physik*, B23 (1976) 177.
- 14 D. Galland and A. Herve, *Solid State Commun.*, 14 (1974) 953.
- 15 В. А. Никитенко, *Журн. прикл. спектроскопии*, 57 (1992) 367.
- 16 M. G. Kakazey, V. A. Melnicova, T. Srecovic et al., *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 1691.
- 17 N. G. Kakazey, L. A. Klockov, I. I. Timofeeva et al., *Cryst. Res. Technol.*, 34 (1999) 859.
- 18 G. V. Samsonov (Ed.), *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum, New York etc., 1982.
- 19 S. Hayashi, N. Nakamori, H. Kanamori, *J. Phys. Soc. Japan*, 46 (1979) 176.
- 20 C. J. Serna, J. E. Ingleasias, *J. Phys.*, C20 (1987) 472.
- 21 R. Shone, *Chem. Ing. Techn.*, 41 (1969) 282.
- 22 А. Б. Ройцин, В. М. Маевский, *Радиоспектроскопия поверхности твердых тел*, Наукова думка, Киев, 1992.
- 23 F. A. Kroger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, Philips Research laboratories, Eindhoven, The Netherlands, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.