

УДК 66.022'092.82:661.882

ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Кузьмич Ю.В., Щукина Е.С.

ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева» Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН),
Апатиты, e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

Показано, что при механоактивации порошков титановых соединений происходит не только уменьшение размера частиц, но и структурно-морфологические их преобразования, что способствует повышению реакционной способности формирующихся при этом кристаллитов. Так, при механоактивации смеси, состоящей из сульфата титана $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сульфата аммония, проводимой в планетарной мельнице, образуется комплексное соединение, состав которого соответствует формуле $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Найдены характеристики проведения твердофазного синтеза при условии стехиометрического соотношения названных компонентов. На примере механоактивации метастабильной фазы диоксида титана (анатаз) показана возможность перестройки его структуры с образованием промежуточной фазы, близкой к структуре брукита, при термоллизе которой формируется рутил. На основании данных рентгенофазового анализа проведен расчет изменения размера кристаллитов, что послужило основой для обоснования кинетики и механизма процессов, происходящих при механоактивации. Для обоснования положительного влияния механоактивации на химическую активность твердых частиц проведен расчет изменения микроискажений с применением метода аппроксимации, основанного на использовании функции псевдо-Фойгта. Экологически безопасные технологические приемы, основанные на твердофазных процессах, могут быть использованы для усовершенствования известных технологий.

Ключевые слова: микроизмельчение, механоактивация, твердофазный процесс, размер кристаллитов, титановые соединения, анатаз, рутил

SOLID-PHASE PROCESSES AT THE TECHNOLOGY OBTAINING FUNCTIONAL MATERIALS

Gerasimova L.G., Maslova M.V., Kuzmich Yu.V., Schukina E.S.

The I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity; e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

It was shown that there is not only the particle size reduction, but their structural and morphological transformations during mechanical activation of powders of titanium compounds, thereby increasing the reactivity of the crystallites formed at the same time. Thus, during mechanical activation of a mixture of titanium sulphate $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ and ammonium sulfate carried out in a planetary mill, a complex compound is formed, which structure corresponds to the formula $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Regimes for solid-phase synthesis under a stoichiometric components ratio have been determined. By the example of mechanical activation of the metastable phase of titanium dioxide (anatase) was shown the possibility of reconstruction of its structure to form an intermediate phase, close to brookite structure, which is formed in the thermolysis rutile. The change in the crystallite size on the basis of X-ray diffraction data were calculated it was served as the basis for the study of the kinetics and mechanisms of processes occurring during mechanical activation. For substantiate the positive influence of mechanical activation on the reactivity of the solid particles have been calculated microdistortions change using the approximation method based on the use of a pseudo-Voigt function. Environmentally safe processing methods based on solid-phase processes may be used to improve the known techniques.

Keywords: microgrinding, mechanical activation, solid-phase process, crystallite size, titanium compound, anatase, rutile

Технологии, основанные на реакциях, протекающих в твердофазном режиме, например, в условиях микроизмельчения компонентов, весьма перспективны, поскольку позволяют осуществлять их в энерго- и ресурсосберегающем цикле. Как таковое измельчение твердых материалов широко используется в химической технологии с целью инициирования процессов химического взаимодействия реагентов, в производстве строительных и лакокрасочных материалов, для увеличения сорбционной активности материалов, для получения

стабильных гомогенных и гетерогенных смесей [1, 2, 8, 16, 19]. При измельчении твердых тел происходит поглощение ими подводимой механической энергии и накопление её в потенциальной форме. Материал сначала претерпевает объемное деформирование и только после этого при определенном механическом усилии он разрушается. Работу, необходимую для измельчения, можно разделить на две составляющие, одна из которых расходуется на объемное деформирование (A_1), а другая (A_2) – на образование новых поверхностей.

Первая пропорциональна объёму тела $A_1 = \kappa_1 \cdot V$ (κ_1 – коэффициент пропорциональности, равный работе объёмного деформирования единицы объёма тела), а вторая работа пропорциональна увеличению поверхности $A_2 = \sigma \Delta S$ (σ – энергия образования единицы поверхности, или поверхностное натяжение, ΔS – проращивание поверхности, или площадь образовавшейся поверхности). Полная работа равна $A = A_1 + A_2 = \kappa_1 \cdot V + \sigma \cdot \Delta S$, т.к. $V = d^3$, а $S = d^2$, то $A = d^2(\kappa_1 d + \kappa_2 \sigma)$, где V – объём частицы, d – диаметр частицы, κ_2 – коэффициент пропорциональности, равный работе по увеличению единицы площади тела [11,17]. Из этой формулы следует, что при больших размерах частиц можно пренебречь работой образования поверхности и общая работа определяется главным образом работой упругого и пластического деформирования, которое характерно при дроблении материала. Чем меньше размер частиц измельчаемого материала, тем лучше выполняется соотношение $A = \kappa_2 \sigma d^2$, т.е. работа измельчения определяется главным образом работой образования новой поверхности, что и присуще механоактивации в планетарных мельницах.

Проведение механической активации в высокоэнергетических мельницах является наиболее распространённой операцией в механохимии [3, 9, 20]. Основными причинами этого, вероятно, можно считать относительную простоту проведения опытов, и в технологических процессах по механическому воздействию на вещество мельничное оборудование широко распространено. Однако механика и физика процессов, происходящих при обработке вещества в мельнице, к настоящему времени изучена недостаточно. При механоактивации (МА) смесей веществ, в ходе воздействия стенок сосуда и мелющих тел на обрабатываемый материал смесей, происходят значительные изменения крупности частиц, пластической деформации зерен и даже кристаллов веществ, за счет образования новой поверхности ускоряется перемешивание и массоперенос компонентов смеси. В момент образования новой поверхности существенно возрастает вероятность химического взаимодействия между компонентами смеси. Образование локальных зон повышенной температуры в точках соударения мелющих тел. Эти факторы (образование новой поверхности, выделение тепла, рост числа дефектов в кристаллах и т.п.) приводят к возбуждению твердофазной химической реакции. Твердофазные реакции происходят не во всем объёме реагирующих веществ, а лишь в точках контакта реагирующих

частиц. Поэтому число контактов и площадь контакта имеют при этом определяющее значение. Мельничное оборудование в большой степени обеспечивает большую вероятность создания условий к возникновению как большого числа ультрадисперсных частиц, так и, соответственно, значительного числа контактов реагентов друг с другом за счет многократного повторения циклов, в ходе которых протекает твердофазная реакция.

В последнее время твердофазные реакции, активируемые в ходе обработки материалов в мельницах, приобрели особое значение. Причиной этому является перспектива использования подобного рода реакций в технологических процессах, в особенности при разработке нетрадиционных технологий, экологически чистых и экономически более выгодных по сравнению с известными.

Целью данной работы является изучение условий твердофазных процессов, протекающих в планетарной мельнице при получении прекурсоров функциональных материалов на основе соединений титана.

Материалы и методы исследования

Исследованы условия получения в режиме твердофазного процесса двух продуктов – титанового соединения в виде комплексной соли аммоний титанил сульфата – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (АТС), используемого в кожевенной промышленности в качестве нетоксичного дубителя кож и меха [18] и диоксида титана со структурой рутила. В первом случае исходными материалами были порошки технического сульфата титана $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТ), полученные при сернокислотной переработке минерала титанита – CaSiTiO_5 [4, 13, 14], и сульфата аммония (СА) марки Ч. Во втором случае для микроизмельчения использовался порошок диоксида титана анатазной модификации, полученный прокаливанием АТС при температуре 700 °С [15].



Рис. 1. Вид внутреннего пространства мельничного стакана и шаров с обрабатываемым материалом. Длительность обработки 60 минут

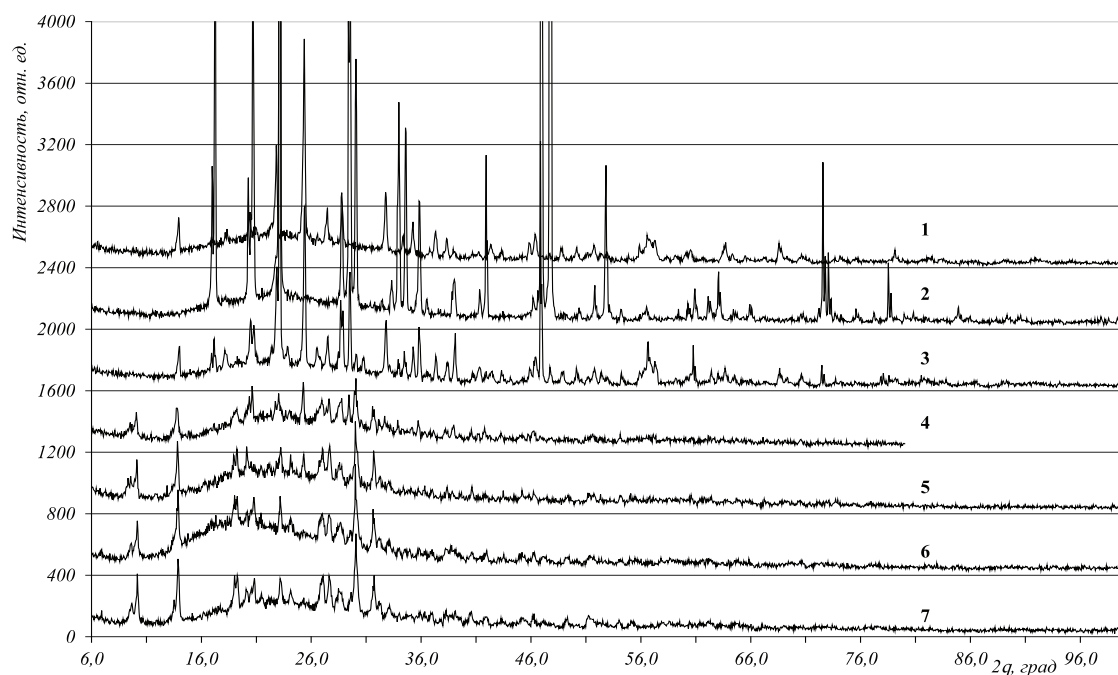


Рис. 2. Рентгенограммы исходных компонентов (1 – СТ и 2 – СА) и смесей компонентов, взятых при массовом отношении 1:1, после их измельчения в течение 3 – 4 мин, 4 – 30 мин, 5 – 60 мин, 6 – 5 ч, 7 – 10 ч

Для проведения эксперимента исходные материалы в заданном количестве смешивались в фарфоровой ступке, в смесь добавляли несколько капель дистиллированной воды в качестве поверхностно активного вещества, после чего смесь помещали в планетарную мельницу типа «САНД» с мельничными барабанами емкостью 500 мл. Внутренние стенки и крышки барабанов футерованы титаном, в качестве измельчающих тел использовали титановые шары диаметром 20 мм. Внешний вид стаканов с шарами и полученным при измельчении материалом представлен на рис. 1. Соотношение массы смеси к массе шаров соответствовало 1:10. Измельчение проводили в атмосферных условиях. Скорость вращения барабанов составляла 350–380 об/мин. Время измельчения материала варьировали от 4 мин до 10 ч.

По истечении заданного времени активированный продукт выгружали из мельничного барабана, помещали его в боксы с герметичной крышкой. С помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-60001 с $\text{Co K}\alpha$ излучением ($\lambda = 0,154060$ нм, $U = 30,0$ кВ, $I = 30,0$ мА) определяли его фазовый состав. Для сравнения и обсуждения результатов на дифрактометре анализировали и компоненты исходной смеси. На основании полученных данных рассчитывали средний размер кристаллита. Для этого применяли метод, основанный на использовании расчета уширения интерференционных линий, с учетом инструментальной поправки и эффектов напряжения [12]. Морфологию частиц образцов исследовали с помощью сканирующего микроскопа SEMLEO 420.

Механоактивацию анатаза проводили в планетарной мельнице типа Pulverisette-7, которая состоит из 2-х емкостей (стаканы) объемом около 50 мл с ти-

тановыми шарами диаметром 10 мм. Скорость вращения стаканов – 750 об/мин. Соотношение массы материала к массе шаров равно 1:10–15. Продолжительность измельчения – 2 ч. Термолитиз измельченного материала проводили в электрической муфельной печи со скоростью нагревания до заданной температуры 10 град/мин. Выдержка образцов в зоне высокой температуры (800°C) – 4 ч. После охлаждения образцы изучались с помощью химических и физико-химических методов. В частности, фазовый состав образцов устанавливали с помощью РФА – ДРОН, ДРФ Siemens D 5000. Удельную поверхность определяли по методу BET на приборе TriStar 3020 по показателям сорбции-десорбции азота.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 представлены рентгенограммы исходных компонентов (1, 2), взятых для синтеза АТС, и образцов, полученных при измельчении в планетарной мельнице. Для удобства обсуждения результатов состояние смеси после 4 мин измельчения принято за исходное, поскольку заметного изменения в дифрактограммах компонентов и конечного образца не отмечено (3). С увеличением продолжительности измельчения изменение дифрактограмм становится заметным, что связано со структурными преобразованиями, обусловленными химическим взаимодействием компонентов смеси в процессе их механической активации. Степень пре-

образований в зоне твердофазной реакции постепенно возрастает. Так, интенсивность характеристических рефлексов на рентгенограммах исходных компонентов в области углов от 10 до 80 градусов в процессе измельчения снижаются, при этом наблюдается расширение появившихся рефлексов в области от 8,2 до 35 градусов, что свидетельствует о структурных преобразованиях в системе. После 30 мин измельчения в образце присутствует фаза, идентифицированная как титановое соединение $\alpha\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiO(SO}_4\text{)}_2$. Повышение продолжительности измельчения сопровождается дальнейшей фазовой перестройкой, что подтверждается появлением рефлексов в области 10, 18, 30 и 32 градусов, относящихся к соединению $\text{(NH}_4\text{)}_2\text{TiO(SO}_4\text{)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5, 14].

На основании полученных данных можно констатировать, что в результате механической активации компонентов смеси при их совместном измельчении протекает твердофазная химическая реакция, сопровождаемая образованием нового соединения. Процесс идет постепенно, через промежуточные структурные преобразования. Скорость процесса достаточно высокая и в выбранных условиях за 1–1,5 ч практически завершается.

Для изучения механизма процесса и влияния на его скорость дисперсионного состава частиц реакционной массы проведены расчеты изменения размера кристаллитов в зависимости от времени измельчения. Расчет проводили с использованием данных РФА. Отмечена общая тенденция уменьшения размера кристаллитов по мере увеличения продолжительности обработки (табл. 1). Оценка проведена по каждому характеризующему образец рефлексу. Вывод, который можно сделать, заключается в следующем: уменьшение размера кристаллитов при механической активации компонентов в исходной и реакционной смеси приводит к росту площади поверхности кристаллитов и, соответственно, увеличению их химической активности.

По результатам расчета размера кристаллитов можно с достаточной уверенностью сказать, что по мере увеличения продолжительности измельчения степень активации компонентов смеси возрастает. Происходят существенные энергетические изменения в системе, приводящие к уменьшению размера кристаллитов. Такого рода изменения начинаются уже в период предварительного смешения компонентов (4 минуты) и продолжают по мере увеличения времени механической активации (от 30 минут до 10 часов) в исследованном промежутке времени.

О повышении химической активности компонентов свидетельствуют расчётные данные хода изменения микроискажений, полученные с применением метода аппроксимации, основанном на использовании функции псевдо-Фойгта [6, 10].

По мере увеличения продолжительности измельчения происходит некоторое выравнивание микроискажений в диапазоне изученных углов и при 10-часовом измельчении микроискажений заметно выравниваются (рис. 3). Это можно объяснить происходящим процессом гомогенизации размера кристаллитов, а также химическим взаимодействием компонентов смеси с образованием нового соединения.

Необходимо отметить, что обработка смеси компонентов в течение 30 мин уже обеспечивает необходимую степень активации компонентов, однако частицы агрегированы, что препятствует протеканию химической реакции. При увеличении продолжительности обработки материал смеси гомогенизируется, равномерно распределяется по поверхности мелющих тел и стенок барабана и скорость реакции увеличивается.

На рис. 4 представлены SEM-изображения образца (1) после одного часа обработки смеси компонентов в мельнице – «твердофазный» синтез и образца (2) аммоний титанилсульфата, полученного по «жидкофазному» синтезу [14].

Таблица 1

Данные расчета размера кристаллитов исследуемых образцов

Характеристика образца	Продолжительность механической активации	Размер кристаллитов (средний размер), нм
СТ	–	32–110 (71)
СА	–	55–178 (116,5)
СТ + СА	4 мин	18–80 (48)
СТ + СА	30 мин	16–55 (35,5)
СТ + СА	60 мин	9–55 (32)
СТ + СА	5 ч	9–28 (18,5)
СТ + СА	10 ч	8–25 (16,5)

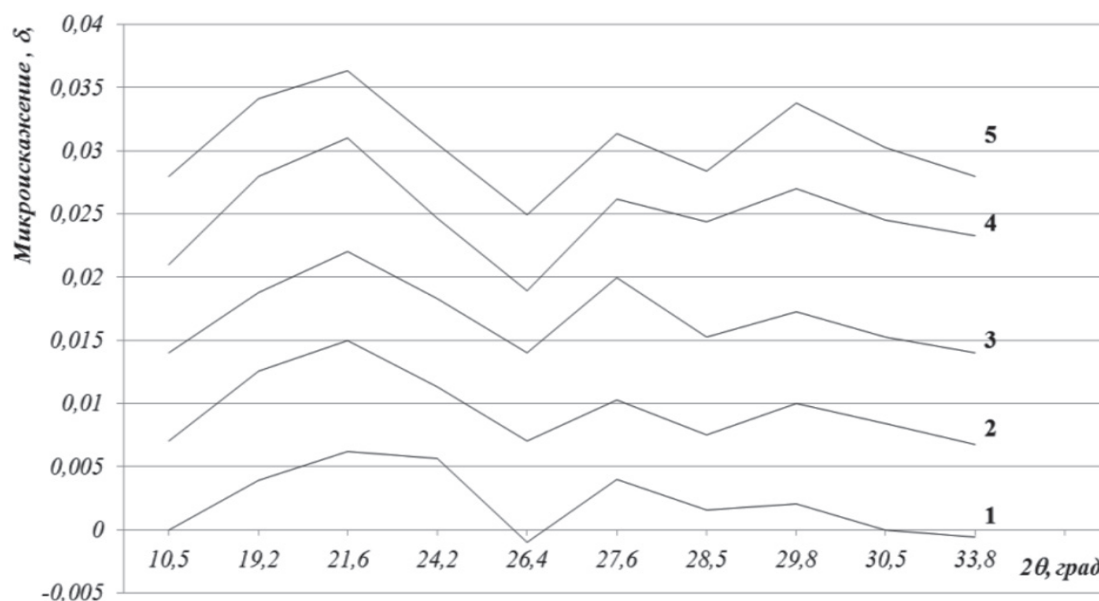
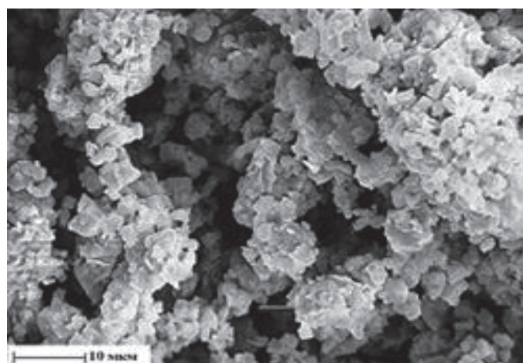
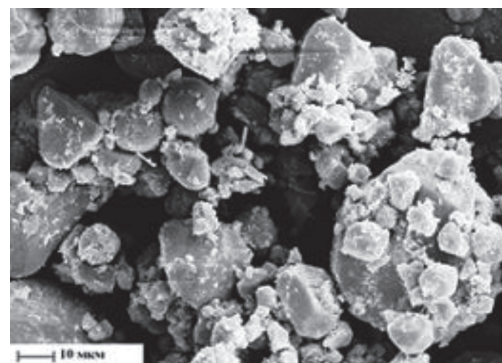


Рис. 3. Изменение микроискажений в зависимости от продолжительности измельчения, где: 1 – 4 мин, 2 – 30 мин, 3 – 60 мин, 4 – 5 ч и 5 – 10 ч. Кривые изменения микроискажений смещены по ординате, относительно друг друга, начиная с 1, на трансляционное слагаемое равное 0, 007δ



а)



б)

Рис. 4. SEM-изображение образцов: а) после одного часа обработки смеси компонентов в мельнице – «твердофазный» синтез; б) – «жидкофазный» синтез [14]

Частицы образца 1 по размеру представлены узкой фракцией – 2–3 мкм, что не характерно для образца 2, размер частиц которого изменяется в широких пределах до 50 мкм. Кристаллы образца 1 имеют более строгую конфигурацию, чем у образца 2. Это свидетельствует о различном механизме фазообразования в гомогенной («твердофазный» синтез) и гетерогенной («жидкофазный» синтез) системах. В первом случае кристаллизация протекает при прак-

тически стехиометрическом соотношении компонентов, соответствующем приведенной выше реакции; во втором – при значительном избытке в системе высаливающих компонентов (серная кислота и сульфат аммония). Это и способствует образованию на первой стадии кристаллизации значительного количества мелких кристаллов, с большой поверхностной энергией, снижение которой сопровождается образованием крупных агрегатов.

Таблица 2

Фазовый состав образцов (после механоактивации анатаза и после прокаливания механоактивированных образцов)

№ п/п	МА ч	прокалкаАТС – МА анатаза			прокалкаАТС – МА анатаза – термолиз		
		рутил	анатаз	брукит	рутил	анатаз	брукит
TiO ₂ :Шары = 1:10							
1	0,5	–	80	20	8	92	–
2	1	25	55	20	82	18	–
3	3	–	60	40	30	70	–
TiO ₂ :Шары = 1:15							
4	0,5	–	65	35	20	80	–
5	1	60	10	30	97	3	–
6	3	15	35	50	70	30	–

Таблица 3

Поверхностные свойства диоксида титана

№ образцов (как в табл. 3)	TiO ₂ , %	Рутил, %	Суд, м ² /г	Vпор, см ³ /г	Dпор, нм
2	98,2	82,0	1,73	0,032	23,8
5	98,4	97,0	5,10	0,055	27,8

Известны три структурные модификации диоксида титана: анатаз, рутил и брукит. Первые две наиболее широко известны и являются продукцией, выпускаемой в промышленном масштабе [7]. Рутил обладает более стабильной структурой по сравнению с анатазом. Поэтому использование рутила в составе многих функциональных материалов гарантирует стабильность их свойств. Авторы провели исследования по получению диоксида титана рутильной модификации из анатаза без использования сложной «жидкофазной» технологии, реализуемой в современных промышленных условиях.

Исследования по твердофазному структурированию анатаза с перекристаллизацией его в рутил проводили по схеме: прокаливание АТС (700 °С) – МА анатаза – термолиз (800 °С).

Изучено влияние продолжительности механоактивации и количества в мельничном барабане шаров на содержание в получаемых образцах рутила. Определяли фазовый состав промежуточных и конечных продуктов, образующихся при проведении экспериментов (табл. 2).

За промежуток времени 1 ч при МА достигается наибольшая степень активизации твердых частиц, проявляющейся в уменьшении их размера и в частичном деструктурировании анатаза. Порошок представляет собой смесь анатаза, рутила и фазы, приближенной к структуре брукита. Некоторые

авторы считают, что эта фаза является промежуточной, кристаллизуется из анатаза под действием давления и удара, что имеет место при механоактивации. Количество брукита больше в том случае, когда измельчение проходило при большем количестве шаров. Температурная обработка (800 °С) образцов после МА приводит к упорядочиванию структурных дефектов, приобретенных при механоактивации, и тем самым к снижению плотности свободного заряда на поверхности частиц. В конечных образцах метастабильная фаза подобная брукиту отсутствует. Можно предположить, что именно эта фаза является матрицей для структурирования рутила. Определены поверхностные свойства порошков (табл. 3), полученных по схеме, приведенной выше.

Повышение количества шаров в мельнице при измельчении анатаза повышает степень структурной перестройки анатаза в рутил. При этом почти в 3 раза увеличивается удельная поверхность частиц порошка.

Выводы

Изучены механизм и кинетика твердофазных процессов, протекающих при микроизмельчении кристаллических веществ или их смесей в высокоскоростных измельчителях, в частности в планетарных мельницах. Показано, что помимо уменьшения своего размера частицы претерпевают и структурно-морфологические преобразования, что способствует повышению

реакционной способности образующихся при механоактивации кристаллитов.

На примере механоактивации смеси, состоящей из сульфата титана $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сульфата аммония, проводимой в планетарной мельнице, показано, что процесс механоактивации компонентов сопровождается химической реакцией с образованием комплексного соединения, состав которого соответствует формуле $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Найдены характеристики проведения твердофазного синтеза при условии стехиометрического соотношения названных компонентов.

На основании данных рентгенофазового анализа проведен расчет изменения размера кристаллитов, что послужило основой для обоснования кинетики и механизма процессов, происходящих при механоактивации. Для обоснования положительного влияния механоактивации на химическую активность твердых частиц проведен расчет изменения микроискажений структуры кристаллитов с применением метода аппроксимации, который основан на использовании функции псевдо-Фойгта.

На примере механоактивации метастабильной фазы диоксида титана (анатаз) показана возможность перестройки его структуры с образованием промежуточной фазы, близкой к структуре брукита, при термолитической формироваке рутил.

Экологически безопасные технологические приемы, основанные на твердофазных процессах, могут быть использованы для совершенствования известных технологий.

Список литературы

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е изд. / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
2. Герасимова Л.Г. Роль механоактивации при получении минерального пигмента-наполнителя из титанита / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Е.С. Щукина // ЖПХ. – 2010. – Т. 83, Вып. 12. – С. 1953–1959.
3. Герасимова Л.Г. Кольское титановое сырье для синтеза функциональных материалов / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, М.В. Маслова, Е.С. Щукина // Ж. Титан. – 2016. – № 2 (52). – С. 3–6.
4. Герасимова Л.Г. Исследование неравновесных химических процессов технологии минерального сырья / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, А.И. Николаев. – М.: ООО «Издательство ЛКМ-пресс», 2014. – 237 с.
5. Годнева М.М. Изучение комплексных соединений сульфатов титанила и аммония методом масс-спектрометрии / М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, Л.С. Коробейников // Координационная химия. – 1977. – Т. 3, Вып. 9. – С. 1359–1363.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
7. Добровольский И.П. Химия и технология оксидных соединений титана / И.П. Добровольский. – Свердловск: Изд-во УО АН, 1988. – 170 с.
8. Калинин А.М. Физико-химические процессы, протекающие при механической активации титан и кальций

содержащих минералов / А.М. Калинин // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 10. – С. 1585–1591.

9. Калинин А.М. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата стронция с применением механоактивации / А.М. Калинин, К.В. Балякин, В.Н. Неведомский, Е.В. Калинин // Журн. общей химии – 2016. – Т. 86, № 4. – С. 596–602.

10. Колесникова И.Г. Характеристики нанопорошков феррита иттрия $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в зависимости от условий их формирования / И.Г. Колесникова, Ю.В. Кузьмич // ЖНХ. – 2015. – Т. 60, № 2. – С. 183–186.

11. Кузьмич Ю.В. Механическое легирование / Ю.В. Кузьмич, И.Г. Колесникова, И.В. Серба, Б.М. Фрейдин – М.: Наука, 2005. – 213 с.

12. Курлов А.С. Определение размера частиц, микронапряжений и степени неомогенности в нано-структурированных веществах методом рентгеновской дифракции / А.С. Курлов, А.И. Гусев // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 383–392.

13. Мотов Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Ч. 1. / Д.Л. Мотов. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. – 189 с.

14. Мотов Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Ч. 2. / Д.Л. Мотов. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. – 186 с.

15. Патент 2445270 РФ, МПК С 01 G 23/04, С 09 С 1/36 (2006.01). Способ получения титаносодержащего продукта / Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Мотина Н.В., Щукина Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2010144575/05; заявл. 29.10.10; опубл. 20.03.2012, Бюл. № 8.

16. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности / П.М. Сиденко. – М.: Химия, 1977. – 367 с.

17. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. – М.: Высшая школа, 1982. – 400 с.

18. Щукина Е.С. Технология комплексной соли титана (IV) и алюминия, используемой в качестве дубителей кож / Е.С. Щукина, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко // Химическая технология. – 2012. – № 5. – С. 263–268.

19. Avvakumov E.G., Kalinkin A.M., Kalinkina E.V. Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite / E.G. Avvakumov, A.M. Kalinkin, E.V. Kalinkina // Сборник тез. докл. III International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» («FBMT 2009»). – Новосибирск, с. 228.

20. Kalinkin A.M. Effect of Mechanical Activation of Coprecipitated Precursor on Synthesis of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / A.M. Kalinkin, A.V. Usoltsev, E.V. Kalinkina, I.A. Zvereva, M.V. Chislov, V.N. Nevedomskii // Ceramics International. – 2016. – V. 42, Issue 14. – P. 15843–15848.

References

1. Avvakumov E.G. Mechanicheskie metody aktivatsii himicheskikh processov. 2-e izd. / E.G. Avvakumov. Novosibirsk: Nauka, 1986. 305 p.
2. Gerasimova L.G. Rol mehanoaktivatsii pri poluchenii mineralnogo pigmenta-napolnitelja iz titanita / L.G. Gerasimova, M.V. Maslova, E.S. Shhukina // ZhPH. 2010. T. 83, Vyp. 12. pp. 1953–1959.
3. Gerasimova L.G. Kolskoe titanovoe syre dlja sinteza funkcionalnyh materialov / L.G. Gerasimova, A.I. Nikolaev, M.V. Maslova, E.S. Shhukina // Zh. Titan. 2016. no. 2 (52). pp. 3–6.
4. Gerasimova L.G. Issledovanie neravnovesnyh himicheskikh processov tehnologii mineralnogo syrja / L.G. Gerasimova, M.V. Maslova, A.I. Nikolaev. M.: ООО «Izdatelstvo LKM-press», 2014. 237 p.
5. Godneva M.M. Izuchenie kompleksnyh soedinenij sulfatov titanila i ammonija metodom mass-spektrometrii / M.M. Godneva, D.L. Motov, L.S. Korobejnikov // Koordinatsionnaja himija. 1977. T. 3, Vyp. 9. pp. 1359–1363.

6. Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostruktury, nano-tehnologii / A.I. Gusev. M.: Fizmatlit, 2005. 416 p.
7. Dobrovolskij I.P. Himija i tehnologija oksidnyh soedinenij titana / I.P. Dobrovolskij. Sverdlovsk: Izd-vo UO AN, 1988. 170 p.
8. Kalinkin A.M. Fiziko-himicheskie processy, protekajushhie pri mehanicheskoj aktivacii titan i kalcij sodержashhih mineralov / A.M. Kalinkin // Zhurn. prikl. himii. 2007. T. 80, no. 10. pp. 1585–1591.
9. Kalinkin A.M. Tverdogaznyj sintez nanokristallicheskogo cirkonata stroncija s primeneniem mehanooaktivacii / A.M. Kalinkin, K.V. Baljakin, V.N. Nevedomskij, E.V. Kalinkina // Zhurn. obshhej himii 2016. T. 86, no. 4. pp. 596–602.
10. Kolesnikova I.G. Harakteristiki nanoporoshkov ferita ittrija Y3Fe5O12 v zavisimosti ot uslovij ih formirovanija / I.G. Kolesnikova, Ju.V. Kuzmich // ZhNH. 2015. T. 60, no. 2. pp. 183–186.
11. Kuzmich Ju.V. Mehanicheskoe legirovanie / Ju.V. Kuzmich, I.G. Kolesnikova, I.V. Serba, B.M. Frejdin M.: Nauka, 2005. 213 p.
12. Kurlov A.S. Opredelenie razmera chastic, mikro-naprjazhenij i stepeni negomogenosti v nano-strukturirovannyh veshhestvah metodom rentgenovskoj difrakcii / A.S. Kurlov, A.I. Gusev // Fizika i himija stekla. 2007. T. 33, no. 3. pp. 383–392.
13. Motov D.L. Fiziko-himija i sulfatnaja tehnologija titano redkometallnogo syrja. Ch. 1. / D.L. Motov. Apatity: Izd-vo KNC RAN, 2002. 189 p.
14. Motov D.L. Fiziko-himija i sulfatnaja tehnologija titano-redkometallnogo syrja. Ch. 2. / D.L. Motov. Apatity: Izd-vo KNC RAN, 2002. 186 p.
15. Patent 2445270 RF, MPK S 01 G 23/04, S 09 S 1/36 (2006.01). Sposob poluchenija titansoderzhashhego produkta / Gerasimova L.G., Maslova M.V., Motina N.V., Shhukina E.S.; In-t himii i tehnologii redkih jelementov i miner. syrja Kol. nauch. centra RAN. no. 2010144575/05; zajavl. 29.10.10; opubl. 20.03.2012, Bjul. no. 8.
16. Sidenko P.M. Izmelchenie v himicheskoj promyshlennosti / P.M. Sidenko. M.: Himija, 1977. 367 p.
17. Frolov Ju.G. Kurs kolloidnoj himii / Ju.G. Frolov. M.: Vysshaja shkola, 1982. 400 p.
18. Shhukina E.S. Tehnologija kompleksnoj soli titana (IV) i aljuminija, ispolzuemoj v kachestve dubitelej kozh / E.S. Shhukina, L.G. Gerasimova, R.F. Ohrimenko // Himicheskaja tehnologija. 2012. no. 5. pp. 263–268.
19. Avvakumov E.G., Kalinkin A.M., Kalinkina E.V. Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite / E.G. Avvakumov, A.M. Kalinkin, E.V. Kalinkina // Sbornik tez. dokl. III International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» («FBMT 2009»). Novosibirsk, pp. 228.
20. Kalinkin A.M. Effect of Mechanical Activation of Coprecipitated Precursor on Synthesis of La2Zr2O7 / A.M. Kalinkin, A.V. Usoltsev, E.V. Kalinkina, I.A. Zvereva, M.V. Chislov, V.N. Nevedomskii // Ceramics International. 2016. V. 42, Issue 14. pp. 15843–15848.