

Проблемы и перспективы развития механохимии

П.Ю.Бутягин

*Институт химической физики им.Н.Н.Семенова Российской академии наук
117334 Москва, ул.Косыгина, 4, факс (095)938 – 2156*

В обзоре суммированы результаты изучения нетепловых химических реакций, вызванных деформированием твердых тел. Основное внимание уделено анализу процессов диссипации упругой энергии, описанию природы и свойств промежуточных неравновесных состояний, а также исследованиям процессов низкотемпературного молекулярного перемешивания твердых реагентов. Обсуждаются возможные направления дальнейших исследований.

Библиография — 89 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1031
II. Современное состояние исследований	1031
III. Перспективы развития и ожидаемые результаты	1038

I. Введение

Механохимия изучает влияние упругих и пластических деформаций на реакционную способность твердых тел. Это определение не является достаточно полным и строгим, но оно подчеркивает связь механохимии с другими разделами химической науки. Действительно, редкая химическая реакция не сопровождается изменением объема и возникновением (или релаксацией) внутренних напряжений; поэтому механохимия является неотъемлемой частью физической химии и химии твердого тела.

Бурное развитие механохимии в последнее десятилетие стало возможным благодаря успехам фундаментальных исследований, совершенствованию ряда технологических процессов, в том числе синтеза новых материалов. Не меньшее значение имели пересечения механохимии со смежными областями знаний, такими как физика и химия твердого тела, теория прочности, физико-химическая механика, катализ, химическая технология, материаловедение, геология, биохимия, химия лекарственных веществ и др. Применение методов механохимии в технике (в производстве строительных материалов и керамики, в том числе сверхпроводящей, в порошковой металлургии, пищевой и фармацевтической промышленности и т.п.) также привлекли к механохимии внимание исследователей и технологов.

Широкие возможности механохимии как химии нетепловых низкотемпературных реакций иллюстрирует тот факт, что в твердой фазе без растворения или плавления реагентов были синтезированы тугоплавкие вещества и интерметал-

лиды, неорганические и органические соединения, молекулярные комплексы, модифицированы полимеры и фармацевтические препараты, созданы композиционные материалы. Механохимические синтезы осуществляются при сравнительно низкой температуре, когда формирование совершенной кристаллической структуры затруднено. Это открывает путь к синтезу веществ и материалов в нанокристаллическом и аморфном состояниях.

Темпы развития механохимии отражает рост числа публикаций. Общее количество опубликованных в мире журнальных статей по механохимии возросло за последние 10 лет почти в пять раз и в 1992 г. превысило 1000. Значительно увеличилось число работ по механохимии металлов и сплавов, а также по синтезу различных материалов для техники (см. работы ^{1–43}).

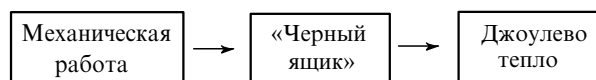
II. Современное состояние исследований

Закончился почти столетний период становления механохимии как самостоятельной области знаний, когда накапливались в основном результаты качественных наблюдений различных эффектов. Сейчас уже никто не сомневается в том, что при механических воздействиях упругая энергия не мгновенно и не бесследно превращается в джоулево тепло.

Доказано, что при деформировании и разрушении твердых тел в первую очередь возникают различные богатые энергией промежуточные состояния, при дальнейшем распаде которых и выделяется значительная часть теплоты. Другими словами, между работой и теплотой существует так называемый «черный ящик»; при этом, если подводить к нему энергию быстрее, чем она будет превращаться в теплоту, то можно реализовать различные и неожиданные химические превращения.

П.Ю.Бутягин. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИХФ, президент Механохимической ассоциации РАН.
Телефон: (095)299 – 7325, e-mail: mechxim@glas.apc.org
Основные научные интересы: реакционная способность твердых тел.

Дата поступления 23 августа 1994 г.



В «черном ящике» могут находиться колебательно- и электронно-возбужденные связи, электроны и ионы, метастабильные атомные структуры и другие промежуточные состояния, при этом содержание его далеко не исчерпано.

1. Превращения упругой энергии в твердых телах

Приведенная ниже схема иллюстрирует основные пути возникновения и превращения активных неравновесных состояний, возникающих при механических воздействиях на твердые тела.



Каждому из каналов превращений энергии соответствуют свои определенные носители избыточной энергии с конкретной электронной структурой, химическим строением, реакционной способностью и механизмами релаксации. Каждое состояние характеризуется определенным энергетическим выходом и временем жизни. Рассмотрим более подробно данную схему.

2. Деформированные межатомные связи

Деформированные ковалентные связи наблюдают методом инфракрасной спектроскопии (рис. 1), а величину деформации рассчитывают по сдвигу максимума полосы поглощения (см.^{7, 22, 32, 35, 44}). В металлах и ряде других кристаллов усредненную величину деформации решетки рассчитывают по форме линии в рентгеновских спектрах.

Деформированная связь и ее реакционная способность давно находятся в поле зрения теоретиков и экспериментаторов. При построении кинетической теории прочности твердых тел основное внимание было сосредоточено на реакциях распада упругонапряженных связей.³⁵ Воздействие напряжений на константу скорости k этой реакции рассчитывали по уравнению Эйринга – Козмана

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{E_a - \sigma V^\ddagger}{RT} \right).$$

Здесь k_0 и E_a — предэкспоненциальный множитель и энергия активации термического распада, $\sigma V^\ddagger$ — работа, производимая упругими напряжениями в акте реакции (σ — напряжение, $V^\ddagger$ — активационный объем).

При записи этого уравнения подразумевается, что действующие напряжения облегчают переход через энергетический барьер, но не влияют на его высоту. Это приближение, по-видимому, справедливо при растяжении связей в области линейной упругости. При значительных деформациях можно ожидать отклонения от линейного соотношения энергий. Согласно результатам квантовохимических расчетов,⁴⁵ близкая к предразрывной деформация связей C—C в цепочке $\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \sim$ снижает потенциал ионизации углеводородных фрагментов почти в два раза.

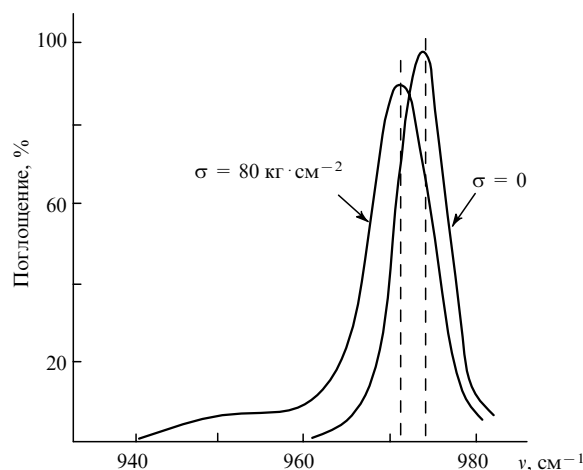
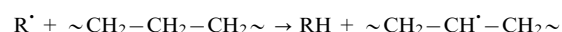


Рис. 1. Скелетные колебания атомов основной цепи в ИК-спектре полипропилена в исходном состоянии ($\sigma = 0$) и после растяжения под действием нагрузки ($\sigma = 80 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$) (температура -150°C)³⁵

В реакциях замещения реакционную способность деформированных фрагментов органических молекул характеризуют величиной и знаком коэффициента чувствительности к напряжениям.^{14, 32} Величина его показывает, во сколько раз изменится константа скорости при растяжении или сжатии фрагмента молекулы. Так, например, константа скорости реакции передачи атома водорода



связана с энергией деформации скелета связей $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ соотношением³²

$$\ln \frac{k(\varepsilon)}{k(\varepsilon = 0)} = \alpha \frac{\Delta E^{0.5}}{RT},$$

где k — константы скорости реакции в деформированном $k(\varepsilon)$ и недеформированном $k(\varepsilon = 0)$ фрагментах, ΔE — энергия деформации, α — эмпирическая константа, величина которой зависит от природы акцептора атома водорода (при отрыве атома H молекулой озона $\alpha = 57 \text{ Дж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$).³²

Последнее соотношение справедливо при небольших деформациях. Предполагают, что сильно деформированные связи Si—O—Si на поверхности трения SiO_2 по своей реакционной способности сходны с радикальными парами $\equiv \text{Si}^\cdot \dots \text{O} - \text{Si}^\cdot$. Пока это лишь гипотеза, высказанная на основании анализа кинетики реакции SiO_2 с H_2 , CO и другими молекулами.⁹ Первые квантовохимические расчеты реакций замещения с участием деформированных связей выполнены несколько лет назад.⁴⁴ Можно надеяться, что в ближайшее время благодаря развитию вычислительной техники и программного обеспечения окажутся возможными более глубокие исследования деформированных фрагментов молекул и их реакционной способности.

3. Колебательно-возбужденные состояния

Несколько десятилетий тому назад была распространена точка зрения, что при ударе или трении возникают области с повышенной температурой — горячие зоны («hot spots»). С существованием таких зон связывали инициирование химических реакций.²¹

Дискуссия о возможности значительного повышения температуры в устье трещины или на поверхности трения до сих пор не закончилась. Упоминания о «hot spots» можно найти и в современной литературе. Выполненные отдельными авторами расчеты локальной температуры подразумевают, что скорость выделения джоулева тепла много больше скорости теплоотвода. Однако реальная ситуация далека от столь упрощенной модели. Обычно действует несколько каналов релаксации. Один из них — релаксация нарушенной атомной структуры — заведомо медленный процесс, и поэтому превращения энергии растянуты во времени.

Судя по косвенным признакам, очаги с высокой температурой существуют лишь в экстремальных условиях. К ним относится, например, момент схлопывания кавитационных пузырьков при поглощении ультразвука в жидкостях.^{19, 27, 41} Для этого случая не только строго рассчитана кинетика поглощения и превращений энергии по различным каналам,¹⁹ но и измерены спектры излучения,⁴¹ подтверждающие существование «hot spots» с температурой до нескольких тысяч градусов.

Первые прямые спектральные измерения, раскрывающие состояние твердого материала в момент разрушения, выполнены для полиметилметакрилата. Их результаты показаны на рис. 2. В спектрах инфракрасного излучения, которые измерены через интервалы 10, 20 и 30 мкс после зарождения трещины, узкие линии на фоне пологого максимума теплового излучения соответствуют колебательно-возбужденным состояниям. Время жизни этих состояний мало, а основной химический механизм их гибели — это мономолекулярная изомеризация и распад, сопровождающийся выбросом осколков молекул; бимолекулярные реакции с участием «горячих» фрагментов разорванных молекул не наблюдались.

Первые сообщения о выбросе низкомолекулярных фрагментов при механической деструкции полимеров появились

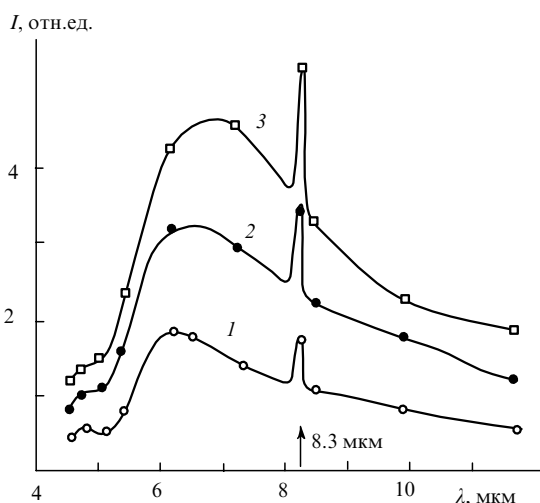
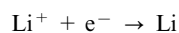
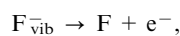


Рис. 2. Спектры теплового излучения, полученные при разрушении образца полиметилметакрилата.³⁷ Время, прошедшее от начала разрушения, мкс: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30

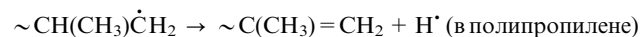
более 25 лет тому назад⁴⁶ и с тех пор распад горячих фрагментов наблюдали неоднократно (см., например, работы^{20, 47}). Сейчас динамику возникновения, миграции и распада возбуждений при разрыве линейных цепочек атомов исследуют методами молекулярной динамики⁴³ или квантовой химии.

Для химических превращений высоковозбужденных состояний (распад, перенос электрона, изомеризация и др.) необходимо, чтобы уровень энергии возбужденного состояния был близок к области пересечения потенциальных кривых, соответствующих исходному и конечному состояниям фрагмента молекулы или иона. Например, при расколе ионного кристалла LiF в газовую фазу выбрасываются атомы F. Для того чтобы анион F[−] покинул кристалл, он должен потерять электрон: нейтральный атом F в отличие от F[−] не удерживается на поверхности силами электростатического взаимодействия. Одна из гипотез, выдвинутых для объяснения эмиссии атомов F, заключается в следующем. Расчеты⁴⁸ показывают, что перенос электрона по схеме

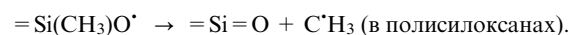


возможен, если амплитуда колебаний иона F[−], которые возбуждаются сразу после разрыва связей в устье трещины, превысит 0.75 величины параметра решетки. Удаление от поверхности на это расстояние эквивалентно разрыву связи. В ионных кристаллах энергетически более выгоден распад на нейтральные атомы, а не на ионы.

Предполагают, что таким же образом можно объяснить выброс атомов водорода при механической деструкции карбоцепных полимеров²⁰ и метана при деструкции полидиметил-силоксана.⁴⁹ По-видимому, в этих полимерах после разрыва цепи амплитуда колебаний атомов такова, что в момент сближения расстояние между ними сокращается настолько, что становятся возможны перегруппировки атомов по схемам



и



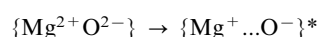
4. Электронное возбуждение и ионизация

Все последствия электронного возбуждения и ионизации обычно объединяют в группу механоэмиссионных явлений. К ним относятся люминесценция, статическая электризация, эмиссия электронов и другие эффекты, связанные как с возникновением единичных электрически заряженных центров, так и с действием электрических полей (статическая электризация). Этой проблеме посвящена обширная литература.^{9, 15, 30, 48}

Механическое возбуждение электронной подсистемы обнаружено в кристаллах с различными типами межатомных связей. Ниже приведены примеры таких процессов в металлической меди⁵⁰ и оксиде магния.^{9, 51}

В спектре механолюминесценции меди (рис. 3) линии 2.14 и 1.70–1.72 эВ соответствуют переходам электронов с поверхностных электронных состояний к дыркам в вершине *d*-полосы меди. Дырки в *d*-полосе локализованы на ядрах дислокаций, а рекомбинация электрон–дырка, сопровождающаяся испусканием квантов света, вызвана выходом дислокаций на поверхность во время пластической деформации образца.³⁰

В оксиде магния электронное возбуждение с переходом электрона через запрещенную зону можно представить как химическую реакцию переноса электрона с аниона на катион.⁹



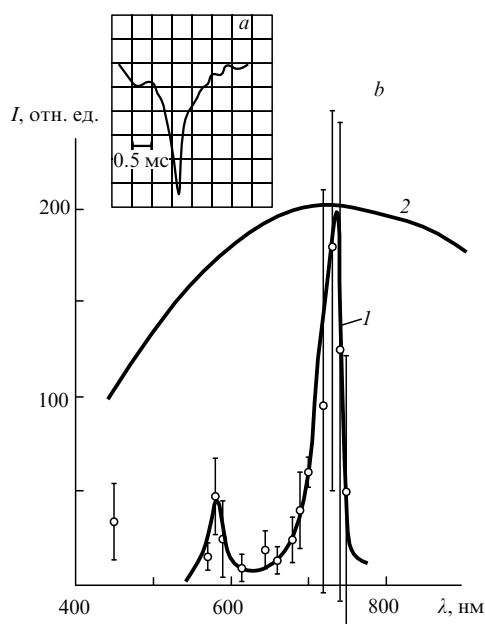


Рис. 3. Осциллограмма (а), спектры механолюминесценции (b, кривая 1) и теплового излучения (b, кривая 2) меди для $T = 4000 \text{ K}$.⁵⁰ Нагружение (удар) и измерения (с противоположных торцов цилиндрического образца) проводились в вакууме при 10^{-5} ГПа

Исходному и возбужденному состояниям соответствуют различные расстояния между ионами. В том случае, когда возбуждение вызвано поглощением квантов УФ-света, время жизни экситонов $\{\text{Mg}^+ \dots \text{O}^-\}^*$ мало, так как необходимое изменение межионного расстояния сдерживается жесткой кристаллической матрицей.

Этот же переход при трении вызван деформацией поверхности, которая увеличивает межионные расстояния до значений, соответствующих структуре $\{\text{Mg}^+ \dots \text{O}^-\}$, а перенос электрона завершает стабилизацию этого нового состояния. При комнатной температуре ($T \approx 0.1 T_{\text{пл}}$) термическая релаксация деформированной поверхности заторможена, и долгоживущие квазиэкситонные состояния $\{\text{Mg}^+ \dots \text{O}^-\}$ можно хранить и исследовать методами спектроскопии, адсорбции и ЭПР.⁵¹

С химической точки зрения структуры $\{\text{Mg}^+ \dots \text{O}^-\}$ следует воспринимать как радикальные пары, в которых ион-радикал кислорода является одной из самых активных частиц в химии. В этом случае поверхность трения отличается высокой реакционной способностью. С образованием квазиэкситонных состояний связан эффект механической активации поверхности многих оксидов.

Таким образом, электронное возбуждение может быть вызвано не только поглощением квантов излучения, но и деформацией, которая создает благоприятные для переноса электрона конфигурации атомов или ионов.

Существуют и другие механизмы возникновения электрически заряженных центров и электрических полей при разрушении, деформировании и трении кристаллов.^{15, 30, 52} Один из них связан с разделением зарядов двойного электрического слоя при нарушении контакта между твердыми поверхностями.¹⁵ При разрушении и пластической деформации происходит разделение зарядов между ядром дислокации и компенсирующей его «шубой» — противоположно заряженных точечных дефектов. Когда движущиеся дислокации выходят на поверхность, «шуба» остается в объеме кристалла. Поэтому рост трещины, как и трение поверхностей, является источником самых различных электрофизических эффектов.^{30, 52, 53}

5. Разрывы и перегруппировки межатомных связей

Механические свойства веществ достаточно полно описаны в литературе, и такие константы, как модуль и предел упругости, прочность, твердость и т.д., можно найти в справочниках. В то же время количественные данные, характеризующие устойчивость различных веществ к механическим нагрузкам, не столь обширны, и исследования кинетики и механизмов механической деструкции неизменно привлекают к себе внимание.

Действительно, разрушение невозможно без разрыва межатомных связей и поэтому оно остается по сути своей химическим актом. Поэтому в механохимии разрушение полимеров, молекулярных кристаллов, неорганических соединений и металлов рассматривается как процесс деструкции, при анализе которого необходимо учитывать природу связей и химическое строение соответствующих веществ.

Примеров химической деструкции простых и сложных веществ при разрушении и деформировании можно привести много (см., например,^{1, 3, 5, 9, 14, 16, 20, 22, 35, 43, 46–49, 54–56, 58}).

Классическим стал пример механической деструкции полимеров, в которых разрушается не только надмолекулярная структура, но и рвутся макромолекулы. Образующиеся на концах разорванной цепи свободные радикалы регистрируют и исследуют методом ЭПР. Они обнаружены при разрушении и деформировании полимеров различного строения — от полиэтилена до ДНК. Для того чтобы зарегистрировать первичные радикалы на месте разрыва, молекулы ДНК изолировали друг от друга в разбавленном растворе, раствор замораживали, и деструкцию проводили при 80 К (рис. 4).^{54, 55}

Радикалы часто инициируют цепную деструкцию и сшивание. Описана цепная деструкция трехмерных полиэфир-акрилатов,¹⁶ целлюлозы,⁵⁵ углей.²³ Полиэтилен отличается от этих полимеров тенденцией к сшиванию.

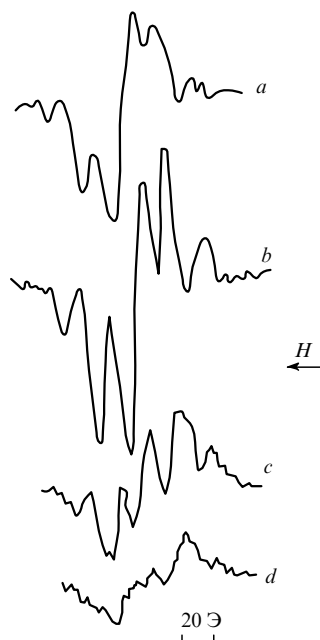


Рис. 4. Спектр ЭПР свободных радикалов, зарегистрированных на месте механического разрыва молекул ДНК, изолированных в разбавленном замороженном растворе D_2O :

a, b — разные образцы ДНК при 80 К; c, d — они же после повышения температуры до 195 и 217 К соответственно (разрыв происходит в звене дезоксирибозы)^{54, 55}

При деструкции диоксида кремния рвется плотная сетка силоксановых связей и образующиеся радикалы диспропорционируют. При этом происходит накопление двухкоординированных атомов кремния и других нерегулярных групп.^{9, 56} Химические свойства «механических» радикалов и их дальнейшие превращения в твердых телах с направленными связями и на их поверхности анализируют в рамках общей теории реакционной способности свободных радикалов. Основным отличием радикалов в твердых телах является их высокая стабильность, обусловленная закреплением на поверхности или в объеме кристаллов. Поэтому их гибель обычно вызвана участием в химических реакциях и существованием различных эстафетных механизмов миграции свободной валентности.

В металлах, где между атомами нет строго направленных связей, химически активными центрами являются низкокоординированные атомы в ядре дислокаций и других структурных дефектах. Длительная механическая обработка приводит к глубокому разупорядочению со стабилизацией нанокристаллических или аморфных структур.^{13, 24, 25, 39, 40, 42, 57, 59–67} Глубину разупорядочения часто характеризуют размерами микроструктурных блоков, разделенных межзеренными границами. Их размеры и остаточную деформацию рассчитывают по форме линий рентгеновских спектров. Слияние линий в одну широкую полосу соответствует переходу вещества в рентгеноаморфное состояние.

Деструкция ионных кристаллов^{1, 4, 11, 12, 21, 37, 38} может сопровождаться распадом сложных анионов и ионизацией вещества. Высокой чувствительностью к механическим воздействиям отличаются соли, в которых катион много меньше аниона, например, оксалат серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Он разлагается во время механической обработки при комнатной температуре более чем наполовину, что регистрируется по выделению металла и углекислого газа. Еще легче разлагаются кристаллогидраты (например, каолин), которые при механической обработке прежде всего теряют кристаллизационную воду. Наконец, соли с неустойчивыми анионами (азиды, перхлораты и др.) при ударе разлагаются со взрывом.

Таким образом, исследования деструктивных явлений в ходе процессов разрушения и деформирования показали, что за макроскопической картиной деформации, скрываются глубокие изменения химического строения вещества. Поэтому пластическую деформацию нельзя рассматривать в отрыве от химических последствий.

Так как реакционная способность твердых тел является их структурно-чувствительным свойством, то процессы разупорядочения и деструкции (активацию) используют в химии и химической технологии для ускорения процессов растворения, спекания и синтеза, разложения твердых реагентов.

6. Процессы массопереноса

Необратимые изменения формы и размеров твердого тела при пластической деформации неизбежно сопровождаются перемещениями атомов в его объеме друг относительно друга. При этом часто преобладают эстафетные механизмы миграции структурных дефектов.

а. Деформационная подвижность

Деформационную подвижность атомов (молекул, ионов) и ее масштабы демонстрирует явление взаимной растворимости различных веществ в условиях совместной механической обработки. Один из ярких примеров — растворение вольфрама в железе⁶⁵ и никеле⁶⁶ при комнатной температуре (рис. 5).

По всем признакам это самые трудные для взаимного растворения системы. Вольфрам относится к наиболее проч-

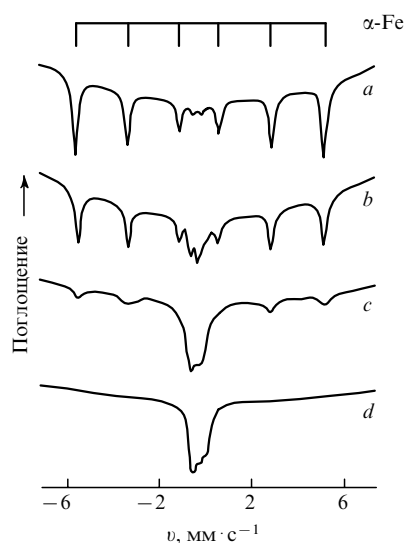


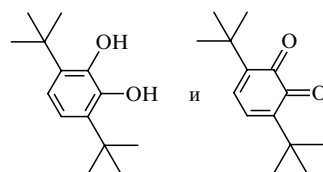
Рис. 5. γ -Резонансные спектры смеси Fe/W (1:1) после механической обработки при комнатной температуре в вибрационной мельнице.²⁹

Дозы подведенной механической энергии, $\text{кДж} \cdot \text{г}^{-1}$: а — 5, b — 10, c — 60, d — 100

ным металлам, энтальпия смешения его с железом и никелем мала: $\sim -3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в случае Ni и $\sim 0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в случае Fe. Тепловая подвижность атомов практически заморожена, так как температура механической обработки не превышает $0.2 T_{\text{пл}}$ компонентов смеси.

Начальная стадия растворения вольфрама в никеле зарегистрирована по увеличению параметра решетки Ni от 0.352 до 0.364 нм во время механической обработки смеси порошков.⁶⁶ При более продолжительной механической обработке кристаллические структуры Ni и Fe постепенно распадаются; это видно из серий γ -резонансных спектров для смеси Fe/W (рис. 5). Разрастание аморфного гало в спектрах смесей Fe/W сопровождается появлением одиночной линии в центре, отражающей образование парамагнитных соединений железа Fe_7W_6 или Fe_2W . Следовательно, атомы вольфрама внедряются в первую координационную сферу атомов Fe, и растворение не ограничивается поверхностным слоем, а охватывает весь объем вещества.

Список систем, в которых наблюдали деформационное перемешивание на атомном или молекулярном уровне можно значительно расширить. В него входят не только металлы^{17, 24, 25, 37, 39, 40, 42} и неорганические соединения,^{1, 5, 8, 12, 21, 26, 28, 53, 59, 67, 68} но и пластичные смеси органических веществ.³⁹ Интерес к молекулярному перемешиванию не пропадает и в настоящее время. Так, недавно при перемешивании порошков пространственно затрудненного фенола с хиноном обнаружено возникновение сигнала ЭПР,⁷⁰ который соответствует спектру радикальных пар, стабильных при комнатной



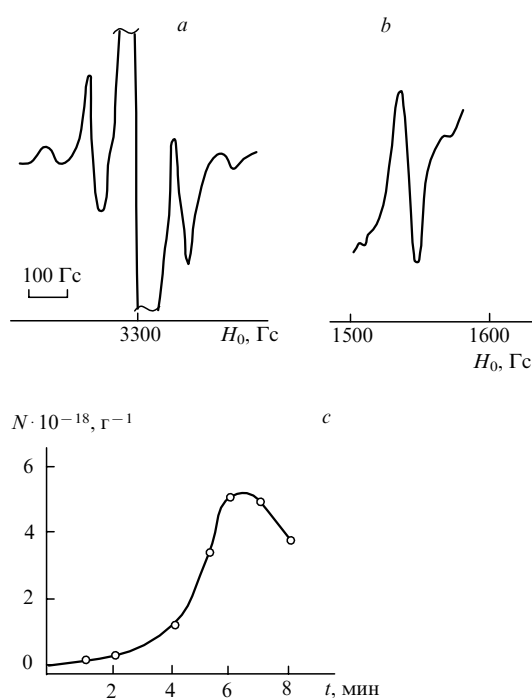


Рис. 6. Спектры ЭПР свободных радикалов (центральная линия) и радикальных пар (крайние линии), зарегистрированные при растирании смеси порошков 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинона в области 3000 (*a*) и 1500 Гс (*b*). Кинетика накопления радикальных пар (*c*)⁷⁰

температуре (рис. 6).

При перемешивании молекулы соприкасаются, и подвижный атом водорода переходит от фенола к хинону; в результате образуются два расположенных рядом друг с другом радикала — радикальная пара. Спектр ЭПР такой пары показан на рис. 6, *a*, а кинетика накопления радикалов — на рис. 6, *c*. Число пар характеризует число соприкасающихся молекул. За время механической обработки смеси порошков фенола с хиноном количество радикальных пар возросло до

$5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ (в других аналогичных системах — до $1 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$), что немного меньше 1% от общего числа молекул. При продолжении перемешивания радикальные пары начинают расходиться, что наблюдают по накоплению сигнала индивидуальных радикалов (средняя линия в спектре на рис. 6, *a*).

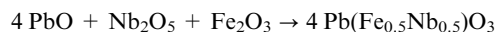
Таким образом, существование явления низкотемпературного деформационного перемешивания на атомном (или молекулярном) уровне и его высокая эффективность, как для предельно твердых, так и для мягких веществ, сегодня не вызывает сомнений.

6. Механохимический синтез

Деформационное перемешивание на молекулярном уровне открыло возможность проведения химических реакций в смесях твердых веществ при комнатной температуре, когда диффузия практически заморожена. Сейчас в литературе можно найти описание нескольких сотен таких реакций, которые осуществлены на наковальнях Бриджмена,^{8, 18} в различных мельницах,^{1, 21, 24, 25, 38} атриторах,^{71, 72} дезинтеграторах,¹² на вальцах,^{3, 28} в ударных волнах.²

Важно подчеркнуть, что существуют условия, в которых деформационное перемешивание смеси твердых реагентов завершается образованием новой кристаллической фазы продуктов реакции. Следовательно, упорядочение фазы продукта происходит в тех же условиях, что и разупорядочение кристаллической структуры исходных веществ.

Кристаллические продукты могут образовываться в реакциях между простыми и сложными органическими или неорганическими соединениями, между металлами (механическое сплавление), в смесях из двух или нескольких твердых компонентов. Для примера на рис. 7, *a* показана кинетическая кривая синтеза феррониобата свинца из смеси порошков трех оксидов.³⁶



Выход кристаллической фазы продукта регистрировали методом рентгенофазового анализа (рис. 7, *b*). Из рисунка четко видно, что образование продукта сопровождается его деструкцией. Если механическую обработку не прекратить, то содержание синтезированного продукта в смеси начинает снижаться.

Во время длительной механической обработки смеси порошков бора и углерода при комнатной температуре

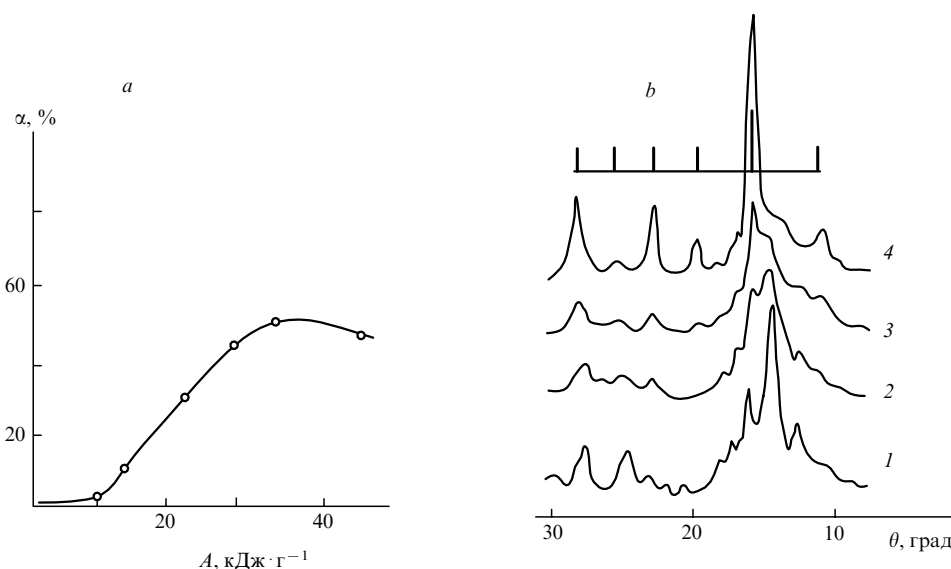


Рис. 7. Кинетика механохимического синтеза феррониобата свинца из смеси порошков оксидов железа, ниобия и свинца при комнатной температуре (*a*). Дифрактограммы смеси на различных стадиях реакции (*b*) (сверху указано положение линий продукта)³⁶

Механохимический синтез в смесях металл – неметалл (по данным⁸¹⁾)

Смесь	$T_{ад}$	$T_{пл}$	Смесь	$T_{ад}$	$T_{пл}$	Смесь	$T_{ад}$	$T_{пл}$
<i>Взрывные реакции</i>								
Zn + S	3380	693	Ti + C	3210	1941	Zr + 2S	5930	2128
Cd + S	2280	594	Ti + 2B	3190	1941	Hf + C	3900	2500
2In + 3S	2160	430	5Ti + 3Si	2390	1941	Hf + 2B	3520	2500
Sn + S	1640	505	Zr + C	3410	2128	5V + 3Si	2400	2190
Sn + 2S	1140	505	Zr + 2B	3310	2128	2Ni + Si	1590	1728
Pb + S	1620	600	Zr + 3Si	2480	2128			
<i>Реакции без взрыва</i>								
2Cu + S	1267	1357	2As + 2S	580	1087	Ta + C	2730	3287
2Ag + S	695	1234	2Sb + 2S	880	904	Ti + B	2600	1941
Ge + S	1173	1210	Nb + 2B	2350	2740	2W + C	670	3700

Примечание. Сведения о взрыве в каждой реакционной системе взяты из работ^{33, 75, 78–81, 83}, $T_{ад}$ — адиабатическая температура горения смеси; $T_{пл}$ — температура плавления металла.

было обнаружено накопление карбида бора. Сомнений в реальности нетеплового механизма синтеза карбида бора быть не может, так как температура в аппарате на 2000 К ниже температуры плавления компонентов, а теплота реакции мала. Образование нанокристаллического карбида бора было зафиксировано методом рентгенофазового анализа несмотря на то, что в элементарной ячейке B_4C более ста атомов. Таким образом, пластическая деформация вызывает не только распад кристаллов индивидуальных веществ, но и формирование новых кристаллических структур в смесях твердых реагентов.

Факт формирования кристаллической фазы продукта в многокомпонентных реакционных смесях открывает еще одну, не менее перспективную для химии, особенность превращений упругой энергии в твердых телах. В этом процессе в одних и тех же условиях тесно переплетены два на первый взгляд несовместимых процесса — распад и упорядочение кристаллических структур.

Для перемешивания компонентов на молекулярном (атомном) уровне благоприятным оказывается дестабилизирующее действие на кристаллы упругих напряжений. Образование кристаллических продуктов реакции свидетельствует о существовании тенденции к упорядочению. Чем больше равновесие реакции смещено в сторону продуктов, тем сильнее проявляется эта тенденция.

В экзотермических реакционных смесях образование продукта сопровождается выделением тепла. В таких системах, варьируя интенсивность механической обработки и скорость теплоотвода, можно создать условия, благоприятные для механического инициирования теплового взрыва. В последнем десятилетии взрывной механохимический синтез стал объектом пристального внимания исследователей.^{29, 33, 73–81}

На начальной стадии механической обработки происходит уменьшение размеров частиц порошка, смесь перемешивается, растет площадь контакта реагентов. При этом в приповерхностной зоне начинает развиваться реакция и выделяется тепло. Пока частицы велики, степень их превращения мала и температура сохраняется на низком уровне. После увеличения поверхности контакта до нескольких квадратных метров на грамм скорость реакции увеличивается настолько, что тепло не успевает отводиться и реакция переходит в режим самоускорения.

В реакционных смесях, для которых адиабатическая температура реакции равна или превышает температуру плавления одного из компонентов, а мощность дозы выше

некоторого критического уровня, режим самоускорения сменяется тепловым взрывом (см. таблицу и работу⁸¹).

* * *

Колебательное и электронное возбуждение, явления деструкции и разупорядочения кристаллов, деформационного перемешивания и синтеза составляют содержание обширной области нетепловых физико-химических и химических превращений. Эта область дополняет классическую тепловую химию и существенно расширяет ее возможности. Не менее интересны рассмотренные явления для физики твердого тела, материаловедения и других разделов естественных наук.

С химической точки зрения наиболее перспективны реакции в смесях порошков и процессы механической активации твердых реагентов. Однако накопленный в лабораториях опыт медленно осваивается в технике. Список механохимических реакций, осуществленных в малых масштабах, охватывает различные классы твердофазных реакций.

Так, реакции газ – твердое тело включают синтез нитридов, гидридов, карбониллов при взаимодействии газов (азот, водород, оксид углерода и др.) с порошками металлов и неметаллов.^{61–64, 82–85} Уже выполнены первые эксперименты по проведению псевдокаталитических реакций в условиях механохимической обработки порошка катализатора.^{83, 85}

Список реакций твердое тело – твердое тело наиболее обширен. В него входит синтез карбидов, боридов, силицидов из исходных элементов (TiC, TiB₂, B₄C и др.^{33, 74–76, 81}); восстановление оксидов металлами;⁷⁷ синтез ферритов, сверхпроводящей керамики и других оксидных материалов.^{1, 6, 12, 36} Сюда же относится механическое сплавление, т.е. приготовление сплавов, интерметаллидов и композиционных материалов на их основе (см. работы^{17, 24, 25, 28, 39, 40, 42, 59, 60, 65, 67, 68, 72, 73}). Твердофазный органический синтез^{2, 6, 18} включает получение фталазола, реакции ацилирования аминов, конденсации по Дильсу – Альдеру, полимеризацию твердых мономеров и др. Сюда же примыкают модификация лекарственных препаратов и создание композиций с контролируемым высвобождением лекарственных форм.

Здесь приведен далеко не полный перечень исследованных систем, однако и эти примеры подчеркивают широту и масштабы накопленных знаний. Сейчас в механохимии происходит переход от лабораторных исследований к технологическим разработкам. Создан и существует разнообразный парк лабораторных механохимических реакторов. В них можно активировать и синтезировать органические и неорганические вещества.^{1, 8, 71, 72, 86}

К сожалению, реакторы не всегда удачно охарактеризованы (доза, мощность дозы) для того, чтобы можно было сравнивать результаты, полученные разными авторами или давать рекомендации по масштабированию экспериментов. В этом направлении ведутся интенсивные исследования.^{71, 72, 86}

Однако выбор производственных аппаратов ограничен, как правило, оборудованием, которое создавалось для других целей — измельчения, экструзии и др. Теоретические работы, посвященные исследованиям условий синтеза в крупных механохимических реакторах с учетом динамики и энергетики конкретных процессов, можно перечислить по пальцам, т.е. линия связи лабораторный эксперимент — технологические испытания еще не отлажена.

III. Перспективы развития и ожидаемые результаты

1. Реакционная способность уругодеформированных твердых тел

Исследования роли упругих напряжений в твердофазных реакциях, по-видимому, будут развиваться в нескольких направлениях. Им можно дать следующие условные названия: 1) электронное строение и реакционная способность уругодеформированных межатомных связей; 2) упругая модель твердофазных реакций; 3) реакции в процессах структурной релаксации. Первое из этих направлений уже рассмотрено в разделе II.2. Ниже кратко раскрыто содержание остальных.

Второе направление рассматривает реакции в плотных средах, где необходимо учитывать деформацию не только собственно реакционного центра, но и его окружения. В рамках упругого приближения потенциальная энергия реакционного центра представляется как сумма энергии собственно химического взаимодействия U_{chem} и энергии

деформации U_{str} . Высота энергетического барьера реакции с участием такого реакционного центра равна разности энергий системы в переходном и исходном состояниях. Схема внизу иллюстрирует сложную структуру барьера реакции в твердой фазе

$$E = (U_{\text{chem}}^{\#} + U_{\text{str}}^{\#}) - (U_{\text{chem}}^0 + U_{\text{str}}^0).$$

Здесь верхние индексы «#» и «0» означают переходное и исходное состояния.

Компьютерные расчеты энергетического барьера в модельных реакциях не столь сложны (рис. 8), когда они выполняются методом молекулярной динамики и не затрагивают изменений электронной подсистемы, однако из-за этого результаты расчетов носят приближенный характер. На рис. 8, *a* показана модель для расчета высоты барьера при внедрении постороннего атома в блок кристалла. На этот атом, обозначенный сплошным кружком, действует сила F , которая перемещает его вниз с постоянной скоростью. При этом рассчитываются как изменение энергии атома (рис. 8, *b*, кривая 1), так и деформация его окружения (кривая 2), т.е. все составляющие структуры барьера (схемы на рис. 8, *c* и 8, *d* иллюстрируют макрокинетику деформационного перемешивания). Как показывают первые результаты таких расчетов, деформационный вклад в определенных условиях может оказаться доминирующим.^{28, 87} Расчеты структуры барьера справедливы как для тепловых, так и для механохимических реакций.

Основным отличием механохимических превращений от привычных термофлуктуационных является способ преодоления энергетического барьера, который разделяет исходное и конечное состояния в элементарном акте реакции. Как правило, подразумевается, что форма и высота энергетического барьера не зависят от того, как он преодолевается: под действием упругих напряжений или термофлуктуационным путем.

Однако систематические исследования воздействия упругих напряжений и скорости деформирования на форму потен-

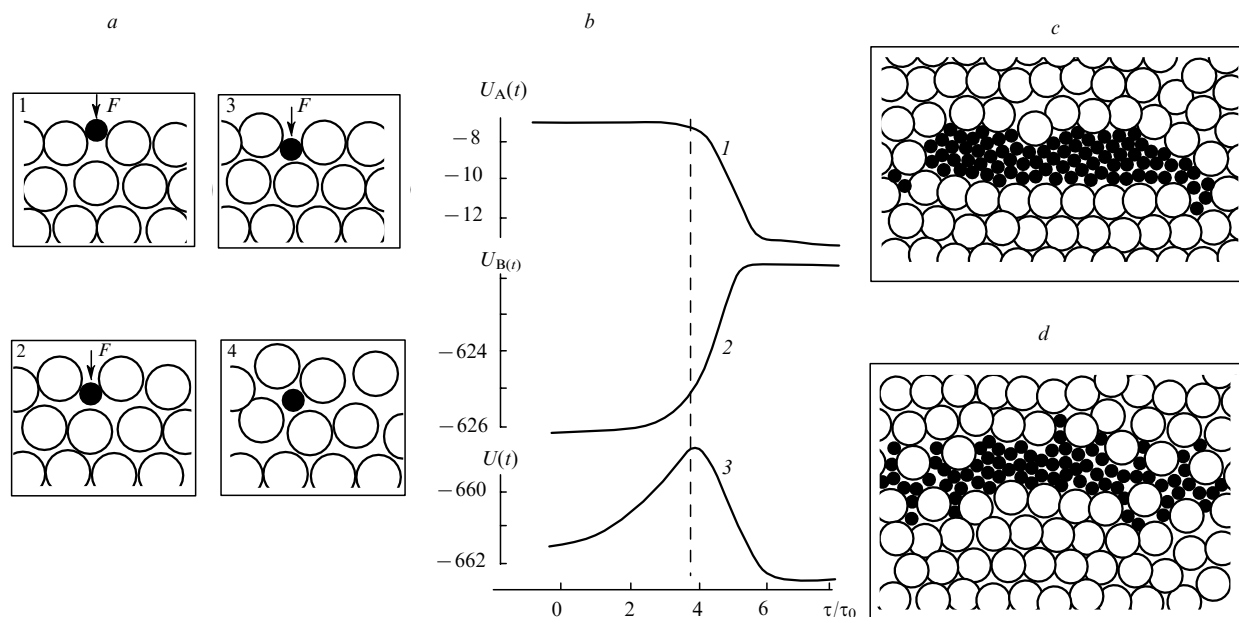


Рис. 8. Моделирование деформационного перемешивания методом молекулярной динамики. Проникновение атома сквозь поверхность: *a* — схема; *b* — расчет изменений энергии самого атома $U_A(t)$ (кривая 1), кристалла $U_B(t)$ (кривая 2) и высоты энергетического барьера $U(t)$ (кривая 3) для трехмерной модели; *c* и *d* — стадии деформационного перемешивания при одноосном сжатии трехслойной модели^{9, 10, 28, 29}

циальной поверхности и маршрут движения системы реагирующих частиц вдоль координаты реакции не проводились. Поэтому неизвестны и границы применимости этого приближения. Можно надеяться, что поиск ответов на эти вопросы начнется в ближайшие годы.

Известно, что механохимические реакции в твердых телах вызваны не только прямым действием упругих напряжений, но и процессами релаксации упругой энергии. Исследования кинетики и механизма превращений, сопровождающих структурную релаксацию, относятся к третьему направлению. Механизмам этих реакций, как и самой релаксации, в литературе уделено неоправданно мало внимания, что можно объяснить трудностями экспериментального изучения этих процессов.

Одна из первых работ⁴⁸ посвящена расчетам вероятности эмиссии атомов с поверхности раскола кристаллов галогенидов щелочных металлов. Недавно было проведено экспериментальное исследование быстропротекающей структурной релаксации с использованием методов дифракции синхротронного излучения.⁵ Можно надеяться, что полученные результаты стимулируют постановку дальнейших исследований.

В настоящее время все имеющиеся теоретические модели ограничиваются анализом релаксации одномерной цепочки атомов и вторичными реакциями, протекающими после ее разрыва.²⁰ Однако не менее важно, что энергия, освобождающаяся в элементарных актах реакции, в определенных условиях принимает форму волны сжатия (солитона), которая инициирует реакцию в соседних ячейках и т.д. Такие эстафетные самоподдерживающиеся реакции недавно научились наблюдать как в компьютерных, так и в физических экспериментах.²⁰

2. Механизмы механохимических превращений

а. Деструкция

При исследовании разупорядочения кристаллов простых и сложных веществ много внимания уделяют проблеме предела деструкции или диспергирования. Пределом называют наименьший размер кристаллического блока или другого фрагмента исходной структуры, сохраняющегося неизменным в условиях продолжительной механической обработки.

Кажущиеся ранее неизбежными представления о пределе деструкции (пределе диспергирования), основанные на результатах расчетов прочности микрокристаллов, ограничивали механическое диспергирование размерами осколков кристаллов в десятки нанометров. Однако недавно было обнаружено, что в рядах однопериодных кристаллов (гранецентрированные кубические металлы,⁵⁷ галогениды щелочных металлов⁵³) разупорядочение тем глубже, чем прочнее вещество. Этот факт возродил интерес к проблемам концентрации упругой энергии, определения предела деструкции, к изучению механизмов диспергирования.

В последнее время взгляды на природу механического диспергирования стали меняться.^{25, 89} Вместо разрушения отдельных микрокристаллов теперь анализируется деформация сложных поликристаллических структур, пронизанных межзеренными и межфазными границами. С этой точки зрения снижение размеров микрокристаллических блоков при пластическом деформировании эквивалентно увеличению плотности сетки дислокационных границ. Отсюда вытекает ряд следствий, важных для более глубокого понимания как процессов, протекающих в материале, так и механизмов химических реакций.

Так, при перемещении дислокаций, объединенных в границы и «заметающих» при своем движении объем кристалла, работа затрачивается на реорганизацию кристаллической структуры, сопровождающуюся перегруппировками ато-

мов, производством дефектов и другими процессами, благоприятными для протекания химических реакций.

Чем гуще сетка границ, тем больше «заметаемый» объем. Если за время действия напряжений границы «заметут» весь или почти весь объем вещества, то можно говорить о принципиальной возможности глобального деформационного разупорядочения кристаллов. Для перехода в такое «деформационно-прозрачное» состояние необходимо, чтобы среднее расстояние между границами L , практически равное размеру кристаллических блоков, снизилось до некоторого критического значения L_{cr} , удовлетворяющего условию:

$$L = L_{cr} \text{ при } \dot{\epsilon}_{cr} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \frac{1}{\tau},$$

где τ — продолжительность действия напряжений, $\dot{\epsilon}_{cr}$ — критическая скорость деформации, зависящая от многих факторов. Величину $\dot{\epsilon}_{cr}$ можно оценить по уравнениям теории пластичности. Можно надеяться, что в ближайшие годы появится строгая теория «деформационной прозрачности». Тогда наблюдаемый предел диспергирования можно будет связать не с неделимостью нанокристаллов, а с установлением динамического равновесия между процессами глобального разупорядочения и самопроизвольной релаксации,^{25, 89} которая вызвана стремлением вещества вернуться в естественное для него упорядоченное состояние (пластическая деформация создает необходимую для этого подвижность).

Эта зарождающаяся концепция гораздо более плодотворна для химии, так как снимает ограничения на масштабы подвижности элементов структуры твердого тела и привлекает внимание к глубине возможных химических последствий деформационных процессов в зонах движения межзеренных и межфазных границ.

Принципиальная возможность глубоких изменений химических и физических свойств веществ при деформировании не должна встречать серьезных возражений. Так, многие неорганические кристаллы состоят из частиц (ионов), устойчивых только в мощном кристаллическом поле, которое создано силами электростатического взаимодействия. Когда деформация ослабляет кристаллическое поле, то и частицы, составляющие кристалл, теряют устойчивость и изменяют свои свойства.

Так, например, в узкозонных оксидах GeO_2 и SnO_2 ослабление кристаллического поля в результате разупорядочения кристаллической структуры сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны с соответствующим изменением физических и химических свойств: окраски, проводимости, реакционной способности, в том числе каталитической активности.⁵¹

Рассмотренные примеры демонстрируют широкие возможности явления механической активации, которому посвящено несколько монографий.^{1, 6, 21, 38} В этой области исследований существует солидная экспериментальная база, и в последующие годы можно ожидать открытия если не новых явлений, то новых закономерностей, связывающих чувствительность веществ к механическим нагрузкам и изменение реакционной способности при активации с природой межатомных связей и химическим строением конкретных соединений.

б. Реакции твердое тело – твердое тело

Реакции между твердыми веществами при низкой температуре, осуществляемые без предварительного растворения, плавления или спекания реагентов, составляют один из наиболее перспективных разделов механохимии, и к нему по-прежнему привлечено внимание исследователей.

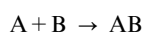
Механизмы и кинетика процессов в смесях твердых реагентов, где одновременно действуют упругие напряжения и химические силы, а деформация и реакция тесно пере-

плетены друг с другом, не рассматриваются ни в механике, ни в химической кинетике. Здесь нет готовых решений из других областей физики и химии твердого тела.

Кинетическое описание твердофазных реакций осложняется тем, что дисперсность, фазовый состав, дефектная структура и механические свойства реакционной смеси непрерывно изменяются во время ее механической обработки.

Разработка теории твердофазных реакций еще не завершена. Необходимо, чтобы она позволяла описать механизм и кинетику твердофазных реакций таким образом, чтобы использовать в механохимии богатый арсенал знаний классической тепловой химии. Задача эта не столь проста, как это может показаться на первый взгляд. Анализ результатов исследований последних лет подсказывает следующую логику развития теории.

Взаимное проникновение атомов начинается на поверхности контакта компонентов, поэтому работа образования межфазной поверхности является одним из важных факторов на начальной стадии реакции. Здесь наряду с упругими напряжениями действуют и химические силы; именно они в значительной мере определяют интенсивность перемешивания.^{1, 28, 87, 88} Конкретную роль химического сродства при деформационном смещении раскрывают результаты компьютерных опытов.²⁸ Опыт показывает, что чем больше энергия смещения в системе



и чем обширнее зоны контакта, тем полнее и глубже перемешивание.

Внедрению атома А в кристалл В противостоит определенный энергетический барьер. При низкой температуре этот барьер преодолевается под действием упругих напряжений. Барьер тем ниже, чем больше выигрыш энергии при взаимодействии атомов А и В. Поэтому при одном и том же уровне упругих напряжений вероятность преодоления барьера увеличивается с ростом энергии смещения.

Во время механической обработки в реакционной смеси накапливается избыточная энергия. Существует несколько носителей этой энергии: это остаточные упругие напряжения, межфазные поверхности и межзеренные границы, аморфные области, области пересыщенных твердых растворов и другие метастабильные структуры. Накопление энергии не может быть безграничным, на какой-то стадии накопленная энергия сбрасывается и структура реакционной смеси упорядочивается. В смесях твердых реагентов равновесным состоянием, в которое перейдет система при релаксации, может оказаться кристаллическая фаза продуктов реакции.^{87, 88} Чем глубже перемешивание и выше уровень запасенной энергии, тем больше вероятность формирования фазы продукта при релаксации.

Можно ожидать, что двухстадийная схема твердофазных реакций — деформационное перемешивание — релаксация — в ближайшие годы будет по-прежнему привлекать к себе внимание исследователей. Необходимо выбрать ключевые параметры, характеризующие динамику деформационного перемешивания и критическое состояние реакционной смеси, рассмотреть условия, в которых перемешивание сменяется релаксацией, раскрыть конкретные механизмы релаксации для веществ с различными типами межатомных связей.^{25, 87, 88}

В реальных пластичных материалах помимо деформационного перемешивания необходимо учитывать еще и диффузионные процессы, которые могут облегчать структурную релаксацию. Действительно, густая сетка межфазных и межзеренных границ даже в отсутствие деформации может играть роль каналов ускоренной диффузии. Кроме того, снижение размеров микрокристаллических блоков до 10^{-9} – 10^{-8} м эквивалентно сокращению диффузионных путей (X) и продолжительности проникания (t) на много порядков величины ($t = X^2/D$). Поэтому в реакционных

смесях, где коэффициент диффузии (D) близок к 10^{-20} м² с⁻¹, нанокристаллические частицы становятся диффузионно-прозрачными.

Параллельно с теорией деформационного перемешивания будет развиваться теория квазивзрывных и взрывных механохимических реакций в экзотермических системах, где освобождающейся в процессах релаксации энергии достаточно для самоускорения реакции. Кроме того, по-видимому, значительно расширится круг исследуемых реакционных систем.

Интенсивное развитие механохимического синтеза неорганических веществ, интерметаллидов и сплавов связано с успешным использованием их в материаловедении (сверхпроводящая керамика, жаростойкие и сверхпрочные материалы, аморфные сплавы, нанокристаллические материалы и др.). При создании таких материалов важно не только синтезировать вещество с определенным химическим строением, но и направленно сформировать его структуру. Методы механохимии позволяют сделать это.

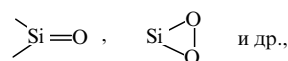
Сейчас преимущества механохимических методов — экологическая чистота (отсутствие растворителей или печей отжига), простота, возможность химической и структурной модификации продуктов — сравнительно медленно реализуются в органической химии. Однако уже появились первые признаки скорого преодоления такого консерватизма: разработана механохимия лекарственных веществ, механохимия углей и др. С годами усилия равномерно распределяются между механохимическим синтезом органических и неорганических веществ. Будет продолжен поиск оптимальных для механохимии путей синтеза, не связанных со схемами, принятыми в тепловой химии.

в. Реакции газ – твердое вещество

Свежая поверхность, которая раскрывается при разрушении твердого тела или формируется при трении, как будто предназначена для участия в химических реакциях. Атомы такой поверхности координационно ненасыщены, и проблема состоит лишь в том, чтобы подобрать им партнеров по реакции. В противном случае активная поверхность прекратит свое существование в процессах перестройки, окисления или гидратации.

Для объяснения механизмов химических реакций, протекающих с участием свежесформированной поверхности, необходимы знания о валентном состоянии атомов на этой поверхности, их реакционной способности и скоростях структурной перестройки (релаксации). Эти исследования уже сложились в самостоятельное направление (механическая хемосорбция или трибосорбция^{9, 21, 51, 56, 85}).

До сих пор большинство исследований проводится для свежесформированной поверхности диоксида кремния.^{9, 56} На ней обнаружены атомы кремния и кислорода с разорванными связями ($\equiv \text{Si}^\cdot$, $=\text{Si}^\cdot$, $\equiv \text{SiO}^\cdot$) в основном и электронно-возбужденном состоянии, новые атомные группы деформированные силоксановые связи и другие центры.



Описана электронная структура и строение этих фрагментов, измерены константы скорости и направления реакций основных центров с газами. Изучены также природа и свойства активной поверхности ионных оксидов, графита, кремния, отдельных металлов.

В последнее время стало ясно, что спектр неравновесных, активных в химии состояний значительно шире, чем это казалось ранее. Освобождающейся при реакции с газами энергии достаточно для возбуждения электронной подсистемы кристаллов с выбросом осколков сложных анионов, эмиссией электронов (в том числе с энергией до десятков

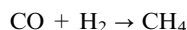
килоэлектронвольт¹⁵⁾, а также с испусканием нейтронов при разрушении дейтерийсодержащих кристаллов.⁵³ Теория механоэмиссионных явлений продолжает разрабатываться (см., например,³⁰⁾, и экспериментальные и теоретические исследования в этой интересной области будут продолжаться еще не одно десятилетие.

Хемосорбция газов на свежесформированной поверхности широко используется в качестве своеобразного инструмента для определения степени нарушения кристаллической структуры. Хемосорбция является первой стадией взаимодействия твердых тел с газами; однако реакции твердое тело – газ не всегда ограничиваются мономолекулярным заполнением поверхности. Ниже приведены три примера более глубокого развития этих реакций.

Так, на активной поверхности никеля в присутствии СО образуются легколетучие карбонильные комплексы, а с поверхности металла в газовую фазу десорбируется пентакарбонил никеля. Обновление поверхности продолжается до тех пор, пока весь металл не превратится в Ni(CO)₅ (см.²¹⁾).

Молекулы газа, такие как N₂, NH₃, O₂, СО и другие, при хемосорбции диссоциируют на атомы, в результате чего на активной поверхности стабилизируются прочные поверхностные соединения.⁹ При пластической деформации и трении все новые и новые атомы из объема твердых частиц выносятся на поверхность, где они взаимодействуют с газом. Многократное обновление поверхности в атмосфере газа приводит в конце концов к образованию фазы продукта реакции твердое тело – газ (соответствующего нитрида, оксида или другого соединения).⁸²

Еще один тип реакций обнаружен в системах Zr – (H₂ + СО) и Zr – (H₂ + С).^{83, 85} Так, механическая обработка порошка Zr способствует ускорению растворения в нем водорода. Растворенный в металле водород гидрирует или молекулы СО, которые хемосорбируются на поверхности, или графит, добавленный к порошку гидрида. Реакцию



во время механической обработки порошка металла в атмосфере (СО + H₂) можно рассматривать как прообраз будущих механокаталитических процессов.

Не вызывает сомнений, что в ближайшие годы примеры реакций твердое тело – газ и твердое тело – жидкость будут множиться, а первые гипотезы об их механизмах будут уточняться или опровергаться. На основе изучения этих реакций будут найдены условия, обеспечивающие высокую эффективность низкотемпературных механохимических реакций твердых тел с внешней средой. Эти реакции могут быть использованы не только для химического синтеза, но и в катализе, при модификации свойств твердых поверхностей — их упрочнении, повышении коррозионной стойкости и др.

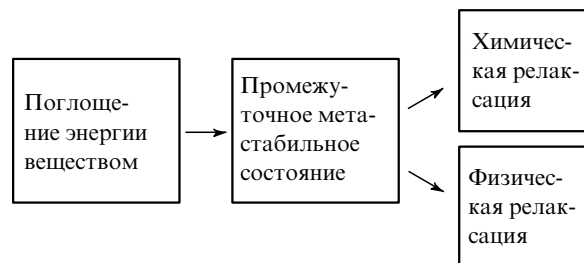
Следует отметить, что явления механической хемосорбции, катализа, синтеза являются частью более общей проблемы взаимодействия деформируемого твердого тела с внешней средой. Здесь механохимия будет все теснее переплетаться с физико-химической механикой и коллоидной химией.³⁴ Эти науки изучают воздействие среды на процессы механической обработки твердых тел — их разрушение (диспергирование), трение и пластическое деформирование (эффект Ребиндера). Поэтому все проявления химической активности, отражающие развитие деформации и фиксирующие диссипацию упругой энергии одинаково интересны и для механохимии и для различных проявлений эффекта Ребиндера (упрочнение или облегчение разрушения и др.).

3. Кинетические модели механохимических реакций

Одной из основных проблем теории нетепловых химических реакций является выяснение взаимосвязи между затратами энергии и реакционной способностью реагентов. Сегодня состояние исследований не позволяет составить полный

баланс превращений энергии, а количественное описание всех каналов релаксации в механохимических превращениях вряд ли скоро станет доступным.

Более реальным представляется путь поисков кинетического описания нетепловых реакций. Среди возможных более привлекательной остается схема, сходная с той, которая была представлена в самом начале



обзора. Соответствующее этой схеме кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{\delta \Delta \varphi}{\delta t} = I - \frac{\Delta \varphi}{\tau_{\text{chem}}} - \frac{\Delta \varphi}{\tau_{\text{phys}}},$$

где $\Delta \varphi$ — избыточная энергия промежуточных состояний (ее можно представить как $\Delta \varphi = N \varphi g$, где N — концентрация носителей избыточной энергии, φ и g — их энергия и выход); I — поток подводимой энергии; τ_{chem} — характерное время химической релаксации; τ_{phys} — характерное время физической релаксации. Под химической релаксацией подразумевается использование части избыточной энергии в химических или физико-химических превращениях, а физическая релаксация включает в себя остальные каналы диссипации энергии.

В стационарных условиях скорость химической реакции W_{chem} равна

$$W_{\text{chem}} = Ig \frac{\tau_{\text{phys}}}{\tau_{\text{phys}} + \tau_{\text{chem}}},$$

а ее энергетический выход G_{chem}

$$G_{\text{chem}} = \frac{W_{\text{chem}}}{I}.$$

Как видно, преимущество этой схемы состоит в том, что она дает возможность связать друг с другом условия механической обработки, скорость химической реакции и ее энергетический выход G (в моль · МДж⁻¹). Естественно, что в каждом конкретном случае эта схема будет углубляться и расширяться. Но отмеченное выше преимущество будет при этом сохраняться.

Энергетический выход G является одной из основных количественных характеристик механохимических превращений.⁹ Величину его можно рассчитать или предсказать, если известен механизм или физическая модель процесса. Так, например, если в элементарном акте нетепловой реакции высота энергетического барьера равна E , то максимальный энергетический выход G_{max} будет равен $G_{\text{max}} = 1/E_{\text{a}}$. Для экспериментального определения выхода достаточно измерить количество продуктов и затраты работы.

Как правило, в реакциях деструкции энергетический выход мал и находится в пределах от 10^{-4} до 10^{-1} моль · МДж⁻¹. Численное значение выхода характеризует чувствительность данного соединения к механическим воздействиям. Производство дефектов (за редкими исключениями) относится к энергоемким процессам. Исключение составляют системы, в которых развивается цепная деструкция или возможны другие механизмы самоускорения.

Деформационное перемешивание и синтез обычно характеризуются сравнительно высокими значениями выхода — до $1-10 \text{ моль} \cdot \text{МДж}^{-1}$. Даже в предельно трудном случае перемешивания вольфрама с железом (см. рис. 5) выход составляет $0.1 \text{ моль} \cdot \text{МДж}^{-1}$. Естественно, что выход зависит от условий механической обработки — скорости деформирования и частоты воздействий, температуры, природы окружающей среды и других факторов.

Измерения и расчеты энергетических выходов открывают возможность использования в механохимии банков данных о кинетических и термодинамических характеристиках тепловых химических реакций. Например, в соотношение $G_{\text{ма-х}} = 1/E_a$ входит энергия активации реакции. Корреляции между величинами G и термодинамическими параметрами в рядах однотипных реакций наблюдали не один раз.¹ Можно надеяться, что систематические измерения, расчеты и анализ значений энергетических выходов приведут к созданию количественной картины механохимических превращений, которая будет обладать предсказательной силой.

* * *

При суммировании результатов многочисленных работ в области механохимии можно выделить несколько направлений фундаментальных исследований, с которыми связано развитие и дальнейший прогресс в этой интересной и перспективной области знаний.

Прежде всего к ним относятся

— раскрытие молекулярных механизмов деформации простых и сложных веществ, а также их смесей с выяснением природы промежуточных неравновесных состояний;

— кинетическое описание процессов механической деформации, миграции атомов и молекулярного перемешивания, химических реакций с формированием новых кристаллических или аморфных структур в условиях деформирования и диссипации энергии;

— изучение взаимосвязи между тепловыми и нетепловыми реакциями, в которых энергетический барьер преодолевается либо по термофлуктуационному механизму, либо под действием упругих напряжений.

Все вместе эти направления складываются в проблему систематического описания законов химических превращений в условиях совместного действия механических и химических сил.

Литература

1. Е.Г.Аввакумов. *Механические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск, 1986
2. Г.А.Ададуров, В.И.Гольдандский, П.А.Ямпольский. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **18**, 80 (1973)
3. Н.К.Барамбойм. *Механохимия высокомолекулярных соединений*. Химия, Москва, 1978
4. В.В.Болдырев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2228 (1990)
5. V.V.Boldyrev, N.Z.Lyachov, Yu.T.Pavlyukchin, E.V.Boldyreva, E.Yu.Ivanov, E.G.Avvakumov. *Sov. Sci. Rev., B*, **14**, Part 3, 105 (1989)
6. В.В.Болдырев. *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ*. Наука, Новосибирск, 1983
7. В.А.Берштейн. *Механоидролитические процессы в напряженных твердых телах*. Наука, Ленинград, 1987
8. P.Bridgman. *Phys. Rev.*, **48**, 825 (1935)
9. P.Yu.Butyagin. *Sov. Sci. Rev., B*, **14**, Part 1, 1 (1989)
10. П.Ю.Бутягин. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. СО АН СССР*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С.32
11. М.В.Власова, Н.Г.Каказей. *Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах*. Наукова Думка, Киев, 1979
12. I.A.Chint. In *Desintegrator. V.1*. Valgus, Tallin, 1979. P.3
13. Э.М.Гутман. *Механохимия и защита металлов от коррозии*. Металлургиздат, Москва, 1981
14. A.Casale, R.S.Porter. *Polymer Stress Reactions. V.1, V.2*. Academic Press, New York; London, 1978—1979
15. Б.В.Дерягин, Н.Ф.Кротова, В.П.Смилга. *Адгезия твердых тел*. Наука, Москва, 1973
16. А.М.Дубинская. *Sov. Sci. Rev., B*, **14**, Part 3, 37 (1989)
17. А.Е.Ермаков. *Физика металлов и металловедение*, 11 (1991)
18. А.А.Жаров. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **18**, 73 (1973)
19. H.G.Flinn. In *Physical Acoustics Principles and Methods. V.1, Part B*. (Ed. W.R.Mason). Academic Press, New York, 1964. P.7
20. Л.С.Зархин, С.В.Шеберстов, Н.В.Панфилович, Л.И.Маневич. *Успехи химии*, **58**, 644 (1989)
21. G.Heinike. *Tribochemistry*. Acadmie-Verlag, Berlin, 1987
22. H.H.Kaush. *Polymer Fracture*. Springer-Verlag, Berlin; New York, 1978
23. Т.М.Кчренкова. *Sov. Sci. Rev., B*, **14**, Part 3, 1 (1989)
24. С.С.Коч. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 123 (1989)
25. С.С.Коч. *Nanostruct. Mater.*, **2**, 109 (1993)
26. *Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. СО АН СССР*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991
27. Э.А.Маргулис. *Звукохимические реакции и сонолюминесценция*. Наука, Москва, 1986
28. *Mechanical Alloying*. (Ed. P.H.Shingu). *Mater. Sci. Forum*, **88—90** (1992)
29. *Механохимический синтез*. (Под ред. П.Ю.Бутягина). Изд-во ДВУ, Владивосток, 1990
30. М.И.Молотский. *Sov. Sci. Rev., B*, **13**, Part 3, 1 (1989)
31. A.Popov, N.Rapoport, G.Zaikov. *Oxidation of Stressed Polymers*. Gordon and Breach, New York; London; Tokio, 1991
32. А.А.Попов, Г.Е.Заиков. In *Polymer Yearbook. V.10*. (Ed. R.A.Pethrick). Harwood Acad. Publ., London. P.257
33. А.Попович, В.Василенко. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. СО АН СССР*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 168
34. П.А.Ребиндер, Е.Д.Шукин. *Успехи физ. наук*, **108**, 3 (1972)
35. В.Р.Регель, А.И.Слущер, Э.Е.Томашевский. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. Наука, Москва, 1974
36. А.Н.Стрелецкий, А.Б.Борунова, Н.П.Козина, В.И.Лапшин, П.Ф.Релушко. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. СО АН СССР*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991, С.66
37. *First Intern. Conf. on Mechanochemistry: Proc.* (Ed. К.Ткаčova). INCOME, Košice-Slovakia, 1993
38. К.Ткаčova. *Mechanical Activation of Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 1989
39. *Second Intern. Conf. on Mechanical Alloying for Structural Applications: Proc.* (Eds J.J.Barbadillo, F.H.Froes, R.Schwarz). ASM International, Materials Park, Ohio, 1993
40. R.B.Shwarz. In *Synthesis and Consolidation of Amorphous Metallic Powders. Rapidly Solidified Alloys*. (Ed. H.Lieberman). Marcel Dekker, New York, 1993. P.157
41. K.S.Suslik. *Science*, **247**, 1439 (1990)
42. A.W.Weber, H.Bakker. *Physica*, **153**, 95 (1988)
43. L.S.Zarkhin, L.I.Manevich, N.S.Enikolopyan. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **26**, 431 (1989)
44. Б.Е.Крысюк, Е.В.Полианчик. *Хим. физика*, **12**, 253 (1993)
45. А.И.Губанов. *Механика полимеров*, (5), 771 (1978)
46. В.А.Радциг, В.С.Пудов, П.Ю.Бутягин. *Высокомолекулярные соединения*, **9B**, 414 (1967)
47. В.В.Болдырев. *Кинетика и катализ*, **13**, 1411 (1972)
48. L.M.Belyaev, Yu.N.Martyshev, Yu.Ya.Yushin. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, **33**, 307 (1973)
49. А.М.Дубинская, А.Н.Стрелецкий. *Высокомолекулярные соединения*, **24A**, 1924 (1982)
50. К.Б.Абрамова. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ФТИ им.Иоффе, С.-Петербург, 1991
51. А.А.Бобышев. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1983
52. R.B.Whitworth. *Adv. Phys.*, **24**, 233 (1975)
53. В.А.Кузнецов, А.Г.Липсон, Д.М.Саков. *Журн. физ. химии*, **67**, 782 (1993); А.Г.Липсон, В.А.Кузнецов, Б.В.Дерягин. *Докл. АН СССР*, **318**, 636 (1991)

54. Г.В.Абагян, П.Ю.Бутягин. *Биофизика*, **10**, 763 (1965)
55. Г.В.Абагян, П.Ю.Бутягин. *Высокомолекулярные соединения*, **26A**, 1311 (1984)
56. В.А.Радциг. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (5), 60 (1987)
57. J.Eckert, J.C.Holzer, C.E.Krill, W.L.Jonson. In *Mechanical Alloying*. (Ed. P.H.Shingu). *Mater. Sci. Forum*, **88—90**, 505 (1992)
58. P.Butyagin, V.Radzig. *Plaste Kautsch.*, **19**, 81 (1972)
59. В.В.Неверов, В.Н.Буров. *Физика металлов и металловедение*, **46**, 978 (1989)
60. S.Surinach, M.D.Barro, J.Segura, Clavaguera-Mora. *Mater. Sci. Eng. A*, **134**, 1378 (1991)
61. K.Susuki, M.Sherif El-Eskandarany, K.Aoki. In *Mechanical Alloying*. (Ed. P.H.Shingu). *Mater. Sci. Forum*, **88—90**, 81; 325; 339; 801 (1992)
62. K.Susuki, M.Sherif El-Eskandarany, K.Aoki. *J. Non-Cryst. Solids*, **150**, 472 (1992)
63. K.Susuki, M.Sherif El-Eskandarany, K.Aoki. *Metal. Trans.*, **23A**, 2133 (1992)
64. K.Susuki, M.Sherif El-Eskandarany, K.Aoki. *J. Appl. Phys.*, **72**, 2665 (1992)
65. П.Ф.Релушко, И.В.Берестецкая, П.Ю.Бутягин, Л.И.Трусов, В.И.Новиков, В.В.Москвин. *Журн. физ. химии*, **64**, 2858 (1990)
66. A.O.Aning, Z.Wang, T.H.Courtney. *Acta Metal. Mater.*, **41**, 165 (1993)
67. Е.Ю.Иванов. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. СО АН СССР*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 190
68. V.I.Fadeeva, A.V.Leonov. In *Mechanical Alloying*. (Ed. P.H.Shingu). *Mater. Sci. Forum*, **88—90**, 481 (1992)
69. Д.С.Типикин. Дис. канд. физ.-мат. наук. МФТИ, Москва, 1993
70. D.S.Tipikin, Ja.S.Lebedev, O.G.Poluectov, J.Schmidt. *Chem. Phys. Lett.*, **215**, 199 (1993)
71. R.W.Rydin, D.Maurice, T.H.Courtney. *Metal. Trans.*, **24A**, 175 (1993)
72. P.A.Vityas, A.A.Kolesnikov, A.A.Stephanovich, V.F.Nostrin. In *Mechanical Alloying*. (Ed. P.H.Shingu). *Mater. Sci. Forum*, **88—90**, 619 (1992)
73. M.Atzmon. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 487 (1990)
74. A.A.Popovich, V.P.Reva, V.Vasilenko, O.A.Belous. In *Mechanical Alloying*. (Ed. P.H.Shingu). *Mater. Sci. Forum*, **88—90**, 737 (1992)
75. V.Rusanov, Chr.Chakurov. *J. Solid State Chem.*, **79**, 181 (1989)
76. G.B.Schaffer, P.G.McCormick. *Metal. Trans.*, **21A**, 2789 (1990)
77. Chr.G.Tschakarov. ThD. Burgas, Bulgaria, 1983
78. Chr.G.Tschakarov, G.G.Gospodinov, Z.Bontschev. *J. Solid State Chem.*, **41**, 244 (1982)
79. Chr.Tschakarov, V.Rusanov, G.Gospodinov. *J. Solid State Chem.*, **59**, 265 (1985)
80. Chr.Chakurov, V.Rusanov, J.Koichev. *J. Solid State Chem.*, **71**, 522 (1987)
81. К.Б.Шелимов, П.Ю.Бутягин. *Докл. АН СССР*, **316**, 1439 (1991)
82. A.Calka, J.I.Nikolov, B.V.Ninham. In *Second Intern. Conf. on Mechanical Alloying for Structural Applications: Proc.* (Eds J.J.Barbadillo, F.H.Froes, R.Schwarz). ASM International, Materials Park, Ohio, 1993. P.189
83. П.Ю.Бутягин, А.Н.Стрелецкий, О.С.Морозова, И.В.Берестецкая, А.Б.Борунова. *Докл. АН*, **336**, 771 (1994)
84. M.Senna, K.Okamoto. *Solid State Ion.*, **32/33**, 453 (1989)
85. G.Cocco, G.Mulas, M.Pintore, G.Piliu, L.Schiffini. In *Second Intern. Conf. on Mechanical Alloying for Structural Applications: Proc.* (Eds J.J.Barbadillo, F.H.Froes, R.Schwarz). ASM International, Materials Park, Ohio, 1993
86. M.Magini. In *Mechanical Alloying*. (Ed. P.H.Shingu). *Mater. Sci. Forum*, **88—90**, 121 (1992)
87. П.Ю.Бутягин. *Докл. АН*, **319**, 384 (1991)
88. П.Ю.Бутягин. *Докл. АН*, **331**, 311 (1993)
89. A.R.Yavari, P.J.Desre. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2571 (1990)

PROSPECTS AND PROBLEMS OF ADVANCE IN MECHANOCHEMISTRY

P.Yu.Butyagin

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117334 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156*

Results of the investigation of nonthermal chemical reactions due to the deformation and fracture of solids are summarised. Special attention is given to the analysis of relaxation of elastic energy in solids, nature and properties of intermediate metastable chemically active states and molecular mixing at low temperatures. Possible directions of basic investigations are discussed in conclusion.

Bibliography — 89 references.

Received 23rd August 1994