

Механохимия и механическая активация твердых веществ

В.В.Болдырев

Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук

630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, факс (383)332–1550

Проанализировано влияние гидростатического давления и давления, сопровождающегося сдвигом, на физико-химические свойства твердых веществ. В качестве примеров механохимических реакций и механической активации рассмотрены различные типы химических превращений, начиная от полиморфных переходов и заканчивая твердофазными реакциями. Обсуждены перспективы использования механохимии при решении прикладных задач. Библиография — 299 ссылок.

Оглавление

I. Введение	203
II. Исследования влияния давления на вещество	204
III. Влияние давления со сдвигом на физико-химические свойства твердых веществ и химические реакции с их участием	205
IV. Механическая активация и механохимические реакции в мельницах	206
V. Использование механохимии и механической активации при решении прикладных задач	211

I. Введение

Термин «механохимия» введен В.Оствальдом в «Учебнике общей химии»,[†] в котором он, в частности, рассматривал различные виды стимулирования химических процессов. Данный термин относится к химическим реакциям с реагентами во всех агрегатных состояниях, однако чаще всего его используют при исследовании твердофазных процессов, реакций, инициируемых механическим воздействием, процессов с участием реагентов, подвергнутых предварительной механохимической обработке.

Истории возникновения и развития механохимических исследований посвящены обзоры^{1,2}. Одним из пионеров механохимии принято считать³ американского химика М.Керри-Ли, который на примере разложения галогенидов серебра впервые установил специфику и отличие механохимических процессов от термических.^{4,5} Не меньше оснований считать пионером механохимии и М.Фарадея, наблюдавшего ускорение дегидратации при механическом воздействии на кристаллогидраты.

В России, по-видимому, одной из первых в рассматриваемой области была работа Ф.М.Флавицкого,⁶ наблюдавшего протекание твердофазных реакций при механической обработке порошков. Позднее эти работы были продолжены в Ленинградском государственном университете как развитие метода качественного анализа руд и минералов,⁷ а затем в

Томском государственном университете.^{8–10} В 1940-е годы в нашей стране проводили исследования природы чувствительности взрывчатых веществ к удару.^{11,12} Примерно в это же время в народном хозяйстве существенно возросла роль полимеров, и у специалистов в области высокомолекулярных соединений появился интерес к механохимии.^{13–16}

Можно выделить четыре главных центра, в которых проводили исследования по механохимии.^{2,17}

1. Институты физической химии и химической физики Академии наук в Москве, сотрудниками которых были выполнены важные теоретические исследования природы и механизма механохимических процессов в различных системах.^{14, 16, 18–20}

2. Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, где под руководством С.Н.Журкова были проведены исследования механизмов химических реакций, происходящих при механическом воздействии на полимеры.^{21,22} В последнее время в Санкт-Петербурге появились работы по термодинамике механохимических процессов, выполненные А.И.Русановым.^{23, 24}

3. Сибирская школа по механохимии неорганических веществ. Первые работы были выполнены в середине 1950-х годов в Томском университете,^{8–10} а затем «центр» исследований переместился в Сибирское отделение Академии наук, где в Институтах химической кинетики и горения, геологии и геофизики, физико-химических основ переработки минерального сырья, неорганической химии были развернуты работы как в области теории механохимических процессов в неорганических системах, так и по использованию механохимии для решения прикладных задач, связанных с переработкой минерального сырья, неорганическим синтезом, материаловедением, катализом и т.д.^{25–37}

4. Научно-производственное объединение «Дезинтегратор» и Таллинский политехнический институт в Эстонии, в

В.В.Болдырев. Академик, главный научный сотрудник ИХТТМ СО РАН. E-mail: boldyrev@solid.nsk.su

Область научных интересов: механизмы и кинетика гетерогенных реакций, механохимия и механическая активация, топохимия, управление реакционной способностью твердых тел, химия материалов, «сухие» технологические процессы, прикладные проблемы химии твердого тела.

Дата поступления 28 марта 2005 г.

[†] W.Ostwald. *Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Bd. 2. Stöchiometrie.* Engelmann, Leipzig, 1891.

которых под руководством И.А.Хинта проводили работы, связанные главным образом с использованием в народном хозяйстве сконструированных эстонскими учеными стержневых мельниц-дезинтеграторов.^{38–40}

Кроме того, исследования в области механохимии проводили в научных и научно-технических центрах в Киеве,⁴¹ Иваново,^{42,43} Свердловске,⁴⁴ Уфе,⁴⁵ Минске⁴⁶ и других городах.

В настоящее время интерес к механохимии не ослабевает; наоборот, круг ученых, вовлеченных в исследования по механохимии и механической активации, расширяется, а число публикаций в этих областях стремительно увеличивается.^{47,48} Новые механохимические центры появились во Франции, Италии, Германии, США, Китае, Южной Корее, Японии, Индии, Канаде.

II. Исследования влияния давления на вещество

Механическое воздействие на твердое вещество обычно представляет собой комбинацию давления и сдвига. Поэтому важно выяснить роль каждого из этих компонентов в изменении физико-химических свойств веществ, подверженных механическому воздействию. В связи с этим появилась необходимость исследования влияния гидростатического давления, т.е. давления при равномерном нагружении по всем направлениям. Начало развитию этой области положили работы Г.Таммана⁴⁹ и П.В.Бриджмена,⁵⁰ выполненные еще в первой половине XX в., но не потерявшие своего значения и в настоящее время. Данная область исследований занимает одну из ключевых позиций в современной химии твердого тела.

Влияние давления на реакции в твердых телах изучено в гораздо меньшей степени, чем влияние температуры. Главной причиной этого, по-видимому, являются трудности, связанные с техникой эксперимента, и сложность наблюдения за протеканием процесса, происходящего при высоких давлениях. Можно выделить следующие основные направления, по которым высокое давление оказывает влияние на протекание химических реакций в твердой фазе.⁵¹

Влияние на межгранулярные взаимодействия в смеси твердых веществ, вступающих в твердофазную реакцию. Важно, как показано В.Коматсу,⁵² учитывать число и площадь контактов, поскольку именно они, а не соотношение площадей поверхностей реагирующих частиц, определяют скорость твердофазной реакции по крайней мере в начале процесса.

В работе⁵³ это показано на примере синтеза феррита никеля и алюминатов цинка и магния из оксидов под давлением от атмосферного до 60 кбар. Наблюдаемое сильное ускорение этих реакций объяснено увеличением площади контакта реагирующих частиц и, тем самым, улучшением условий для диффузии вдоль межфазовых поверхностей. Эффект влияния давления характеризуется оптимальным значением, равным 40 кбар. Дальнейшее повышение давления приводит к замедлению реакции, поскольку решающим фактором становится диффузия через вакансии в объеме частиц, которая под давлением тормозится. В некоторых случаях изменение скорости реакции и степени превращения под действием внешнего давления можно рассматривать как признак участия в процессе промежуточной газовой фазы.⁵⁴

Другим результатом действия давления являются изменения внутри частиц твердых веществ.⁵⁵ Эти изменения подразделяются на изменения реальной структуры, прежде всего концентрации различного рода дефектов, изменения межатомных расстояний, углов связей и изменения, происходящие в атомах или ионах. Изменения концентрации точечных дефектов под действием давления определяются в основном

тем, расширяется кристаллическая решетка при образовании дефекта или сжимается. Отсюда следует, что с увеличением давления, при прочих равных условиях, концентрация ионных вакансий должна уменьшаться, а межузельных ионов увеличиваться. Этим обусловлен разный характер влияния давления на процессы диффузии в твердом теле, в том числе на твердофазные химические реакции, в которых диффузия через слой твердофазного продукта является лимитирующей стадией.

Под воздействием давления меняются свойства, связанные с изменением межатомных расстояний и углов между связями.⁵⁶ В результате происходит уменьшение ширины запрещенной зоны и диэлектрик начинает проявлять свойства полупроводника и даже металла. Тем самым эффект, который в начале прошлого века предсказывали К.Т.Херцфельд⁵⁷ и Н.Ф.Мотт,⁵⁸ был подтвержден экспериментально.

В работе⁵⁵ предложено разделить все превращения, происходящие в твердых телах при воздействии на них гидростатического давления, на четыре группы. К первой группе относятся превращения, при которых происходит перестройка атомов, молекул или ионов в кристалле, не сопровождающиеся какими-то существенными изменениями в электронной подсистеме. Примером таких превращений может служить трансформация гранцентрированной решетки щелочных галогенидов в простую кубическую при механическом нагружении. Ко второй группе относятся такие же переходы, но сопровождающиеся изменениями в электронной подсистеме. Вследствие этого изменяются электрические или магнитные свойства вещества, например как при переходе ферромагнитной формы α -железа в парамагнитную γ -форму. Третья группа включает структурные и объемные превращения, характеризующиеся точкой перехода и связанные с изменением типа электронной структуры. К этой группе могут быть отнесены: гибридизация связи $\sigma \rightarrow d$ при сжатии кристаллов рубидия и калия, переход от f- к d-характеру связи при сжатии кристаллов церия и других редкоземельных металлов. Наконец, к четвертой группе относятся превращения веществ, при которых характер связи изменяется непрерывно, например как при сжатии ацетилацетоната железа (переход $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), некоторых комплексных соединений с донорно-акцепторной связью и молекулярных кристаллов.

К настоящему времени такую классификацию нельзя считать полной, охватывающей весь накопленный экспериментальный материал. Тем не менее ее можно взять за основу при рассмотрении влияния гидростатического давления на твердые тела. По-видимому, существенные дополнения могут быть внесены при рассмотрении влияния гидростатического давления на молекулярные кристаллы и анализе изменений, происходящих как внутри самой молекулы, так и межмолекулярных взаимодействий внутри кристалла, реализуемых обычно за счет водородных и ван-дер-ваальсовых связей.⁵⁹

Круг исследований, посвященных влиянию давления на физико-химические свойства твердых веществ, расширяется. Причем в последнее время четко прослеживается тенденция к усилению подобного рода исследований именно молекулярных кристаллов.^{60–79} Вероятно, это связано с большими возможностями, которые открывает данное направление для изучения механизмов межмолекулярных взаимодействий в биологических объектах, а также для изучения молекулярных кристаллов, используемых в качестве функциональных материалов, и их модифицирования (например, переход органического ферромагнетика в антиферромагнетик).

Описаны результаты экспериментальных исследований поведения молекулярных и ионно-молекулярных кристаллов под действием гидростатического давления. Так, установлено, что при гидростатическом сжатии кристалла дейтери-

рованной щавелевой кислоты две водородные связи в структуре сжимаются, а третья растягивается.⁵⁹ Детальному исследованию структурных изменений в кристаллах с водородными связями посвящены работы^{60–64}. Показано, что сжимаемость водородных связей под действием гидростатического давления зависит от вида самой связи, ее окружения, типа упаковки молекул в кристалле.

Сжимаемость водородных связей в молекулярных кристаллах подробно исследована в работах^{65–71}. Так, установлено, что в $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\text{Cl}_2$ две водородные связи $\text{NH}\cdots\text{O}$ сжимаются неодинаково: более длинная связь сжимается сильнее. В результате нитро-лиганд поворачивается, это приводит к изменению длины связей между атомом кобальта и лигандами. Связи $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ «ведут себя» в структуре различно: связи *cis*- NH_3Cl монотонно сжимаются при повышении давления, одна из двух типов водородных связей в *trans*-положении растягивается.^{76, 77}

При действии гидростатического давления на кристаллы моноклинной модификации парацетамола сжатие водородных связей сопровождается изменением конформации молекулы — уменьшается угол между плоскостями ацетамидогруппы и бензольного кольца. Сжатие же слоев орторомбической модификации парацетамола происходит изотропно. Полученные данные позволили объяснить механизм перехода моноклинной модификации в орторомбическую.^{65–68, 78, 79} Отклики различных полиморфных форм глицина под действием давления неодинаковы. В то время как до 4 ГПа в α -модификации никаких фазовых переходов не происходит и изменение параметров решетки при увеличении давления сходно с тем, которое имеет место при понижении температуры,^{65, 66, 69–72} β -модификация претерпевает фазовое превращение уже при 0.76 ГПа,⁷⁹ а γ -форма под давлением в интервале 2.7–2.8 ГПа переходит в новую, до сих пор не известную модификацию, названную авторами δ -модификацией глицина.^{74, 75}

Важной является область исследования влияния давления на биохимические объекты. Например, в таких исследованиях получена ценная информация о карбонил-карбонильных взаимодействиях, помогающая понять природу β -складок и α -спиралей в белках,⁸⁰ изучены структурные изменения в нуклеиновых кислотах.⁸¹ Особое место занимают исследования влияния давления на проницаемость клеточных мембран. Давление может влиять как на структуру самой мембраны, так и на конформации образующих ее молекул.⁸²

Изменение межмолекулярного расстояния и взаимной ориентации молекул при повышении давления может приводить не только к межмолекулярным, но и к внутримолекулярным изменениям. Это было известно уже Бриджмену, наблюдавшему полимеризацию бензола при повышении давления до 23–30 ГПа.⁵⁰ Установлено также,⁶¹ что сокращения длин связей $\text{OH}\cdots\text{O}$, соединяющих молекулы в цепи, слои и спирали в структурах циклогексан-1,3-диона и димедона, существенно различаются. Более полный обзор изменений, происходящих в молекулярных кристаллах под действием гидростатического давления, приведен в работе⁸².

Влияние гидростатического давления на процессы с участием неорганических систем исследуется достаточно широко. В качестве примера мы рассмотрим только системы, в которых наблюдаются изменения химических свойств и происходят химические превращения, индуцируемые под действием высоких давлений.

Исследовано^{83, 84} образование тройных интерметаллических соединений в псевдобинарных системах $\text{Hf}_2\text{Fe}-\text{Hf}_2\text{Cu}$, $\text{Hf}_2\text{Ni}-\text{Hf}_2\text{Mn}$, $\text{Hf}_2\text{Ni}-\text{Hf}_2\text{Cu}$ и их взаимодействие с водородом. В этих работах предложена модель размещения внедренных атомов водорода в пустотах интерметаллической матрицы и выдвинуто предположение о зависимости

валентного состояния атома водорода от его концентрации в интерметаллической матрице.

Установлен интересный факт инверсии электронных уровней с различной симметрией, которая может происходить не только под действием внешнего давления, но и в ходе самой реакции, как это имеет место, например, при внедрении щелочных металлов в решетку углерода,⁸³ в случае образования интерметаллидов, одним из компонентов которых является щелочной металл.

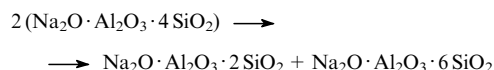
Авторами работ^{85–88} проведены измерения под давлением 4 ГПа спектров комбинационного рассеяния и ИК-спектров натролита. Полученные результаты были сопоставлены с данными теоретического расчета структуры. Обнаружено различное поведение натролита при сжатии в водной среде, способной проникать в его пустоты (появляются фазовые переходы при 0.75 и 1.25 ГПа), и в глицерине, который в пустоты входить не может (сжатие в этой среде не сопровождается фазовыми переходами).

Таким образом, из сказанного выше видно, что исследования поведения твердых веществ под давлением не только необходимы для понимания механизмов механохимических процессов, но и весьма перспективны как один из мощных методов изучения структурных и межмолекулярных взаимодействий.

III. Влияние давления со сдвигом на физико-химические свойства твердых веществ и химические реакции с их участием

Наряду с исследованиями влияния гидростатического давления проводят эксперименты, в которых кроме действия давления на вещество обеспечиваются условия для сдвиговой деформации. Такие работы, насколько известно автору данного обзора, были начаты Бриджменом, который сконструировал для этой цели специальную аппаратуру, позволяющую задавать необходимые значения давления и сдвига, скорость деформации и температуру образца.^{89, 90}

Модифицированные наковальни Бриджмена использованы Р.Роем с соавт.^{91–93} для изучения различных твердофазных процессов, начиная от полиморфных переходов и заканчивая реакциями разложения. Было показано, что сдвиговая компонента, не смещая равновесия между исходным веществом и продуктом реакции, оказывает сильное влияние на скорость процесса, которая может увеличиваться в сотни раз, и, соответственно, существенно увеличивается глубина превращения. Например, степень разложения жадеита на нефелин и альбит при 350°C



под действием гидростатического давления не превышает 10%, а при одновременном воздействии давления и сдвига при той же температуре этот показатель составляет 60%.

Подобное устройство было использовано для получения сплавов с аномальной концентрацией компонентов и интерметаллидов.^{94, 95} А.А.Жаровым с соавт.^{20, 96} проведена серия экспериментов, в которых продемонстрирована возможность осуществления ряда химических реакций органического синтеза в устройстве, обеспечивающем, подобно наковальням Бриджмена, одновременное нагружение и сдвиг.

Исследования по механохимическому твердофазному синтезу органических соединений в наковальнях заслуживают особого внимания. Пока механизмы этих процессов, как, впрочем, и механизмы твердофазных реакций между органическими веществами, изучены в гораздо меньшей степени, чем в неорганическом синтезе.

Позднее появились работы, посвященные изучению механохимического взаимодействия между низкомолекулярными твердыми органическими веществами. В результате этих исследований были обнаружены инициируемые действием давления и сдвига реакции полимеризации различных классов органических соединений, раскрытия бензольного и пиридиновых колец, а также резкое ускорение полимеризации по сравнению с аналогичными реакциями в жидкой фазе.

Показано,⁹⁷ что механически инициируемое твердофазное взаимодействие двух веществ, одно из которых является донором электронов, а другое — акцептором, приводит к образованию свободных радикалов.

IV. Механическая активация и механохимические реакции в мельницах

Проведение механической активации в мельницах — наиболее распространенная операция в механохимии. По-видимому, это обусловлено, во-первых, относительной простотой проведения эксперимента и, во-вторых, тем интересом, который проявляют к механохимии технологи, поскольку мельница — один из наиболее распространенных аппаратов для осуществления механического воздействия на вещество. Вместе с тем и механика, и физика процессов, происходящих в таких аппаратах, до сих пор остаются предметом многочисленных исследований.^{98–116} Большая часть этих исследований посвящена в основном оптимизации стадии измельчения с целью получения максимальной поверхности твердого вещества при минимальных затратах энергии. Работ, посвященных использованию мельниц для проведения механической активации, опубликовано гораздо меньше.

В основу этих работ положены два основных принципа: во-первых, импульсный характер процесса (чередование процессов возникновения поля напряжения и его релаксации^{29, 98–100}); во-вторых, локальный характер механического воздействия на вещество (при механической обработке поле напряжений возникает не во всем объеме твердой частицы, а только на ее контакте с другой частицей или рабочим телом).^{101–103} Обычно основной целью таких исследований является определение размеров области, в которой возникает поле напряжений в ходе механического воздействия, а также времени и формы существования этого поля (например, в виде скачка давления).^{104, 105} Затем определяют каналы релаксации поля напряжений (подъем температуры, образование различных метастабильных форм, новой поверхности и т.д.), а также связанные с этим последствия.¹⁰⁶ Не претендуя здесь на полный обзор таких работ, укажем лишь на появившиеся в последнее время за рубежом публикации Маурица и Куртнея,^{106–108} Гаффе с соавт.,¹⁰⁹ Ткачевой с соавт.,¹¹⁰ Делогу с соавт.,¹¹¹ и исследования Уракаева с соавт., выполненные в России.^{112–116}

Работы в этой области еще далеки от завершения и, по-видимому, должны быть усилены в связи с перспективами технологического использования механохимических процессов. Для иллюстрации сошлемся на результаты расчетов изменения температуры на контактах, проведенных различными авторами для систем, сходных по составу и близких по характеру изменений, обусловленных механическим воздействием. Значения температуры, рассчитанные разными авторами, колеблются в пределах от 38 до 600–700°C.¹⁰⁹

1. Механическая активация монофазных систем

Если вещество, подвергаемое механической обработке, однофазное, то релаксация поля напряжений может происходить по разным каналам и сопровождаться разными процессами: выделением тепла, образованием новой поверхности, появ-

лением дефектов в кристаллах и метастабильных полиморфных форм, аморфизацией твердого вещества и химическими превращениями.

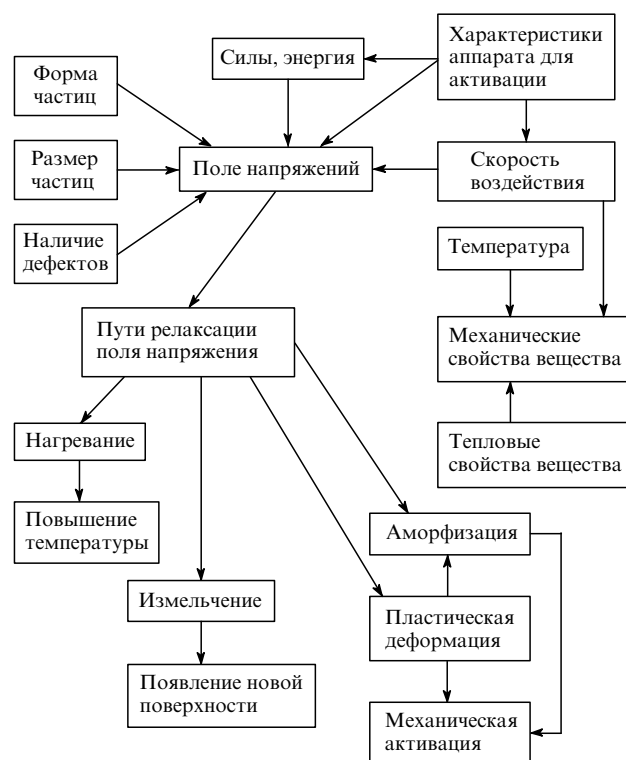
Доля каждого канала зависит от условий механического нагружения (подведенной энергии, скорости нагружения), физических свойств твердого вещества, температуры обработки и т.д. Иногда канал релаксации может изменяться по ходу процесса. Так, увеличение скорости развития магистральной трещины при разрушении кристаллов солей кислородных кислот сопровождается сменой механизма их разложения в носке трещины — термическое разложение меняется на механохимическое.^{117, 118} Изменение размеров частиц, подвергаемых механической обработке, сопровождается переходом от измельчения к процессу пластической деформации.^{119, 120}

Факторы, влияющие на формирование поля напряжений, и основные пути релаксации отражены на схеме 1.¹²¹ Левая часть схемы относится к процессам измельчения, которые достаточно хорошо освещены в литературе и поэтому здесь рассматриваться не будут. Процессы, помещенные в правой части схемы, обычно относят к механической активации.

Измельчение проводят с целью получения максимальной поверхности порошка при минимальных затратах энергии, а активацию — с целью накопления энергии в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, которые позволяют снизить энергию активации его последующего химического превращения или улучшить стерические условия для протекания процесса.

Различают два случая механической активации: в первом время механического воздействия и формирования поля напряжений и его релаксации больше времени химической реакции (такие процессы принято называть механохимическими); во втором, наоборот, время механического воздействия и формирования поля напряжений меньше времени химической реакции, или вообще эти процессы разделены во времени. В последнем случае речь идет о механической активации.

Схема 1



Формы запасаения энергии при механической активации могут быть разными. Обычно они сводятся к образованию в активируемых кристаллах дефектов.^{121, 122} Термодинамика запасаения энергии при механическом нагружении рассмотрена в работах^{23, 24}. Часто результатом механической обработки является пластическая деформация и связанное с ней образование линейных дефектов — дислокаций, ионных и атомных вакансий, межузельных ионов. Компьютерному моделированию таких процессов посвящена статья¹²³. Кроме того, углы между связями могут изменяться, а также могут появляться оборванные связи, которые в ковалентных кристаллах приводят к образованию свободных радикалов, а в молекулярных — к аморфизации.

Поскольку формирование дефектов в солях, оксидах и карбидах металлов при механическом активировании подробно изложено в обзорах и монографиях (см.^{122, 124–127}), в настоящей работе мы остановимся только на необычных, по нашему мнению, случаях механической активации. К таким случаям относится, например, активация шпинелей — сложных оксидов типа ферритов. В результате механической активации плотноупакованная кислородная подрешетка шпинели сохраняется. Основные изменения происходят в катионной подрешетке и выражаются в перераспределении двух- и трехвалентных катионов в окта- и тетраэдрических пустотах.^{101–103, 128–131} Вследствие перераспределения происходят существенные изменения физических и химических свойств шпинели. При нагревании до 500–600°C катионы занимают свои нормальные позиции, и к шпинели «возвращаются» ее обычные свойства. Аналогичные результаты получены при активировании халькогенидов.¹³²

Показано, что с помощью механической активации можно сравнительно просто модифицировать как физические (изменение температуры Нееля), так и химические (порядок выщелачивания катионов) свойства феррошпинелей.^{133–137}

После открытия в 1984 г. квазикристаллического состояния,¹³⁸ в котором вещества проявляют необычные физические и химические свойства, резко возрос интерес исследователей к поиску методов получения квазикристаллов не только путем быстрого замораживания расплава. Среди различных методов был опробован механохимический. В 1989 г. Иванову, Констанчук и Бохонову^{139–141} удалось впервые получить квазикристаллы в ходе механохимической обработки интерметаллидов $Mg_{32}(Zn, Al)_{49}$, $Mg_{32}(Cu, Al)_{49}$ со структурой Франка–Каспера.

Было установлено, что процесс формирования икосаэдрической фазы начинается уже с самого начала механической обработки. С помощью метода электронной микроскопии высокого разрешения показано, что образование и рост икосаэдрической фазы происходят вследствие формирования ротационных дефектов и что между претерпевшей и не претерпевшей превращения фазами существует топотаксиальное соответствие.¹⁴²

В работах^{143, 144} установлено, что икосаэдрическая фаза $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, полученная механохимическим методом, обладает хорошими гидрирующими свойствами. Аналогичные исследования примерно в то же время (публикация появилась немного позднее, чем работы^{140, 141}, если судить по датам поступления в редакцию) были начаты за рубежом.¹⁴⁵

В целом следует отметить, что в области механохимии и механической активации период первоначального накопления экспериментальных данных по механической активации простых металлических, оксидных и солевых систем заканчивается. По-видимому, стоит продолжать исследования в области механохимии сложных кислородсодержащих (шпинелей, кремнекислородных производных) и комплексных соединений, в которых могут реализоваться необычные (для уже изученных веществ) пути накопления энергии — за

счет изменения неравновесной концентрации линейных и точечных дефектов, формирования сдвиговых структур, а также другие пути, связанные, например, с процессами изомеризации, изменением углов между связями, ротационными дефектами.

Однако в настоящее время важнее осмыслить накопленный материал, поскольку обычная для таких работ трактовка полученных результатов: «В ходе проведения механической активации происходит накопление в кристаллах дефектов и, как следствие этого, реакционная способность увеличивается» — лишена смысла, поэтому не представляет большого интереса. Дело в том, что, просто измерив уширение линий на дебаеграммах или определив калориметрическим методом изменение энтальпии, невозможно судить о том, какие именно дефекты образовались при активации. Различные дефекты по-разному влияют на химические процессы,¹⁴⁶ поэтому необходимы дополнительные исследования последствий активации, что авторами большинства работ не сделано.

Что касается механической активации молекулярных кристаллов, то, к сожалению, исследования появления и релаксации в них поля напряжений весьма ограничены. И если механохимия полимеров изучена подробно, то сведения о том, что происходит в молекулярных кристаллах, пока нельзя считать достаточно полными.^{147–153} Известно,^{149, 150} что происходит разупорядочение структуры, которое можно наблюдать по уширению линий на рентгенограммах, в некоторых случаях происходит разрыв водородных связей, соединяющих молекулы в исходном кристалле в димеры и более сложные системы. Иногда образуются цвиттер-ионные группировки,¹⁵⁰ а если механическое воздействие приводит к разрыву прочных ковалентных связей, появляются свободные радикалы.^{97, 151–153}

2. Механическая активация многокомпонентных смесей

В последнее время наряду с исследованиями влияния механической активации на однокомпонентные системы получили развитие аналогичные исследования поликомпонентных смесей. Среди таких систем выделяют три основных класса: твердое вещество – газ, твердое вещество – жидкость, твердое вещество – твердое вещество.

а. Механическая активация систем твердое вещество – газ

Уже в ранних работах (см., например,^{126, 154}) было установлено, что механическая обработка оказывает влияние как на процессы сорбции при взаимодействии газов с различными твердыми веществами, так и на последующие химические реакции адсорбированных газов с твердым веществом.

Усиление адсорбции газов на поверхности твердых тел при механической обработке в ряде случаев сопровождается проникновением молекул газа внутрь механически искаженной решетки. Зависимость скорости сорбции от времени механической обработки для различных газов характеризуется наличием оптимального значения, обусловленного конкуренцией механически активируемых процессов сорбции и десорбции по мере заполнения активных центров молекулами газа.

Адсорбированный газ может вступать во взаимодействие с молекулами других веществ, адсорбированных поверхностью. Примером таких реакций может служить окисление водорода и оксида углерода на поверхности кварца, подвергающегося механической активации. Одним из первых реакций газ – твердое вещество как в условиях предварительной механической активации, так и в момент активации стал изучать П.Ю.Бутягин.^{14, 18, 19} Установлено,^{155–157} что металлические и оксидные катализаторы повышают свою актив-

ность в результате механической обработки, и это связывают с накоплением в катализаторе различного рода дефектов, начиная с точечных, протяженных (обычно дислокаций) и заканчивая изменением соотношения между площадью разных граней в кристалле (т.е. изменением габитуса).

Важно отметить, что в ряде случаев происходит не только изменение скорости реакции в результате активации, но и изменение механизма каталитического процесса. Это позволяет путем механической активации повышать селективность действия катализатора. Из работ последнего времени особого внимания заслуживают исследования механокатализа в условиях, когда каталитическая реакция и механическое воздействие происходят одновременно, проводимые группой Р.А.Буянова.^{34, 35} Осуществлен ряд весьма важных и интересных каталитических превращений (пиролиз бутана на оксиде магния, гидрогенолиз бутадиена на гидридах металлов). Интересные результаты получены при использовании разработанной этой же группой методики, позволяющей проводить механохимические реакции при высоких (10 МПа) давлениях водорода, кислорода и аммиака.

Адсорбированные молекулы газа могут не только вступать в химическую реакцию с твердым веществом на поверхности, но и переходить по ходу реакции в объем. Изучение влияния механической активации на реакции в системе газ–твердое тело проводили, рассматривая в основном процессы окисления, азотирования и гидрирования, а также взаимодействия с диоксидом углерода металлов и различных оксидов. В гораздо меньшей степени изучено влияние механической активации на взаимодействие газов с полимерами, и почти совсем не изучено влияние на молекулярные кристаллы.

Влияние механической активации на реакции газов с металлами, продукты которых летучи, детально исследовано на примере образования карбонила никеля.^{126, 154} Механохимическая обработка никелевой фольги позволила провести синтез карбонила при атмосферном давлении, обычно этот процесс проводят в автоклавах. В процессе активации происходит образование на поверхности никеля активных центров, на которых протекание реакции слабо зависит (или вообще не зависит) от температуры. Этим можно объяснить аномалии на температурной зависимости скорости реакции (отрицательный температурный коэффициент) и ее зависимость от давления.¹²⁶

Другой процесс такого же типа — хлорирование кремния. И предварительная механическая активация, и активация кремния в момент хлорирования приводят к существенному повышению скорости реакции и увеличению выхода продукта реакции — метилхлорсилана.^{155, 156}

Если продукт реакции механически активируемого вещества твердый, то после хемосорбции на активных центрах происходят образование и последующий рост зародышей; на поверхности появляется слой продукта.

В силу того, что активирование процесса осуществляется не термически, высказаны предположения о возможности протекания в условиях механической активации таких процессов, которые запрещены термодинамически, например окисление металлического золота диоксидом углерода.¹⁵⁷

После того как слой продукта образовался, в зависимости от соотношения молекулярных объемов продукта и исходного вещества процесс будет продолжаться в кинетическом режиме или перейдет в диффузионную область.

Механохимическое гидрирование металлов — один из наиболее распространенных процессов, где используют механическую активацию. Повышенный интерес к гидрированию механически активированных металлов, по-видимому, обусловлен перспективой их использования в технике в качестве аккумуляторов водорода. Первые исследования в этом направлении были начаты в Советском Союзе в сере-

дине 1980-х годов.^{158–161} Показано, что механическое активирование магния приводит к существенному повышению его реакционной способности — увеличивается скорость гидрирования. Увеличение степени превращения особенно сильное, если к активируемому металлу в качестве катализаторов добавить небольшие количества металлических никеля, железа, хрома.¹⁶⁰ Позднее эти работы были продолжены зарубежными исследователями,^{162–172} изучавшими влияние механической активации на скорость и степень превращения как известных поглотителей водорода (FeTi, LaNi₅, MgYNi₄), так и тех, что были исследованы в работах^{158–161}. Недавно установлено,^{143, 144} что икосаэдрические структуры, образующиеся при механохимическом активировании некоторых интерметаллидов или синтезированные механохимически, являются активными поглотителями водорода.

Более подробная информация о применении механической активации при гидрировании металлов приведена в обзоре¹⁷³.

Особенность процесса окисления кислородом и галогенами при механической активации заключается в постоянном обновлении поверхности за счет диспергирования металла и, по-видимому, механического удаления продукта (полностью или частично). При этом скорость окисления непрерывно возрастает до тех пор, пока не будет достигнут предел измельчения; затем скорость снижается.¹⁷⁴

Реакция азотирования металлов проходит через начальное образование твердого раствора азота в металле и выделение фазы нитрида после того, как твердый раствор достигнет критической концентрации. Продолжение активации приводит к некоторому нестехиометрическому накоплению азота.¹⁷⁵ Показано, что механическое азотирование титана эффективно, только если оно происходит в момент активации. Предварительное азотирование лишь незначительно ускоряет реакцию.¹⁷⁶

Азотирование нержавеющей стали происходит при механическом активировании в атмосфере аммиака эффективнее, чем в азоте. Одновременно с активацией происходит превращение γ -модификации железа в α -модификацию.¹⁷⁷

В процессе механической обработки кремния в атмосфере аммиака при 100°C образуется α -Si₃N₄; в течение 48 ч происходит полное превращение. При комнатной температуре для этого потребуется проводить механическую обработку в течение ~168 ч.¹⁷⁸

В работе¹⁷⁹ показано, что при механической активации диоксида CaMgSi₂O₆ происходит поглощение углекислого газа, который сорбируется на поверхности образца.

6. Механохимия реакции твердое вещество – жидкость

Исследования влияния механической активации на реакции твердое вещество – жидкость стимулированы развитием в основном двух отраслей промышленности, в которых используют эти процессы. В гидрометаллургии таким образом стремятся повысить эффективность и селективность выщелачивания ценных компонентов из руд и минералов.^{26, 37} В фармацевтике метод механической активации используют как средство солубилизации малорастворимых лекарственных препаратов.^{149, 152, 180}

Основной результат, который был получен в ранних работах, посвященных механической активации, — установление того факта, что изменение реакционной способности твердых веществ при механической активации происходит не столько за счет увеличения поверхности при измельчении, сколько за счет накопления в твердом теле различного рода дефектов. Наиболее важную роль в процессах растворения играют протяженные дефекты — дислокации, причем

существует корреляция между изменением плотности дислокаций и скоростью растворения.^{181, 182}

Если растворяется не одно твердое вещество, а смесь, компоненты которой образуют гальваническую пару, то путем механической активации компонентов можно изменять их электродные потенциалы, а следовательно, влиять на скорость растворения.^{183–186}

При проведении механической активации в момент растворения следует учитывать, что при определенных значениях реологии пульпы и энергии механического воздействия в системе возможно возникновение условий для гидротермальных процессов.^{29, 187}

Растворение молекулярных кристаллов и влияние механической активации на этот процесс имеют особенности. Вследствие механической активации в таких кристаллах чаще всего происходят полиморфные переходы и аморфизация. Каков механизм этих превращений — через промежуточные стадии накопления протяженных дефектов или через промежуточную стадию контактного плавления и последующую кристаллизацию, — пока не ясно.

В некоторых случаях механическая активация приводит к разрушению димеров в кристаллической решетке. При аморфизации и переходе к метастабильным модификациям молекулярных кристаллов повышается скорость их растворения, а если механизм растворения мицеллярный, то повышается растворимость.

Влияние механической активации на процессы растворения твердых веществ изучалось не только в воде, но и в других жидкостях. Например, при механическом активировании увеличиваются скорость и степень превращения в случае взаимодействия иод- и бромпропана с металлическим алюминием,^{188, 189} происходит инициирование процессов полимеризации стирола,^{190, 191} оксоалкилирования пирозина.¹⁹² Однако о механизме активирования этих процессов мы пока знаем очень мало, несмотря на их большое значение в химии.

в. Механохимия реакций твердое вещество – твердое вещество

В последнее время твердофазные процессы, инициируемые механическим воздействием, стали предметом интенсивных исследований. По-видимому, это связано с перспективами использования таких реакций в технике, особенно в области создания новых, так называемых сухих, технологических процессов, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с существующими.¹⁹³

Известно, что химическое взаимодействие между твердыми веществами происходит не по всему объему реагирующих веществ и даже не по всей их поверхности, а на контактах частиц.¹⁹⁴ Поэтому число контактов между реагирующими веществами и их площадь имеют решающее значение для начальной стадии твердофазного процесса. Из сказанного следует необходимость предварительного измельчения компонентов и смешивания их таким образом, чтобы предотвратить агрегацию частиц одного и того же компонента (при агрегации существенно снижается скорость реакции). К твердофазным механохимическим реакциям часто относят и механическое сплавление. Обычно механическое сплавление используют для получения твердых растворов и синтеза стабильных и метастабильных интерметаллидов, если традиционные способы их получения сложны и неудобны.^{195–208} Кроме того, при механохимическом синтезе полученный продукт представляет собой высокодисперсную фазу, что может быть удобно для последующих технологических операций.¹⁹⁵

В качестве примера можно привести системы Mg–Ti, Al–Nb, в которых температура кипения первого компонента ниже температуры плавления второго.

Методом механохимии можно сдвинуть границы твердых растворов замещения за пределы, устанавливаемые для равновесного состояния. Так, согласно диаграмме равновесия, предельная растворимость алюминия в никеле равна 13.5 ат. % при 1000°C, при 500°C она уменьшается в 3.5 раза и становится равной долям процента при комнатной температуре. Механохимическим методом удалось получить твердые растворы алюминия в никеле с содержанием алюминия до 28 ат. % (см.¹⁹⁸).

Твердые растворы могут быть синтезированы не только при механическом воздействии на смесь, но и в результате механической активации интерметаллидов с невысокой энтальпией образования. Таким образом были получены растворы NiV, CoV с аномальными магнитными свойствами.^{199, 200} Механохимическим методом удалось получить твердые растворы с положительной энтальпией смешения, например твердые растворы меди в железе.^{208, 209}

Основными факторами, определяющими возможность образования твердых растворов при механическом сплавлении, являются близость размеров атомов компонентов и соответствие их структур.^{197, 203–205} На примере изучения твердых растворов в системах Ni–In, Cu–Sn, Cu–In показано, что сначала, после того как в результате механической обработки произошло смешение компонентов сплава, образуются соответствующие интерметаллиды — Ni₁₀In₂₇, Ni₂In₃, Cu₆Sn₅, Cu₉In; затем происходит искажение их структуры вследствие микроискажений второго рода и формирования деформационных дефектов упаковки.^{204, 205}

Примерами исследований механохимических превращений в системах Fe–X (X = C, Si, Sn, Ge) могут служить работы Е.П.Елсукова с соавт.^{206–211} Согласно предложенной им модели, образование бинарных соединений в таких системах происходит в несколько этапов. Вначале в результате проникновения X в межблочное пространство железа формируется наноструктура с размером блоков ~10 нм, а затем появляются интерметаллиды и аморфная фаза. Вслед за этим за счет диффузии элементов X от границы в глубь зерна образуются перемешанные твердые растворы.

Последовательность превращений, происходящих при механохимическом карбидировании железа до 32°C, установленная с помощью методов рентгеновской диффузии, рассмотрена в статье.²¹¹ Показано, что при [C] < 20% продукт аморфизуется; при [C] > 20% выделяются карбиды Fe₃C и Fe₇C₃. Начальной стадией процесса является диспергирование компонентов, их перемешивание и образование наноконфигураций с размером наночастиц ~10 нм. Одновременно атомы второго компонента по границам блоков проникают в α-железо. В случае металлоидов, радиус атома которых сравним с радиусом атома железа (Si, Ge, Sn), в местах их концентрации, т.е. по границам блоков, образуются интерметаллиды (соответственно FeSi₂, FeGe₂, FeSn₂), а при дальнейшей механической обработке — твердые растворы. В случае металлоидов, у которых радиус атомов гораздо меньше, чем радиус атома железа, образованию карбида предшествует появление аморфной фазы.

Аналогичная последовательность наблюдается и при твердофазном синтезе интерметаллидов Fe–Ti,²⁰⁹ Fe–Zr,²¹⁰ Ni–Ge,²¹² Ni–Bi.²¹³

П.Ю.Бутягин²¹⁴ предложил разделить все механохимически инициируемые твердофазные превращения на две группы, в зависимости от того, какая стадия лимитирует общую скорость процесса: стадия установления контакта (например, как при синтезе ниобата свинца; в этом случае реакция происходит в поверхностном слое) либо стадия переноса в объем (как это имеет место при синтезе алюминида никеля).

Особенность твердофазного синтеза — очень высокие значения коэффициентов диффузии атомов (ионов) компо-

нентов в твердой фазе. В отличие от обычной диффузии, определяемой градиентами концентраций компонентов, этот вид диффузии получил специальное название «деформационного атомного перемешивания» или «баллистической диффузии». Относительно механизма этого процесса были высказаны различные предположения. Одни авторы считают,¹²² что это диффузия по межузельным позициям в решетке, другие полагают,²¹⁵ что каналами диффузии служат дислокации, число которых постоянно растет. Однако единого мнения о механизме деформационного атомного перемешивания пока не существует.

Иногда условия осуществления контакта оказываются такими, что протекание процесса не соответствует термодинамическим расчетам. Например, при твердофазном взаимодействии триоксида вольфрама с карбонатами щелочно-земельных металлов скорость процесса в случае карбоната бария выше, чем в случае другой соли, хотя по термодинамическим расчетам, если принять, что скорость должна быть тем выше, чем больше изменение свободной энергии в ходе процесса, все должно быть наоборот.²¹⁶ Аналогичная ситуация возникает и при взаимодействии персульфата калия с метил- и фенилзамещенными имидазолами.²¹⁷ Результаты компьютерного моделирования^{218, 219} и прямых экспериментов²²⁰ показали, что механическое активирование может существенно ускорять диффузионные процессы в твердой фазе. Так, в обычных условиях коэффициент диффузии хрома в железо равен $10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, при 1400–1600 К он становится равным $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При механической активации он достигает $10^{-5} - 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

В работе²²¹ показано, что значительное ускорение твердофазного синтеза сложных оксидов из простых при механической активации связано не только с образованием в них дефектов, которые могут отжигаться еще до начала реакции. Наиболее значимым результатом является подгонка распределения частиц смеси по размерам (для обеспечения максимально плотной упаковки и препятствия агрегированию частиц) разработанным авторами методом.

Еще одно из направлений в области твердофазного неорганического синтеза составляют работы по механохимическому синтезу в многокомпонентных системах.²⁰⁰

Вопрос о возможности участия флюидной (жидкой или газовой) фазы на промежуточных стадиях процесса в последнее время приобрел особое значение. Процесс, который мы считаем твердофазным, на самом деле может представлять собой некоторую комбинацию реакций твердое вещество + газ или твердое вещество + жидкость. Поэтому при поиске путей управления такими процессами необходим иной подход, чем в случае истинных твердофазных реакций.²²²

Наличие в твердофазной системе воды до или после реакции представляет особый интерес. Е.Г.Аввакумов, Е.Г.Девяткина и Н.В.Косова^{223, 224} предложили использовать для неорганического синтеза метод, названный ими методом мягкого механохимического синтеза. Он заключается в том, что для получения из простых оксидов сложного в качестве исходных компонентов берут гидроксиды, один из которых характеризуется кислотными свойствами, а другой — основными. Скорость реакции нейтрализации при механической обработке выше, чем скорость взаимодействия негидратированных оксидов.

Исследования в этом же направлении позднее стали проводить М.Сенна с соавт.²²⁵ Полученные результаты обобщены в монографии²²⁶. Авторами упомянутых работ показано, что при механической активации происходит превращение мостиковых связей в кислотном компоненте (например, $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$) в мостиковую связь между основным и кислотным компонентами ($\text{Ca}-\text{Ti}$ в реакции между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{TiO}_2 \cdot 0.82 \text{ H}_2\text{O}$).

Выделившаяся в процессе нейтрализации вода может быть дополнительным источником ускорения реакции. В системе возможно создание условий для протекания гидро-термальных процессов. Предположение о протекании таких процессов при механической активации смесей оксидов, содержащих воду, высказывалось в ранних работах по механохимическому синтезу (см., например,²²⁷). Однако полное его обоснование дано позже — в работах^{29, 228, 229}. Возможность гидротермального синтеза в механохимических активаторах подтверждена экспериментальными данными.^{230, 231}

Тепло, выделяющееся в системе при химической реакции, а также за счет релаксации поля напряжений при механической обработке, может быть причиной перехода из режима механохимического синтеза в режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.^{232–234} Это явление кроме познавательного интереса имеет и определенное практическое значение. Во-первых, при механическом активировании появляется возможность проводить самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системах, для которых в обычных условиях адиабатическая температура недостаточна для поддержания горения. Во-вторых, при указанной смене режима можно добиться устранения таких нежелательных последствий воздействия горения на продукт, как спекание и окисление.^{235, 236}

Группа исследователей под руководством П.Г.МакКормика показала, что, разбавив систему, в которой из двух исходных твердых веществ получаются два твердых продукта, одним из продуктов, можно получить второй целевой продукт в виде наночастиц. Так, если при проведении реакции между хлоридом кадмия и сульфидом натрия в систему добавить хлорид натрия, то можно получить сульфид кадмия в виде частиц размером порядка нескольких нанометров.²³⁷ Оптические свойства таких частиц — квантовых точек — существенно отличаются от свойств обычных кристаллов сульфида кадмия.²³⁸ Аналогичные синтезы проведены с целью получения наночастиц металлов,²³⁹ простых и сложных оксидов,^{240–245} нитридов²⁴⁶ и солей.^{247, 248}

В работе²⁴⁹ описан механохимический способ получения наночастиц сульфидов кадмия, свинца и цинка при взаимодействии ацетатов этих металлов с сульфидом натрия.

В исследовании²⁵⁰ показано, что при механохимическом синтезе силицида молибдена из элементов можно получить частицы размером $\sim 90 \text{ нм}$, а при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе образуются более крупные частицы (вследствие спекания в волне горения). Авторам статьи²⁵¹ при осуществлении механохимического взаимодействия между частицами бора и аммиака удалось получить нитрид бора в виде нанотрубок.

Одна из новых и важных областей — исследование механохимических твердофазных реакций молекулярных кристаллов. Актуальность развития данного направления связана не только с такими традиционными областями применения молекулярных кристаллов, как, например, фармацевтика, но и с открывшимися недавно возможностями применения этих кристаллов в молекулярной электронике, молекулярных магнетиках и других функциональных материалах.

В рассматриваемой области исследований важное значение имеют реакции органического синтеза с помощью механохимических методов. Работы в этом направлении проводили еще в 1950-е годы.²⁵² Позднее А.А.Жаров с соавт.^{20, 96} и Н.С.Ениколопов¹⁶ показали возможность проведения ряда операций органического синтеза в аппаратах типа наковален Бриджмена и экструдерах.^{253, 254} Использовать в качестве активаторов измельчительные аппараты, особенно высокоэнергонапряженные типа вибрационных планетарных мельниц и аттриторов, начали позднее. Было показано, что, применяя такую технику, можно осуществить многие органические реакции (галогенирование, этерификацию, ацетили-

рование и др.^{255–258}). При этом оказалось,²⁵⁵ что механохимический способ синтеза не только проще и быстрее, но в ряде случаев и более селективный.

Число работ, посвященных применению механохимического метода в синтезе различных органических веществ, постоянно растет. В качестве примеров можно привести твердофазные синтезы трис(4-имино-2-пентанонато)хрома при механическом воздействии на смесь хлорида хрома(III) и 4-имино-2-пентаноната натрия,²⁵⁹ оксазолидинов при небольшом механическом воздействии на смесь β-аминоспиртов и альдегидов, оснований Шиффа из смеси кристаллических альдегидов и аминов.^{260, 261} Обычно окисление органических соединений тетраацетатами свинца и триацетатом марганца проводят в жидкой фазе. Авторам исследования²⁶² удалось показать, что этот процесс можно осуществлять механохимически, активируя смесь реагентов в вибрационной мельнице.

При твердофазном взаимодействии натриевых цеолитов с фосфатом алюминия, инициируемом за счет механического воздействия, атомы фосфора входят в алюмокремниевую решетку цеолита. В результате изменения параметров решетки могут быть получены молекулярные сита с повышенной термической стабильностью.^{263, 264} Аналогично взаимодействие каолинита с галогенидами щелочных металлов и органическими веществами приводит к интеркалированию последних в межслоевое пространство.^{265–268} Механохимический метод можно использовать для проведения других реакций. Так, авторами статьи²⁶⁹ данный метод применен для твердофазного синтеза комплексных соединений диметилглиоксима и солей никеля и меди. В работе²⁷⁰ приведен обзор исследований авторов по использованию твердофазного механохимического синтеза для получения соединений бора — диборана, аддуктов бора с органическими азотсодержащими соединениями, боразина, тетрагидроборатов переходных металлов.

Выше отмечено, что механизм твердофазных реакций молекулярных кристаллов изучен в меньшей степени, чем механизм твердофазных реакций ионных кристаллов. В некоторых случаях вообще неизвестно, является ли реакция молекулярных кристаллов действительно твердофазной или на промежуточных стадиях имеют место такие процессы, как контактное плавление и сублимация одного из компонентов. И если в случае высокомолекулярных соединений (например, целлюлозы) может протекать твердофазное взаимодействие, то в случае кристаллов низкомолекулярных веществ весьма вероятно участие флюидной фазы на промежуточных стадиях.

Подводя итог сказанному, можно отметить, что в результате исследований, проведенных как в нашей стране, так и за рубежом, накоплен большой экспериментальный материал. Однако механизмы процессов, которые происходят в механохимических реакторах, пока полностью не установлены. Частично это обусловлено сложностью изучаемых процессов, но главная причина заключается в том, что изучение этих механизмов часто и не ставится как цель: исследователи ограничиваются получением материала с заданными свойствами или желаемыми характеристиками химического процесса. Однако чтобы управлять этими процессами, нужно знать их механизмы.

V. Использование механохимии и механической активации при решении прикладных задач

Вначале предполагали, что областью возможного использования механохимии станут такие крупномасштабные производства, как гидрометаллургия,^{1, 26, 37, 271} строительная индустрия и производство минеральных удобрений.^{39, 40, 272–274}

Однако несмотря на интересные результаты, полученные в лабораториях, использовать в этих отраслях промышленности процессы механохимии и механической активации трудно в силу отсутствия энергонапряженных аппаратов с необходимой производительностью. Существующее оборудование (чаще всего это мельницы) не обладает достаточной энергонапряженностью и не пригодно для механической активации.

Были предприняты попытки организовать опытно-промышленную проверку возможности применения механохимии в этих отраслях. Примерами могут служить использование механохимических процессов при гидрометаллургическом переделе халькопирита с получением меди и элементарной серы в качестве конечных продуктов на фабрике в Виттенберге, в установке для бескислотного получения удобрений из природных фосфатов на Хубсугульском месторождении в Монголии, при производстве силикальцита в Эстонии. Однако ожидаемого эффекта от этих процессов в данных производствах не получено.

Более перспективными для использования механохимии оказались производства с меньшим объемом, нацеленные на получение более дорогих и дефицитных продуктов. В цветной металлургии механическое активирование стали успешно использовать для вскрытия вольфрам- и золотосодержащего сырья.

Механохимический метод оказался весьма перспективным для получения катализаторов,^{34, 42} функциональной керамики,^{275, 276} материалов различного назначения,^{277–283} аккумуляторов водорода,¹⁷³ лигатур для металлургии. Механохимический метод успешно используют в фармацевтической промышленности для получения лекарственных препаратов и для оценки возможной потери стабильности лекарственных препаратов при операциях измельчения, смешения и таблетирования, получении лекарственных форм из субстанций.^{149–152, 284–286}

Механическую активацию используют при получении пигментов и косметических средств.²⁸⁷ С применением этого метода открываются новые возможности в препаративной химии, в неорганическом и органическом синтезе.^{259–264}

Механическую активацию применяют в качестве метода переработки отходов органического синтеза — поливинилхлорида, а также бром- и хлорароматических соединений.^{288–292} В работе²⁸⁸ показано, что при механическом воздействии превращения гексахлорбензола, 1,4-дихлорбензола, октахлорнафталина и *o*-нитрохлорбензола в присутствии щелочных агентов — оксида и гидрида кальция — протекают с образованием фенолов и нафтолов, которые можно утилизировать. Установлено, что в зависимости от интенсивности воздействия продукты дехлорирования могут быть разными. Так, при дехлорировании *o*-нитрохлорбензола в мягких условиях механической обработки основным продуктом является *o*-нитрофенол, в жестких условиях — 2-нитро-3-хлорфенол.

Механическую обработку глинистых минералов можно использовать для извлечения фенола из водных растворов^{266, 267} и очистки воды от радионуклидов.^{293, 294} Особенности этих попыток использовать механохимию заключается не только в том, что они направлены на интенсификацию малотоннажных и дорогостоящих производств, но и в том, что стремление применить достижения механохимии в большей степени, чем раньше, базируется на результатах фундаментальных исследований.^{295–299}

По-видимому, именно в этих направлениях и следует ожидать внедрения механохимии в промышленное производство. Однако не следует думать, что этот путь будет гладким и безоблачным, и причин тому несколько.

Достоинством и в то же время недостатком метода является его кажущаяся простота. Как следствие, если группа

экспериментаторов имела в распоряжении хотя бы обычные ступки, то она уже считалась подготовленной к проведению механохимических исследований, а если это не ступка, а мельница, то это уже было признаком механохимического профиля работы данной группы.

В результате, несмотря на множество работ, посвященных использованию механохимии в технике (мы уже отмечали, что в последнее десятилетие количество публикаций и патентов в этой области растет очень быстро), число успешных попыток незначительно. Это неудивительно, если учесть, что во многих работах основным экспериментальным методом был метод проб и ошибок. Суть его проста: взять вещество или смесь веществ, подвергнуть эту смесь механической обработке и затем посмотреть, что произошло. Удивительно, что при таком стиле исследования удалось получить положительные результаты.

До сих пор для проведения механической активации используют мельницы — аппараты, для этого, строго говоря, не предназначенные. Назначение мельницы — обрабатывать материал так, чтобы получить как можно большую поверхность при минимальных затратах энергии на проведение процесса измельчения. Назначение же аппарата для механической активации другое — он должен обеспечивать возможность «закачивать» в обрабатываемое твердое тело наибольшее количество подведенной энергии в виде создания дефектов, к которым химические реакции особенно чувствительны. Для этого необходима большая энергонапряженность (т.е. большое количество энергии, которое рабочее тело передает обрабатываемому веществу по ходу механической обработки), достичь которую с помощью простых измельчительных аппаратов нельзя. Необходимы специальные (иногда достаточно сложные) изменения конструкций мельниц, при этом возникает еще одна проблема — загрязнение вещества, подвергаемого механической активации, материалами, из которых состоят рабочее тело и реакционный сосуд. И эти источники загрязнения тем более существенны, чем больше энергонапряженность.

Для борьбы с загрязнениями предложено использовать твердые материалы, например карбид вольфрама и нитрид кремния, покрытые тефлоном и другими инертными веществами. Наиболее эффективным оказался метод самофутеровки, когда защитным покрытием рабочего тела и стенок рабочего цилиндра служит само обрабатываемое вещество.

При механической обработке смесей проблем еще больше. Выше отмечалось, чтобы провести твердофазный процесс, необходимо, во-первых, измельчить компоненты смеси, во-вторых, смешать их так, чтобы получить максимальное число контактов частиц компонентов, в-третьих, создать условия на контакте для обеспечения взаимной диффузии атомов или ионов компонентов, образования твердого раствора и выделения конечного продукта реакции. Естественно, что, обрабатывая смесь в активаторе, пытаться провести все три совершенно разные по своей физической природе операции одновременно неразумно, данные операции следует разделить. Для этого необходимо создать если не три различных аппарата, то, как минимум, рабочий сосуд, в котором такое разделение должно быть предусмотрено. Другой вариант — использование при твердофазном синтезе наряду с механической активацией иных методов, например смешение компонентов сосаждением, золь — гель-метода и т.д.

Мы рассмотрели только главные проблемы, затрудняющие использование в технике результатов исследований в области механохимии. Пути их решения, хотя и разные, но сходятся в одном: чтобы обеспечить технический прогресс с использованием достижений механохимии, необходимо всячески поддерживать и развивать фундаментальные исследования в этой области. Что касается характера этих исследо-

ваний, то пора переходить к обобщению материала, к построению моделей механической активации и механохимических реакций. Пока это делается только в отдельных случаях. В основном происходит накопление экспериментальных данных. Но этим нельзя заниматься без конца.

Литература

1. P. Balaz. *Acta Metallurgica Slovaca. (Spec. Issue)*, **4**, 23 (2001)
2. В.В.Болдырев. *Химия в интересах устойчивого развития*, **10**, 3 (2002)
3. L. Takacs. *J. Mater. Sci.*, **39**, 4987 (2004)
4. M. Carry-Lea. *Am. J. Sci.*, **141**, 259 (1891)
5. M. Carry-Lea. *Am. J. Sci.*, **147**, 377 (1894)
6. Ф.М.Флавицкий. *Журн. Рус. физ. хим. о-ва*, **34**, 8 (1902)
7. П.М.Исаков. *Научн. бюлл. Ленингр. ун-та*, **21**, 3 (1948)
8. В.В.Болдырев, Г.В.Сакович, Л.К.Яковлев. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **3**, 31 (1953)
9. В.В.Болдырев, Г.В.Сакович, Л.К.Яковлев. *Ученые записки Томского гос. ун-та*, **29**, 30 (1959)
10. В.В.Болдырев, Ю.Е.Еремеева. *Ученые записки Томского гос. ун-та*, **29**, 27 (1959)
11. В.А.Сухих, Ю.Б.Харитон. В кн. *Вопросы изучения взрывчатых веществ*. Изд-во АН СССР, Москва, 1947. С. 177
12. Н.А.Холево. *Труды Казан. хим.-технол. ин-та им. С.М.Кирова*, **10**, 91 (1946)
13. В.А.Каргин, Г.Л.Слонимский. *Краткие очерки по физикохимии полимеров*. Химия, Москва, 1967
14. П.Ю.Бутягин. *Высокомолекулярные соединения*, **1**, 85 (1959)
15. Н.А.Платэ, В.В.Прокопенко, В.И.Каргин. *Высокомолекулярные соединения*, **1**, 1713 (1949)
16. Н.С.Ениколопов. В кн. *Международный симпозиум по химической физике. (Тезисы докладов)*. Отделение Ин-та химической физики, Черноголовка, 1981. С. 83
17. В.В.Болдырев. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 5
18. П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **40**, 1935 (1971)
19. П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **53**, 1769 (1984)
20. А.А.Жаров. *Успехи химии*, **53**, 236 (1984)
21. С.Н.Журков. *Вестн. АН СССР*, **11**, 78 (1957)
22. В.Р.Регель, А.И.Слупкер, Э.Е.Томашевский. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. Наука, Москва, 1975. С. 559
23. А.И.Русанов. *Журн. общ. химии*, **70**, 353 (2000)
24. А.И.Русанов. *Журн. общ. химии*, **72**, 353 (2002)
25. Г.М.Гусев, В.И.Молчанов, А.И.Голосов, В.М.Кляровский, Д.А.Архипенко, В.А.Николаев. В кн. *Труды VIII Международного конгресса по обогащению*. Ин-т МЦМ СССР, Ленинград, 1968. С. 201
26. В.И.Молчанов, Т.С.Юсупов. *Физические и химические свойства дисперсных минералов*. Недра, Москва, 1981. С. 201
27. В.В.Болдырев, Э.Зарко, А.Дерibas. *Химия высоких энергий*, **1**, 177 (1967)
28. В.В.Болдырев, Е.Г.Аввакумов. *Успехи химии*, **40**, 1835 (1971)
29. В.В.Болдырев. *Кинетика и катализ*, **13**, 1411 (1972)
30. Е.Г.Аввакумов. *Механические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск, 1986
31. V.V. Boldyrev. In *Treatise in Material Science and Technology. Vol. 19B*. (Ed. H. Herman). Academic Press, New York, 1983. P. 186
32. W. Boldyrev. *Z. Phys. Chem.*, **256**, 342 (1975)
33. W. Boldyrev, G. Heinicke. *Z. Chem.*, **19** (10), 353 (1979)
34. Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **28**, 157 (1987)
35. В.В.Молчанов, Р.А.Буянов. *Успехи химии*, **69**, 476 (2000)
36. Е.С.Лаптева, Т.С.Юсупов, А.С.Бергер. *Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации*. Наука, Новосибирск, 1986
37. В.Г.Кулебакин. *Применение механохимии в гидрометаллургических процессах*. Наука, Новосибирск, 1988
38. А.Паэ, Л.Я.Уйбо, И.А.Хинт. *Докл. АН СССР*, **199**, 66 (1971)
39. J. Hint. *Silikattechnik*, **21**, 116 (1970)

40. J.Hint. *Aufbereitung Technik*, (2), 21 (1972)
41. М.В.Власова, Н.Г.Каказей. *Электронный парамагнитный резонанс в механохимически разрушенных твердых телах*. Наукова думка, Киев, 1979
42. Ю.Г.Широков. В кн. *Механохимия в технологии катализаторов*. ИХТУ, Иваново, 1984
43. В.П.Блиничев, П.Л.Гуюмжан, Н.В.Клочков. В кн. *Материалы V Всесоюзного симпозиума по механохимии и механоэмиссии твердых тел*. Т. 3. СКТБ «Дезинтегратор», Таллин, 1977. С. 134
44. А.Е.Ермаков, В.Е.Сериков, В.А.Баринов, Я.С.Шур. *Физика металлов и металловедение*, **42**, 408 (1976)
45. Э.М.Гутман. *Механохимия и защита металлов от коррозии*. Металлургиздат, Москва, 1981
46. Г.Б.Браницкий, В.В.Свиридов. В кн. *Гетерогенные химические реакции*. Высшая школа, Минск, 1960. С. 20
47. О.И.Lomovsky. In *Proceedings of the First International Conference on Mechanochemistry*. Vol. 2. Cambridge Intersci. Publ., Cambridge, 1993. P. 190
48. E.Ivanov, C.Suryanarayana. *J. Mater. Synt. Proc.*, **8**, 236 (2000)
49. G.Tammann. *Lehrbuch der Metallurgie*. Bd. 4. Voos, Leipzig, 1932
50. P.W.Bridgman. *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 1 (1946)
51. C.J.M.Rooyms. In *Reactivity of Solids. Proceedings of the 6th International Symposium on Reactivity of Solids*. Wiley, New York, 1969. P. 743
52. W.Komatsu. In *Proceedings of the 5th International Symposium Reactivity of Solids*. Elsevier, Amsterdam, 1964
53. W.Poch. In *Reactivity of Solids. Proceedings of the 6th International Symposium on Reactivity of Solids*. Wiley, New York, 1969. P. 827
54. М.Е.Позин, А.М.Гинстлинг, В.В.Печковский. *Журн. прикл. химии*, **27**, 355 (1954)
55. H.G.Drickamer, C.Frank. *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*. Chapman and Hall, London, 1973
56. J.J.Gilman. *Philos. Mag. B*, **67** (2), 207 (1993)
57. K.T.Herzfeld. *Phys. Rev.*, **29**, 701 (1927)
58. N.F.Mott. *Proc. Phys. Soc. A (London)*, **62**, 416 (1949)
59. M.-L.Putkonen, R.Feld, M.S.Lehmann. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 77 (1985)
60. A.Katrusiak. *High Pres. Res.*, **6**, 155 (1991)
61. A.Katrusiak. *Cryst. Res. Technol.*, **26**, 523 (1991)
62. A.Katrusiak. *Phys. Rev.*, **48**, 2992 (1993)
63. A.Katrusiak. *Cryst. Rev.*, **5**, 133 (1996)
64. A.Katrusiak. *Cryst. Rev.*, **9**, 91 (2003)
65. E.V.Boldyreva. *J. Mol. Struct.*, **647**, 159 (2003)
66. E.V.Boldyreva. *Cryst. Eng.*, **6**, 235 (2004)
67. P.Espan, R.Ceolin, J.Tamarit, M.Perrin, J.P.Gauchi, F.Levillier. *J. Pharm. Sci.*, **94**, 524 (2005)
68. I.D.H.Oswald, D.R.Allan, P.A.McGregor, W.D.Motherwell, S.Parsons, C.R.Pulhany. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **58**, 1057 (2002)
69. P.A.McGregor, D.R.Allan, S.Parsons, S.Pulham. *J. Pharm. Sci.*, **91**, 1308 (2002)
70. E.V.Boldyreva, T.N.Drebushak, E.S.Shutova. *Z. Kristallogr.*, **218**, 366 (2003)
71. E.V.Boldyreva, H.Asbahs, H.Weber. *Z. Kristallogr.*, **218**, 231 (2003)
72. C.Murli, S.Sharma, E.Karmakar. *Physica B*, **339**, 23 (2003)
73. S.Goryainov, E.Kolesnik, E.Boldyreva. *Physica B*, **357**, 340 (2005)
74. Е.В.Болдырева, С.Н.Ивашевская, Н.Сова, Г.Ахсбахс, Г.-П.Вебер. *Докл. АН*, **396**, 358 (2004)
75. E.V.Boldyreva, S.Ivashevskaya, H.Sowa, H.Ahsbahs, H.Z.Weber. *Z. Kristallogr.*, **220**, 1 (2005)
76. E.V.Boldyreva, T.P.Shakhtshneider, H.Ahsbahs, H.Uchtmann, E.V.Burgina, V.P.Baltakhinov. *Pol. J. Chem.*, **76**, 1333 (2002)
77. E.V.Boldyreva, D.Yu.Naumov, H.Ahsbahs. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **54**, 789 (1998)
78. E.V.Boldyreva, E.V.Burgina, V.P.Baltakhinov, L.Burleva, H.Ahsbahs, H.Uchtmann. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **96**, 931 (1992)
79. E.V.Boldyreva, T.P.Shakhtshneider, H.Ahsbahs, H.Sowa, H.Uchtmann. *J. Therm. Anal. Calor.*, **68**, 437 (2002)
80. G.Panich, R.Winter. *Biochemistry*, **39**, 1862 (2000)
81. C.M.Deane, F.H.Allen, R.Taybor, T.Blundel. *Prot. Eng.*, **12**, 1025 (1999)
82. J.Hemley R.Dera. In *High Temperature and High Pressure Crystal Chemistry. Series of Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Vol. 41. (Eds K.M.Hazen, R.T.Dows). Washington, 2000. P. 336
83. К.Н.Семенов. *Рос. хим. журн.*, **44** (4), 49 (2000)
84. К.Н.Семенов, В.В.Бурташева, Н.А.Яковлева, Е.А.Ганич. *Изв. АН. Сер. хим.*, 214 (1998)
85. S.V.Goryainov. *Phys. Status Solidi, A*, **202** (3), R25 (2005)
86. N.N.Ovsyuk, S.V.Goryainov. *Phys. Rev. B*, **66**, 2102 (2002)
87. S.V.Goryainov, M.B.Smirnov, Yu.M.Miroshnichenko. *Acta Univ. Carolina, Geol.*, **46** (1), 32 (2002)
88. S.V.Goryainov, Yu.M.Miroshnichenko, M.B.Smirnov, I.S.Kabanov. *Microporous Mesoporous Mater.*, **61**, 283 (2003)
89. E.S.Larsen, P.Bridgman. *Am. J. Sci.*, **36**, 81 (1938)
90. P.Bridgman, I.Simon. *J. Appl. Phys.*, **24**, 405 (1953)
91. F.Dachille, R.Roy. *J. Geol.*, **72**, 243 (1964)
92. R.Zeto, R.Roy. In *Reactivity of Solids. Proceedings of the 6th International Symposium on Reactivity of Solids*. Wiley, New York, 1969. P. 803
93. F.Dachille, R.Roy. In *Reactivity of Solids. Proceedings of the 4th Symposium on the Reactivity of Solids*. Elsevier, Amsterdam, 1961. P. 502
94. В.В.Неверов, П.П.Житников. *Изв. вузов. Физика*, **6**, 10 (1994)
95. В.В.Неверов, В.Н.Буров, П.П.Житников. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, **5** (12), 54 (1983)
96. А.А.Жаров, Н.Д.Чистотина. *Докл. АН СССР*, **299**, 1158 (1988)
97. А.А.Дадали, И.П.Ластенко, А.Л.Бучаченко. *Хим. физика*, **7**, 74 (1988)
98. V.Boldyrev, G.Heinicke. *Z. Chem. B*, **19**, 356 (1975)
99. Н.З.Ляхов, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (5), 8 (1985)
100. N.S.Lyakhov. In *Proceedings of the Second Japan-Soviet Symposium on Mechanochemistry*. (Eds G.Jimbo, M.Senna, Y.Kuwahara). Publishing Societe Powder Technology, Tokyo, 1988. P. 59
101. Ю.Т.Павлюхин, Я.Я.Медиков, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (4), 11 (1981)
102. Y.T.Pavlukhin, Ya.Ya.Medikov, V.V.Boldyrev. *J. Solid State Chem.*, **53**, 155 (1984)
103. Yu.T.Pavlukhin, Ya.Ya.Medikov, V.V.Boldyrev. *Rev. Solid State Sci.*, **2**, 603 (1988)
104. H.Heegn. In *Proceedings of the First International Conference on Mechanochemistry*. Cambridge Intersci. Publ., Cambridge, 1993. P. 11
105. R.B.Schwarz, C.C.Koch. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 146 (1985)
106. D.R.Maurice, T.Courtney. *Metal. Trans. A*, **21**, 289 (1990)
107. D.Maurice, T.H.Courtney. *Metallurg. Mater. Trans. A*, **25**, 2091 (1994)
108. T.H.Courtney. *Mater. Trans.*, **36** (2), 110 (1995)
109. E.Gaffet, M.Abdellaoui, N.Malhouroux-Gaffet. *Mater. Trans. JIM*, **36** (2), 198 (1995)
110. N.S.Stevulova, M.Balintova, K.Tkacova. *J. Mater. Synth. Proc.*, **8** (5/6), 265 (2000)
111. F.Delogu, C.Deidda, G.Mulas, L.Schiffini, G.Cocco. *J. Mater. Sci.*, **39**, 5121 (2004)
112. Ф.Х.Уракаев. *Трение и износ*, **1**, 1078 (1980)
113. Ф.Х.Уракаев, И.Л.Жогин, Е.Л.Гольдберг. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (8), 124 (1985)
114. И.Л.Жогин, Ф.Х.Уракаев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (11), 129 (1985)
115. F.Kh.Urakaev, V.V.Boldyrev. *Powder Technol.*, **107** (2), 93 (2000)
116. F.Kh.Urakaev, V.V.Boldyrev. *Powder Technol.*, **107** (3), 197 (2000)
117. В.В.Болдырев, В.З.Регель, Ф.Х.Уракаев, О.Ф.Поздняков, Б.Я.Быльский. *Докл. АН СССР*, **221**, 634 (1975)
118. Ф.Х.Уракаев, В.В.Болдырев, О.Ф.Поздняков, В.Р.Регель. *Кинетика и катализ*, **18**, 350 (1977)
119. E.L.Goldberg, S.V.Pavlov. In *Proceedings of the Second World Congress on Particle Technology*. (Ed. G.Jimbo). Japan Society. Technology, Kyoto, 1990. P. 507

120. V.V.Boldyrev, S.V.Pavlov, E.L.Goldberg. *Intern. J. Miner. Proc.*, **44–45**, 181 (1996)
121. V.V.Boldyrev. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 511 (1996)
122. P.Y.Butyagin. In *Russian Scientific Review. Sect. B: Chemistry Reviews. Vol. 2. Pt. 2*. Harwood Academic Publ., London, 1998. P. 89
123. И.Э.Гайнутдинов, Ю.Т.Павлюхин, В.В.Болдырев. *Журн. физ. химии*, **75**, 1283 (2001)
124. P.Balaz. *Mechanicka Activacia v Procesoch Extrakcing metalurgie*. Veda, Bratislava, 1997
125. В.В.Болдырев. *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ*. Наука, Новосибирск, 1983
126. Г.Хайнике. *Трибохимия*. Мир, Москва, 1987
127. R.Schrader, B.Hoffmann. In *Festkörperchemie. Beitrage aus Forschung und Praxis*. (Eds V.Boldyrev, K.Meyer). VEB Deutscher Vlg für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973. S. 522
128. Ю.Т.Павлюхин, А.Я.Медиков, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **266**, 1420 (1982)
129. Ю.Т.Павлюхин, А.Я.Медиков, В.В.Болдырев. *Физика тв. тела*, **25**, 630 (1983)
130. Y.Pavlukhin, Ya.Medikov, V.Boldyrev. *Mater. Res. Bull.*, **18**, 630 (1983)
131. А.Е.Ермаков. *Физика металлов и металловедение*, **20**, 5 (1981)
132. К.Ткачева, В.В.Болдырев, Ю.Т.Павлюхин, Р.Балаж. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (4), 9 (1984)
133. V.Šepelak, A.Rogachev, G. Steinicke. *Mater. Sci. Forum*, **139**, 235 (1997)
134. V.Šepelak, K.Ткачева, V.Boldyrev. *Physica B*, **234–236**, 617 (1997)
135. V.Šepelak, S.Wiřmann, K.Becker. *J. Magn. Mater.*, **203**, 135 (1999)
136. V.Šepelak, S.Wiřmann, K.Becker. *J. Mater. Sci.*, **33**, 2845 (1998)
137. V.Šepelak, D.Baabe, F.Litterst. *J. Appl. Phys.*, **88**, 5884 (2000)
138. D.Schechtman, I.Bloch, D.Gratias. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951 (1984)
139. E.Y.Ivanov, B.B.Bokhonov, I.G.Konstanchuk. *J. Mater. Sci.*, **26**, 1409 (1991)
140. E.Y.Ivanov, I.G.Konstanchuk, B.B.Bokhonov, V.V.Boldyrev. *React. Solids*, **7**, 167 (1989)
141. Е.Ю.Иванов, И.Г.Констанчук, Б.Б.Бохонов, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **304**, 653 (1989)
142. В.В.Бокhonov, I.G.Konstanchuk, E.Y.Ivanov, V.V.Boldyrev. *J. Alloys Compd.*, **187**, 207 (1992)
143. I.G.Konstanchuk, E.Yu.Ivanov, B.B.Bokhonov, V.V.Boldyrev. *J. Alloys Compd.*, **319**, 290 (2001)
144. И.Г.Констанчук, Е.Ю.Иванов, Б.Б.Бохонов, В.В.Болдырев. *Журн. физ. химии*, **75**, 1880 (2001)
145. J.Eckert, L.Schultz, K.Urban. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 117 (1989)
146. V.V.Boldyrev, M.Bulens, B.Delmon. *The Control of the Reactivity of Solids*. Elsevier, Amsterdam, 1979
147. А.М.Дубинская. *Хим.-фарм. журн.*, 755 (1989)
148. А.В.Савицкая, М.Л.Езерский. *Коллоидн. журн.*, **53**, 1079 (1991)
149. T.Shakhtshneider, V.Boldyrev. *Drug Develop. Ind. Pharm.*, **19**, 2055 (1993)
150. T.Shakhtshneider, V.Boldyrev. In *Reactivity of Molecular Solids*. (Eds E.Boldyrev, V.Boldyrev). Wiley, New York, 1999. P. 271
151. А.А.Дадали, И.П.Ластенко, В.В.Аксененков. *Журн. физ. химии*, **67**, 166 (1993)
152. А.М.Дубинская. *Sov. Sci. Rev. B: Chem. Pt. 3*, **14**, 37 (1989)
153. А.М.Дубинская. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **26**, 1665 (1984)
154. G.Heinicke, H.Harenz, K.Sigrist. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **352**, 168 (1967)
155. R.Schrader, K.Werner. *Chem. Technol.*, **27**, 156 (1975)
156. S.Bade, H.Hoffmann. *Chem. Eng. Commun.*, **143**, 169 (1996)
157. P.Thiessen, G.Heinicke, E.Schober. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **377**, 20 (1970)
158. В.В.Болдырев, Е.Ю.Иванов, И.Г.Констанчук. *Докл. АН СССР*, **286**, 385 (1986)
159. A.Stepanov, E.Ivanov, I.Konstanchuk, V.Boldyrev. *J. Less-Common. Met.*, **131**, 89 (1987)
160. E.Ivanov, I.Konstanchuk, A.Stepanov, V.Boldyrev. *J. Less-Common. Met.*, **131**, 25 (1987)
161. К.Б.Герасимов, Е.Л.Гольдберг, Е.Ю.Иванов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (17), 66 (1985)
162. L.Zaluski, A.Zaluska, P.Tesser. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 853 (1996)
163. M.Wasz, R.Schwarz. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 859 (1996)
164. H.Fujii, S.Munehiro, K.Fujii. *J. Alloys Compd.*, **330**, 747 (2002)
165. W.Wang, C.Chen, L.Chen. *J. Alloys Compd.*, **339**, 175 (2002)
166. J.Bobet, B.Chevalier, M.Song. *J. Alloys Compd.*, **330**, 738 (2002)
167. A.Brass, J.Chene. *Scr. Metall.*, **39**, 1569 (1999)
168. H.Imamura, S.Tabata, K.Takesue. *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 837 (2000)
169. T.W.Hong, S.Kim, G.Park. *Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals*, **41** (3), 393 (2000)
170. G.Mulas, L.Schiffini, G.Cocco. *J. Mater. Res.*, **19**, 3279 (2004)
171. R.L.Holtz, M.Imam. *J. Mater. Sci.*, **34**, 2655 (1999)
172. I.Kitano, K.Yamada, M.Miyamoto. *J. Alloys Compd.*, **330**, 292 (2002)
173. И.Г.Констанчук, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. *Успехи химии*, **67**, 75 (1998)
174. A.Köster. *Angew. Chem.*, **69**, 563 (1957)
175. Z.Chin, T.Perug. *Mater. Sci. Forum*, **235–238**, 73 (1997)
176. Y.Chen, J.Williams. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 545 (1996)
177. Z.Li, J.Williams, A.Calka. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 271 (1998)
178. L.Lin. *Acta Phys. Sin.*, **51**, 603 (2002)
179. А.М.Калинкин, А.А.Политов, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **378**, 233 (2001)
180. R.Hüttenrauch, S.Fricke, P.Zielhe. *Pharm. Res.*, **6**, 235 (1985)
181. А.Ф.Еремин, Е.Л.Гольдберг, С.В.Павлов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (6), 31 (1985)
182. Е.Л.Гольдберг, А.И.Рыков, А.Ф.Еремин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (6), 20 (1985)
183. В.И.Варенцова, В.К.Варенцов, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **258**, 639 (1982)
184. В.И.Варенцова, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (5), 8 (1982)
185. В.И.Варенцова, В.К.Варенцов, В.С.Лукьянова, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (2), 32 (1988)
186. В.И.Варенцова, В.К.Варенцов, В.В.Болдырев. *Журн. прикл. химии*, **63**, 560 (1990)
187. V.V.Boldyrev. In *Proceedings of the Fourth Japan-Russian Symposium on Mechanochemistry*. (Eds G.Jimbo, Y.Kuwahara, M.Senna). Japan Society Powder Technololy, Nagoya 1992. P. 1
188. Н.И.Корнеев. *Химия и технология алюмоорганических соединений*. Химия, Москва, 1979
189. S.Mori, O.Kuriyama, Y.Maki, Y.Tamai. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **492**, 201 (1982)
190. H.Grohn, R.Paudert. *Chem Technol.*, **10**, 307 (1958)
191. H.Grohn, R.Paudert. *Z. Chem.*, (3), 89 (1963)
192. Г.И.Никишин, Л.А.Сокова, В.Д.Махаев. *Химия гетероцикл. соединений*, 554 (2002)
193. V.V.Boldyrev. In *Reactivity of Solids. Past, Present and Future*. Blackwell, Oxford, 1996. P. 267
194. П.П.Будников, А.М.Гинстлинг. *Реакции в смесях твердых веществ*. Стройиздат, Москва, 1971. С. 488
195. С.С.Коч. *Mater. Trans. JIM*, **36** (2), 85 (1995)
196. Т.Ф.Григорьева, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **340**, 195 (1995)
197. Т.Ф.Григорьева, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Успехи химии*, **70**, 52 (2001)
198. T.F.Grigorjeva, A.P.Barinova, V.V.Boldyrev, E.Yu.Ivanov. *Solid State Ionics*, **101–103**, 17 (1997)
199. H.Bakker, I.M.Di. *Mater. Sci. Forum*, **88–90**, 27 (1992)
200. G.F.Zhou, H.Bakker. *Mater. Trans. JIM*, **36**, 329 (1995)
201. А.А.Гусев. Дис. канд. хим. наук. ИХТТИМС, Новосибирск, 1993
202. С.Д.Калошкин, И.А.Томилин, Е.В.Шелехов, В.В.Чердынцев, Г.Андрианов, Ю.Балдохин. *Физика металлов и металловедение*, **84** (3), 68 (1997)
203. S.Nadiv, L.Lin. In *Reactivity of Solids. Proceedings of the 10th International Symposium on Reactivity of Solids*. (Ed. P.Barret). Elsevier, Amsterdam, 1984. P. 731

204. В.В.Болдырев, С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, Г.Н.Крюкова, Т.Ф.Григорьева, Е.Ю.Иванов. *Докл. АН*, **361**, 784 (1998)
205. Т.Ф.Григорьева, С.В.Цыбуля, Г.Н.Черепанова, А.П.Крюкова, В.Д.Барина, В.В.Белых, В.В.Болдырев. *Неорг. матер.*, **36**, 194 (2000)
206. Е.П.Елсуков, Г.А.Дорофеев. *Химия в интересах устойчивого развития*, **10**, 59 (2002)
207. Г.А.Дорофеев, Е.П.Елсуков, В.М.Фомин, Г.Н.Коньгин, А.В.Зайчиков. *Химия в интересах устойчивого развития*, **10**, 53 (2002)
208. Е.П.Елсуков, Г.А.Дорофеев, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **39**, 640 (2003)
209. И.В.Повстугар, П.Ю.Бутягин, Г.А.Дорофеев, Е.П.Елсуков. *Коллоид. журн.*, **64**, 201 (2002)
210. И.В.Повстугар, Д.С.Чичерин, П.Ю.Бутягин, В.К.Портной. *Коллоид. журн.*, **62**, 412 (2000)
211. Е.Р.Yelsukov, G.A.Dorofeev, V.A.Barinov, T.F.Grigorjiva, V.V.Boldyrev. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 151 (1998)
212. Т.Ф.Григорьева, М.А.Корчагин, А.П.Барина, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. *Неорг. матер.*, **36**, 1467 (2000)
213. Т.Ф.Григорьева, Т.И.Самсонова, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **340**, 495 (1995)
214. П.Ю.Бутягин. *Коллоид. журн.*, **59**, 460 (1997)
215. R.Schwarz. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 663 (1998)
216. А.В.Копылов, Е.Г.Аввакумов, Ф.Х.Уракаев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (9), 45 (1979)
217. A.V.Dushkin, V.V.Boldyrev. In *Proceedings of the Fourth Japan-Russia Symposium on Mechanochemistry*. Society Powder Technology, Japan, Nagoya, 1992. P. 217
218. П.Ю.Бутягин. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 32
219. П.Ю.Бутягин, В.С.Ющенко. *Кинетика и катализ*, **27**, 1035 (1987)
220. Ю.Т.Павлюхин, Ю.Манзанов, Е.Г.Аввакумов, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (14), 84 (1981)
221. G.R.Karagedov, N.Z.Lyakhov. *J. KONA — Powder Particle*, **21**, 76 (2003)
222. K.Gerasimov, V.Boldyrev. *Mater. Res. Bull.*, **31**, 1297 (1996)
223. Е.Г.Аввакумов, Е.Г.Девяткина, Н.В.Косова. *Физ.-техн. пробл. переработки полезных ископаемых*, **2**, 72 (1993)
224. Н.В.Косова, Е.Г.Девяткина, Е.Г.Аввакумов. *Химия в интересах устойчивого развития*, **6**, 1 (1998)
225. Y.Tujiwara, Y.Ysobe, M.Senna. *J. Phys. Chem.*, **103**, 9842 (1999)
226. E.Avvakumov, M.Senna, N.Kosova. *Soft Mechanochemical Synthesis: a Basis for New Chemical Technologies*. Kluwer Academic, Boston, 2001
227. R.Kiriyama, Y.Tamai, H.Kanamaru. *Nippon Kagaku Zasshi*, **88**, 618 (1967)
228. V.V.Boldyrev, A.K.Khabibulin, N.V.Kosova, E.G.Avvakumov. *J. Mater. Synt. Proc.*, **4**, 377 (1997)
229. V.Boldyrev. *Powder Technol.*, **122**, 247 (2002)
230. G.Mi, F.Saito, M.Hanada. *Powder Technol.*, **93**, 77 (1977)
231. J.Temunjin, K.Okada, K.D.Mackenzie. *J. Solid State Chem.*, **138**, 169 (1998)
232. G.Tschkarov, G.Gospodinov, V.Z.Bontsche. *J. Solid State Chem.*, **41**, 244 (1982)
233. L.Takacs. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 513 (1998)
234. G.Schaffer, P.G.McCormick. *Scr. Metall.*, **23**, 835 (1989)
235. Ф.Х.Уракаев, Л.Такач, В.Сойка, В.С.Шевченко, В.В.Болдырев. *Журн. физ. химии*, **75**, 2174 (2001)
236. Ф.Х.Уракаев, В.С.Шевченко, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **377**, 69 (2001)
237. T.Tsuzuki, P.G.McCormick. *Appl. Phys. A*, **65**, 607 (1997)
238. P.N.Nakashima, T.Tsuzuki, A.Johnson. *J. Appl. Phys.*, **85**, 1556 (1999)
239. T.Tsuzuki, J.S.Robinson, P.G.McCormick. *J. Aust. Ceram. Soc.*, **38**, 15 (2002)
240. J.Ding, T.Tsuzuki, P.G.McCormick. *J. Mater. Sci.*, **34**, 5293 (1999)
241. T.Tsuzuki, W.Harrison, P.G.McCormick. *J. Alloys Compd.*, **281**, 146 (1998)
242. T.Tsuzuki, P.G.McCormick. *Mater. Trans.*, **42**, 1623 (2001)
243. T.Tsuzuki, P.G.McCormick. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1453 (2001)
244. T.Tsuzuki, P.G.McCormick. *Acta Mater.*, **48**, 2795 (2000)
245. L.M.Cukrov, T.Tsuzuki, P.G.McCormick. *Scr. Mater.*, **44**, 1787 (2001)
246. S.Cai, T.Tsuzuki, T.A.Fisher, B.D.Neuher, J.M.Dell, P.G.McCormick. *J. Nanopart. Res.*, **4**, 367 (2002)
247. T.Tsuzuki, K.Pethick, P.McCormick. *J. Nanopart. Res.*, **2**, 375 (2000)
248. F.Saito, G.Zhang, J.Kano. *J. Mater. Sci.*, **39**, 5051 (2004)
249. P.Balaž, E.Boldizakova, E.Godočikova, J.Briančin. *Mater. Lett.*, **57**, 1585 (2003)
250. C.Gras, D.Vrel, E.Gaffet, P.Bernard. *J. Alloys Compd.*, **314**, 240 (2001)
251. Y.Chen, J.F.Gerald, J.Williams, S.Bulecock. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 260 (1999)
252. Л.М.Кульберг, Л.С.Мустафин, А.И.Черкесов. *Укр. хим. журн.*, **18**, 547 (1952)
253. А.И.Александров, И.Ю.Метельникова, А.Н.Зеленецкий, А.И.Прокофьев, Е.П.Солодовников, Н.Н.Бубнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1622 (1997)
254. Е.В.Прут, А.Н.Зеленецкий. *Успехи химии*, **70**, 65 (2001)
255. В.П.Чуев, Л.А.Лягина, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **315**, 916 (1990)
256. A.V.Dushkin, V.V.Boldyrev, A.G.Druganov. In *Proceeding of the First International Conference on Mechanochemistry*. Cambridge Intersci. Publ., Cambridge, 1993. P. 27
257. A.V.Dushkin, E.V.Nagovitsina, V.V.Boldyrev, A.G.Druganov. *Изв. СО АН СССР. Сибирский хим. журн.*, (5), 75 (1991)
258. A.V.Dushkin, L.M.Karnatovskaja, E.N.Chabueva, S.V.Pavlov, V.S.Kobrin, V.V.Boldyrev, V.N.Kobrina, A.E.Grasdhannikov, V.V.Knjazev, V.F.Starichenko. *Synth. Commun.*, **31** (7), 1041 (2001)
259. А.П.Борисов, Л.А.Петрова, Т.П.Карпова, В.Д.Махаев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2227 (1994)
260. Н.С.Хрущева, Н.Лойм, Е.В.Воронцов, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2250 (1994)
261. Н.С.Хрущева, Н.Лойм, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2240 (1997)
262. Н.И.Капустина, Л.Л.Сокова, В.Д.Махаев, А.П.Борисов, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, **49**, 1870 (2000)
263. J.Fernades-Bertran, R.Roque-Malherbe. *React. Solids*, **8**, 141 (1990)
264. R.Roque-Malherbe, J.Qnate-Matinez, J.Fernades-Bertran. *Solid State Ionics*, **46**, 193 (1991)
265. S.Yariv. *Intern. J. Trop. Agric.*, **4**, 310 (1986)
266. I.Lapides, S.Yariv, N.Lahav, I.Brodshy. *Colloid. Polym. Sci.*, **276**, 601 (1998)
267. S.Yariv, I.Lapides. *J. Mater. Synt. Proc.*, **8**, 223 (2000)
268. Т.Ф.Григорьева, И.А.Ворсина, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Химия в интересах устойчивого развития*, **12**, 139 (2004)
269. G.Hihara, M.Satoh, T.Uchida, T.Ohtsuki, K.Miyama. *Solid State Ionics*, **172**, 221 (2004)
270. В.В.Волков, К.Г.Мякишев. *Химия в интересах устойчивого развития*, **12**, 207 (2004)
271. К.Ткачова. *Mechanical Activation of Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 1989. P. 1
272. В.В.Болдырев, А.С.Колосов, М.В.Чайкина, Е.Г.Аввакумов. *Докл. АН СССР*, **233**, 892 (1977)
273. R.Paudert, H.Harenz, G.Heinicke, L.Dunkel, R.Pothig, A.S.Kolosov, V.V.Boldyrev, M.V.Chaikina. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **452**, 141 (1979)
274. М.В.Чайкина. *Механохимия природных и синтетических апатитов*. Наука, Новосибирск, 2002
275. Е.Г.Аввакумов, А.А.Гусев. *Кордиерит — перспективный керамический материал*. Новосибирск, Наука, 1999
276. T.Tsuzuki, J.Ding, P.G.McCormick. In *Processings of the International Symposium on the Design of Advanced Engineering Materials*. Japan Society Powder Technology, Toyohashi, 1997. P. 45
277. P.Tsokov, V.Blaskov, D.Klissurski. *J. Mater. Sci.*, **28**, 184 (1993)

278. P.Tsokov, V.Blaskov, D.Klissurski. In *Proceedings of the First International Conference on Mechanochemistry. Vol. 2*. Cambridge Intersci. Publ., Cambridge, 1993
279. D.Klissurski, D.Radev, R.Lordanova, M.Molanova. In *The Fourth International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. (Abstract)*. Braunshweig, 2003
280. D.D.Radev, D.Klissurski. *J. Alloys Compd.*, **206**, 39 (1994)
281. D.D.Radeva, V.Blashov, D.Klissurski. *J. Alloys Compd.*, **256**, 108 (1997)
282. D.Klissurski, E.Uzinova. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 576 (1990)
283. D.Klissurski, R.Lordinova, M.Milanova. *Докл. Болг. АН*, **56**, 39 (2003)
284. V.V.Boldyrev. *J. Mater. Sci.*, **39**, 5117 (2004)
285. В.В.Болдырев. *Бюл. СО Рос. акад. мед. наук*, **2**, 143 (2000)
286. М.А.Мikhailenko, Т.Р.Shakhtshneider, V.V.Boldyrev. *J. Mater. Sci.*, **39**, 5435 (2004)
287. Т.Ф.Григорьева, И.А.Ворсина, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Химия в интересах устойчивого развития*, **11**, 520 (2003)
288. К.Г.Королев, А.И.Голванова, И.Н.Мальцева, О.И.Ломовский, В.В.Болдырев. *Химия в интересах устойчивого развития*, **11**, 499 (2003)
289. C.Cao, S.Doppu, M.Momegheddu, R.O.Rru, M.Sannia, G.Cocco. *Mater. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3218 (1999)
290. Q.Zhang, F.Saito, T.Ikoma, Sh.Terro-Kubota, K.Hataketa. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4933 (2001)
291. Q.Zhang, H.Matsumoto, F.Saito, M.Baron. *Chemosphere*, **48**, 787 (2002)
292. T.Ikoma, Q.Zhang, F.Saito, K.Akiyama, S.Terro-Kubota, T.Kato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 2303 (2001)
293. Б.Ю.Корнилович, Г.Н.Пшинко, А.А.Косоруков, А.Н.Масько, Л.Н.Опасенева. *Химия и технология воды*, **13**, 1025 (1991)
294. Б.Ю.Корнилович. В кн. *Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов*. Киев, Наукова думка, 1994. С. 94
295. V.V.Boldyrev. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 227 (1998)
296. В.В.Болдырев. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 374 (1988)
297. V.V.Boldyrev. *J. Chim. Phys.*, **11–12**, 821 (1988)
298. V.V.Boldyrev. *J. Mater. Sci.*, **39**, 4985 (2004)
299. P.Balaz. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Elseviers, Amsterdam, 2000

MECHANOCHEMISTRY AND MECHANICAL ACTIVATION OF SOLIDS

V.V.Boldyrev

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
18, Ul. Kutateladze, 630128, Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)332–1550*

The effect of hydrostatic pressure and pressure accompanied by shear on the physicochemical properties of solids is analysed. Various types of chemical transformations, starting from polymorphic transitions and ending with solid-state processes, are considered as examples of mechanochemical reactions and mechanochemical activation. The prospects for the use of mechanochemistry in solving applied problems are discussed.

Bibliography — 299 references.

Received 28th March 2005