

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.46+621.762

### РОЛЬ СМЕШЕНИЯ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ (ОБЗОР)

© 2021 г. О. В. Лапшин<sup>a</sup>, Е. В. Болдырева<sup>b, c</sup>, В. В. Болдырев<sup>c, d, \*</sup>

<sup>a</sup>Томский научный центр СО РАН, пр-т Академический, 10/4, Томск, 634021 Россия

<sup>b</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>c</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>d</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН, Институтская ул., 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: v.boldyrev1@g.nsu.ru

Поступила в редакцию 27.08.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Обсуждается синтез неорганических веществ, осуществляемый механической обработкой смеси реагентов. Рассмотрены различные варианты синтеза, способы управления им, методы изучения процесса *ex situ*, *in situ*, *operando*, а также возникающие проблемы и возможные пути их решения. Сопоставлены особенности термического и механохимического синтеза с акцентом на роли процессов смешения и диспергирования. Исследованы явления, происходящие при разных видах механического воздействия в отдельных частицах и их смесях. Особое внимание уделено обсуждению макрокинетического подхода к описанию роли смешения и диспергирования в механохимическом синтезе, сформулированы его базовые положения, позволяющие строить математические модели для систем твердый реагент–активный газ и твердое + твердое.

**Ключевые слова:** механохимия, смешение, диспергирование, макрокинетика, математическое моделирование, нетермические превращения, механическое сплавление, керамические материалы, СВС, исследования *in situ* и *operando*

DOI: 10.31857/S0044457X21030119

#### ВВЕДЕНИЕ

Синтез веществ и материалов – одна из важнейших задач химии. В последнее время особое внимание уделяется “сухим методам”, когда реакция проводится вообще без растворителей или количество используемых растворителей значительно снижено (*dry synthesis*) [1–25], что позволяет решать экологические проблемы [26–28], нередко проводить реакции более селективно, с более высоким выходом и даже направлять по принципиально новому маршруту, не реализуемому в жидких средах. В ряде случаев достигается существенный выигрыш в затратах на проведение процесса за счет сокращения его продолжительности, снижения расхода дорогостоящих реагентов, уменьшения числа стадий. “Сухой синтез” можно проводить как традиционно при нагревании, так и при нетермических воздействиях (облучение, механическое воздействие). В последнем случае говорят о механохимическом синтезе. В основе синтеза в общем случае могут лежать как превращения одного исходного реагента (реакции разложения, димеризации, изомеризации или полимеризации), так и реакции в многоком-

понентных смесях. Часто, говоря о механохимическом синтезе, подразумевают именно синтез в многокомпонентных системах. Этой же терминологии мы будем придерживаться в настоящем обзоре.

Хотя примеры механохимического синтеза давно известны, интерес к этим процессам вырос именно в последние годы, что нашло отражение, в частности, во включении механохимии IUPAC в число 10 основных “технологических прорывов в химии” [29]. В значительной степени этот рост популярности связан с успехами механохимического синтеза органических, координационных, металлоорганических и биоорганических соединений [6–8, 10–19, 30–34], поскольку он реализуется намного быстрее и проще, не требует больших энергозатрат и позволяет получать чистые и нередко уникальные продукты. Неорганический механохимический синтез незаслуженно отошел в тень по сравнению с органическим, хотя на настоящий момент он имеет больше примеров процессов, доведенных до реально используемых технологий.

Механохимический синтез позволяет получать самые разнообразные неорганические соединения: металлы, интерметаллиды [1, 3, 9, 15, 17, 22, 35–42], простые и сложные оксиды [1–6, 9, 18, 20, 21, 43–45], халькогениды [1–3, 5, 23–25, 46–49], соли [1, 3, 20, 50], микро- и нанопористые структуры [7, 10–14, 51–54], гибридные и композиционные материалы с необычными свойствами [55], наночастицы [5, 6, 9, 17, 23–25, 56–59], катализаторы [60–64], кальцийфосфатные керамические материалы, сверхстехиометрические интеркаляционные соединения лития на основе шпинелей [65–67] и др. Продукты могут быть получены в виде дисперсных кристаллических или аморфных порошков, мезофаз [68–71], а также квазикристаллов [72–74]. При механической обработке в активаторах/мельницах могут быть реализованы те же условия, что в автоклаве, и проведены процессы гидротермального синтеза [75, 76], могут быть созданы условия, близкие к тем, что возникают в волне горения, и реализованы процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [77–85].

Механохимический синтез может давать метастабильные фазы, недоступные при использовании термического метода. В ряде случаев образуются фазы, метастабильные в виде крупных частиц и стабильные в виде частиц меньше определенного размера, так как в их свободную энергию поверхность и ее строение вносят основной вклад [86–88]. Возможно нарушение правила ступеней Оствальда [89], а также разделение оптических изомерных кристаллов в результате механической обработки пульпы [90–92]. Изменяются электрохимические потенциалы, так, например, золото может окисляться углекислым газом [93]. Могут быть получены твердые растворы с избыточным по сравнению с фазовой диаграммой содержанием компонентов либо твердые растворы компонентов, которые вообще не могут быть объединены в составе одной и той же структуры с помощью других методов. Примером первого типа может служить механохимическое получение при комнатной температуре раствора алюминия в никеле с содержанием алюминия до 28 ат. % [39], несмотря на то что растворимость алюминия в никеле, согласно диаграмме равновесия, при 1000°C равна 13.5 ат. %, при 500°C – 3.2 ат. % и пренебрежимо мала при комнатной температуре. Примером второго рода может служить механохимический синтез соединений в системах Mg–Ti или Al–Nb, когда мы сталкиваемся с ситуацией, что температура кипения первого компонента ниже температуры плавления второго, из-за чего совместное термическое сплавление этих компонентов становится невозможным [94]. В таких случаях говорят о механическом сплавлении (“mechanical alloying”) [1, 3, 9, 15, 22, 35–42, 94].

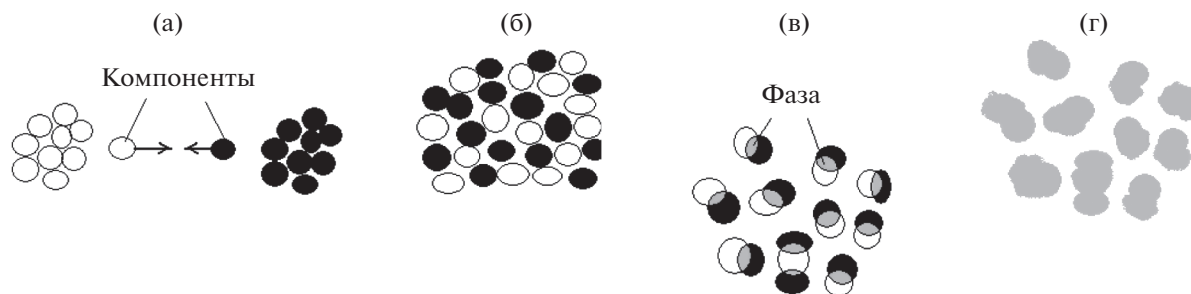
В литературе предлагались различные модели процессов, лежащих в основе механохимического неорганического синтеза, которые учитывали такие факторы, как импульсный характер воздействия, локальное повышение температуры, давления, возникновение сдвиговых напряжений и деформаций, изменение механизмов массопереноса, приводящее к возрастанию коэффициентов диффузии компонентов на несколько порядков. Анализировались также сходство и различия синтеза в неорганических и органических системах [95]. Сопоставлялись возможности *ex situ* и *in situ* исследований процессов в ходе механохимического синтеза [96]. Отразить в полной мере все аспекты в небольшом обзоре не представляется возможным, поэтому мы сосредоточимся в этой работе на сопоставлении термического и механохимического синтеза с акцентом на роли процессов смешения и диспергирования.

#### *Синтез в системах твердое + твердое*

Сопоставляя синтез, протекающий полностью во флюидных средах (жидкостях или газах) или с участием таковых, с синтезом в системе твердое + твердое, выделяют характерные особенности последнего, а именно: экзотермический характер (так как сложно ожидать выигрыша энтропии в результате синтеза), диффузионные затруднения после образования слоя продукта между реагентами, влияние механических напряжений, возникающих в ходе синтеза, а также их релаксации путем пластической деформации и разрушения на дальнейшее развитие процесса.

Главное же отличие твердофазного синтеза от других методов синтеза, в основе которых лежат физические и химические превращения в объеме газа, раствора или расплава (в случае гомогенных процессов) или на поверхности твердого тела, находящейся в контакте с флюидной фазой (гетерогенный катализ, окисление металлов и т.д.), состоит в том, что процесс локализован на контактах между частицами твердых реагентов. Такие процессы, как выделение тепла, образование слоя продукта, создающего диффузионные затруднения для дальнейшего превращения, образование и расходование активных частиц, вызывающие возникновение различных форм положительной и отрицательной обратной связи, протекают не во всем объеме смеси, а в области контакта частиц, размер которой все время изменяется. Поэтому изучение твердофазного синтеза и управление им должно начинаться с учета числа и суммарной площади контактов между частицами компонентов, а также строения многокомпонентной смеси в целом.

Для оценки площади межчастичных контактов обычно привлекают теорию смешения твердых частиц [97–117]. Согласно простейшей моде-



**Рис. 1.** Эволюция структуры реакционной смеси: начальная (а) и заключительная (б) стадии конвективного перемешивания, стадия диффузионного перемешивания (в) и конечный продукт синтеза (г).

ли, смешивание бинарной смеси порошков состоит из двух стадий — конвективной и диффузионной (рис. 1). На конвективной стадии совершается отрыв частиц из массы компонента одного сорта и перемешивание их с такими же частицами компонента другого сорта (рис. 1а). За счет этого происходит гомогенизация порошковой смеси, обеспечивающая поверхностный контакт частиц разнородных компонентов друг с другом (рис. 1б). В дальнейшем через этот контакт осуществляется диффузия (рис. 1в). Обычно длительность конвективной стадии непродолжительная, ее задача — формирование поверхности контакта, через которую начинается взаимная диффузия компонентов.

После того как консолидированная (*consolidated*) смесь получена, проводят синтез, инициируя процесс различными способами (рис. 1г). Обычно для этой цели используют нагревание, но иногда инициирование осуществляется и другими методами, например радиационными или с помощью СВЧ-излучения, хорошо освоенного в бытовой технике и позволяющего произвести более равномерный прогрев исходной реакционной смеси.

Реальная картина существенно сложнее, чем представленная схематично на рис. 1. Образующиеся смеси бывают различных типов: неупорядоченная (*random*), частично упорядоченная (*partially ordered*), упорядоченная (*ordered*), взаимодействующая или невзаимодействующая (*interactive/non-interactive*), когезионная (*cohesive*), свободнотекущая (*free-flowing*), взаимодействующая по мелким частицам и свободнотекущая по крупным частицам и др. [113]. На процесс смешения существенно влияют такие факторы, как способ и скорость перемешивания, абсолютные и относительные размеры частиц, форма частиц компонентов, заряд поверхности, плотность, хрупкость и пластичность частиц, присутствие в системе флюидных фаз, а также твердых добавок, влияющих на реологию смеси. Иногда перед смешением необходимо провести измельчение одного или нескольких компонентов с целью изменения формы частиц [114]. Так, если необходимо

смешать частицы игольчатой и сферической формы, то потребуются предварительное измельчение игольчатых частиц.

При неправильно подобранных соотношениях размеров и формы частиц и условий перемешивания вместо гомогенизации смеси можно получить сегрегацию частиц (рис. 2а) [100]. Сегрегация может происходить по размеру и форме частиц, их массе, заряду поверхности и по специфическим межчастичным взаимодействиям, приводя к образованию различных типов смесей. При этом одни типы смесей оставляют возможность реакции между компонентами, другие — нет, так как фазы в них разделены (рис. 2б, 2в) [113].

Роль абсолютных размеров частиц можно проиллюстрировать на следующем примере. Бинарная смесь частиц с размером 100 мкм и более очень плохо гомогенизируется, если компоненты заметно различаются по плотности, поскольку для таких крупных частиц гравитационные взаимодействия доминируют над межчастичными электростатическими. Частицы с размером 40 мкм склонны к образованию когезионных смесей. Частицы с размером более 75 мкм склонны к сегрегации, а при размере частиц менее 10 мкм, напротив, сколько-нибудь заметная сегрегация не происходит [116]. Очень сильно на тип образующейся смеси влияет процентное соотношение компонентов. Так, можно привести пример из органической химии, который носит общий характер и подходит также для неорганических систем: смесь салициловой кислоты с сахарозой упорядочена, если содержит 0.1 мас. % салициловой кислоты, частично упорядочена при содержании 1 мас. % салициловой кислоты и представляет собой сочетание неупорядоченной смеси салициловой кислоты с упорядоченными агрегатами салициловой кислоты и сахарозы при содержании салициловой кислоты 4 мас. % [113].

На процесс смешения твердых компонентов большое влияние оказывает присутствие флюидных фаз (газов или жидкостей). Эти фазы могут быть добавлены в систему целенаправленно, попасть в нее неконтролируемо из внешней среды,

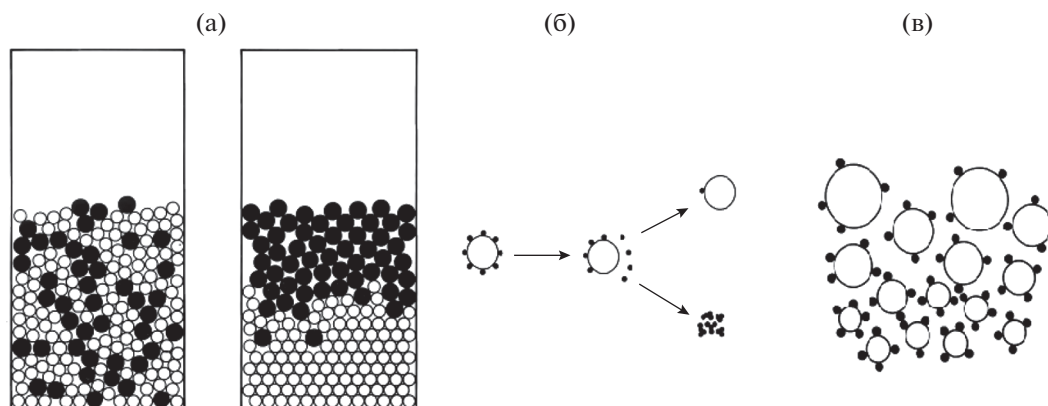


Рис. 2. Сегрегация вместо гомогенизации в результате перемешивания (а), при которой реакция между компонентами затруднена (б) или возможна (в).

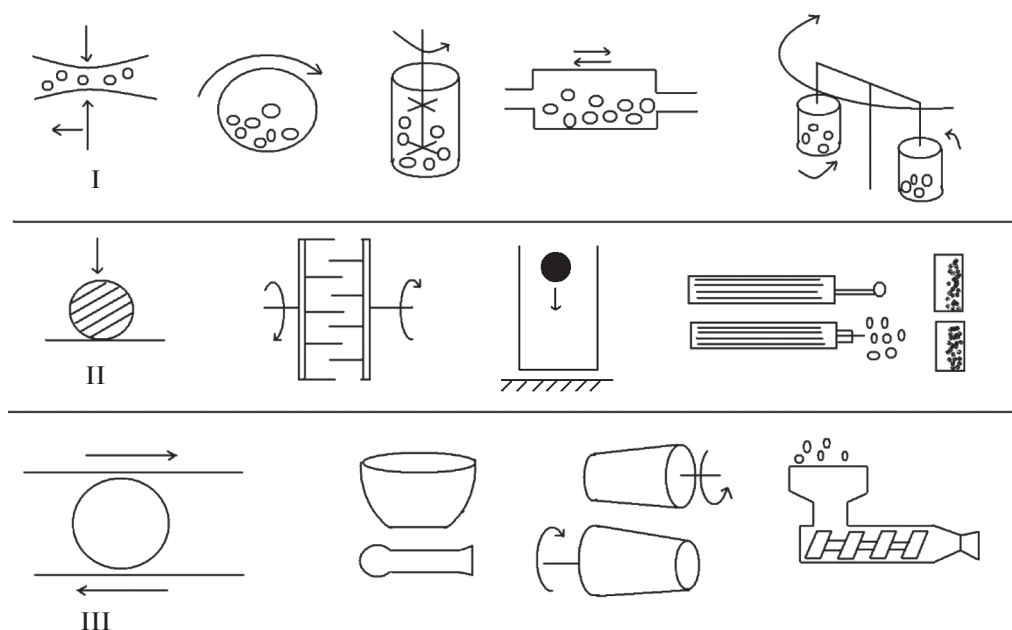
например в результате сорбции атмосферной влаги, либо образоваться из-за плавления одного или нескольких компонентов (в частности, эвтектического плавления на контактах частиц), дегидратации или десольватации кристаллогидратов (сольватов), а также из-за сублимации одного или нескольких компонентов. Повышение влажности способствует агломерации частиц и образованию упорядоченных смесей. Широко практикуется смешивание во флюидизированных (сжиженных) слоях (fluidized beds) типа жидкость–твердое или газ–жидкость–твердое [118–120]. Когезионные порошки сложно флюидизировать гомогенно из-за их склонности образовывать структуры с каналами для диффузии флюидной фазы.

Помимо того, что флюидные фазы могут влиять на реологию порошков и процессы смешения [121], возможны иные механизмы их влияния на реакции в смесях твердых компонентов. В частности, взаимодействие флюидной фазы с поверхностью может изменять объемные свойства за счет эффектов Иоффе [122], Ребиндера [123], Роско [124]. Существенно возрастает скорость массопереноса компонентов, что важно как для приведения в контакт реагентов, так и для отвода продуктов. Наконец, реакция на контактах может вообще перейти *de facto* в жидкую и газовую фазу, даже если исходно взята смесь твердых компонентов. Известны примеры, когда такие реакции происходили даже при разделении твердых реагентов перегородкой, проницаемой только для газов [95].

С целью повышения эффективности твердофазного термического активируемого синтеза и однородности продукта по составу и структуре практикуется предварительная подготовка исходных реагентов для достижения наилучшего смешения вплоть до атомного уровня. Используют термическое разложение правильно подобран-

ных предшественников [125–128], соосаждение (например, с применением золь-гель метода [129]), гомогенизацию суспензий [130, 131] и другие приемы. Так, процесс термического твердофазного синтеза нередко останавливают, чтобы размолоть спекшуюся массу и освободить поверхность не до конца прореагировавших частиц реагента от слоя продукта, отделяющего реагенты друг от друга и затрудняющего дальнейшее превращение. Эти стадии размола рассматриваются не как проведение “механохимического синтеза”, а как часть термического метода.

Твердофазный синтез характеризуется различными формами обратной связи, среди которых важно учитывать две основные. Первая – это усиливающийся разогрев смеси за счет экзотермичности реакции, который позволяет проводить реакцию как в объемном режиме горения, так и путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Второй канал обратной связи твердофазных реакций – это процесс образования твердого продукта на границе раздела компонентов, который постепенно переходит из кинетического режима химического взаимодействия в диффузионный. Слой образующегося твердофазного продукта, определяемый, с одной стороны, поверхностью контакта, а с другой – его толщиной, определяет реакционную зону. Граница между продуктом реакции и твердым компонентом представляет особый интерес. Именно здесь происходят химические превращения в структурно искаженной и механически напряженной области. Образовавшийся в результате односторонней или двухсторонней диффузии атомов или ионов твердый раствор претерпевает в последующем изменения за счет выделения новой фазы (продукта). Данная фаза появляется либо вследствие формирования и роста зародышей, либо в результате достаточно быстрого фазового перехода в виде модулированных структур (в случае спинодального распада).



**Рис. 3.** Виды механического воздействия при использовании различных машин для проведения механической активации. I: сочетание удара со сдвигом (трением), различные типы шаровых мельниц, атриттор; II: удар, дезинтегратор, копер, струйная мельница; III: сдвиг (трение), ступка, вальцы, экструдер.

Эти макрокинетические особенности появления твердого продукта твердофазных реакций представляются не менее важными, чем сам состав продукта, поскольку именно они определяют большинство его свойств и конечную морфологию, от которых будет зависеть дальнейшее применение полученного материала на практике.

*Основные виды механического воздействия, аппараты, в которых они реализуются, и процессы, вызываемые в веществе при воздействии.*

*Механохимический синтез в системе  
твердое + твердое*

Все вышесказанное справедливо и в тех случаях, когда реакции инициируются не нагреванием, а механическим воздействием. При этом огромную роль играет тип механического воздействия. Различия между процессами механохимического синтеза, осуществляемыми при разных типах воздействия или даже просто при использовании разных протоколов проведения эксперимента при одном и том же типе воздействия, могут быть больше, чем между термическим и механохимическим синтезом. Поэтому прежде, чем перейти к обсуждению собственно механохимического синтеза в системе “твердое + твердое”, необходимо кратко рассмотреть основные виды механического воздействия, аппараты, в которых они реализуются, и процессы, вызываемые в веществе при воздействии. Подробно эти вопросы рас-

смотрены в большом числе обзоров и монографий [1, 3–9, 21, 22, 46, 50, 132, 133].

Основные виды механического воздействия схематично представлены на рис. 3. Только при гидростатическом сжатии нагрузка действует на вещество непрерывно. Все остальные воздействия характеризует импульсность [134]. Воздействие единичным импульсом применяется редко – или при испытании устойчивости энергетических веществ [135], или в специально поставленных модельных экспериментах, цель которых изучить (обычно *in situ*) процессы, вызываемые механическим воздействием (удар, раскалывание) в веществе [132, 133]. В большинстве аппаратов, реально используемых для механохимической активации, измельчения, смешения и синтеза, применяются не единичные, но повторяющиеся импульсы. Импульс напряжения можно охарактеризовать продолжительностью, формой, энергией. Воздействие передает веществу определенную дозу энергии, поэтому описывают мощность этой дозы, было также предложено ввести понятие “энергетического выхода механохимического превращения” [79]. Как продолжительность одного импульса, так и скважность – частота их повторения – могут различаться в широких пределах (от  $10^{-7}$  до 1 с).

Во время импульсного воздействия в веществе создается поле механических напряжений. Непосредственно во время воздействия вещество может переходить в возбужденное состояние, причем достижимы высокие уровни, недоступные

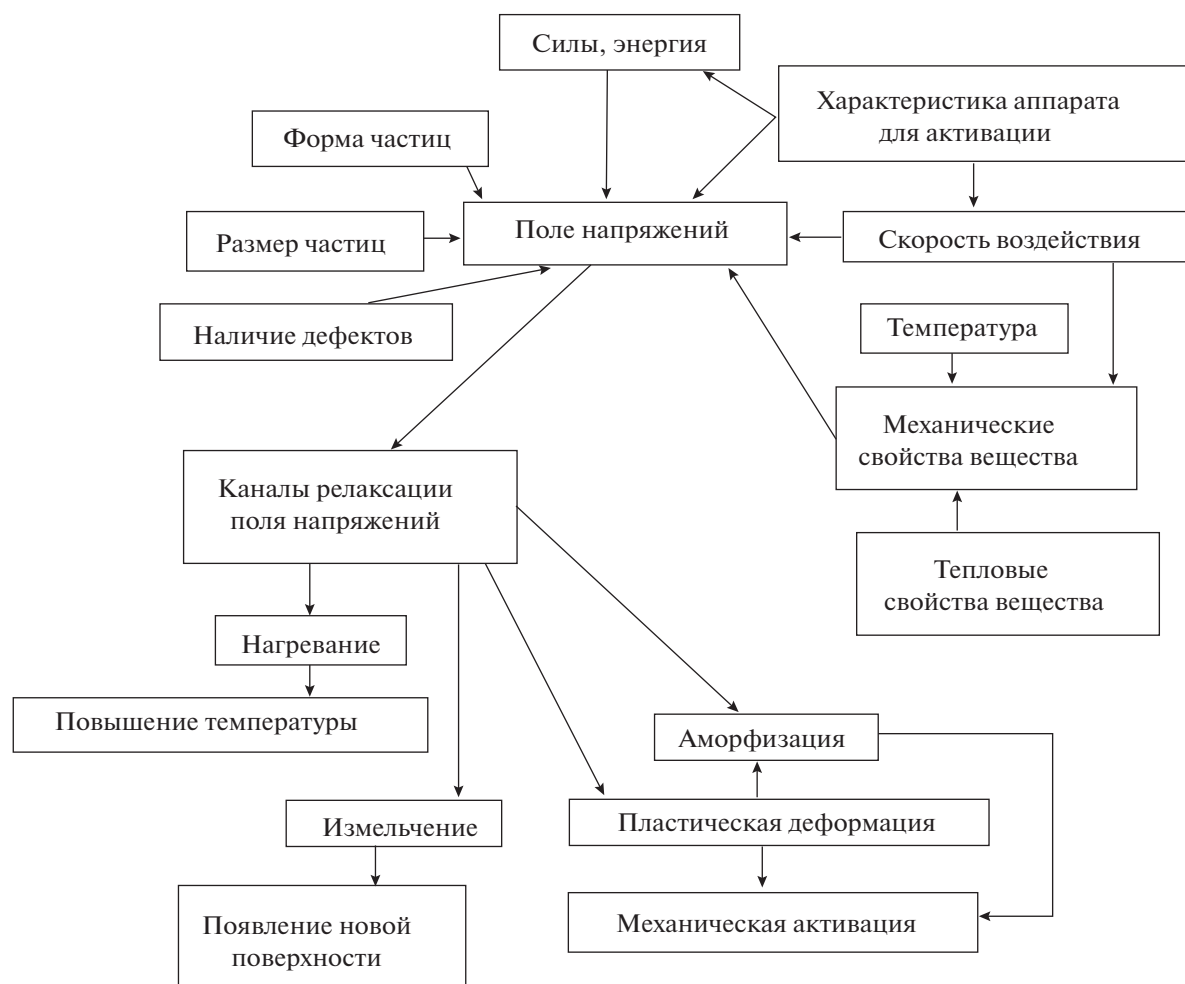


Рис. 4. Факторы, влияющие на формирование поля напряжений, и основные каналы релаксации напряжений.

при нагревании [134, 136–138]. Поэтому продукты механолиза могут принципиально отличаться от продуктов термолиза и совпадать или быть сходными с продуктами фотолиза или радиолита [139–141]. Очень сложный и интересный вопрос, как именно энергия механического воздействия трансформируется в энергию разрыва химических связей, обсуждается в литературе давно [79, 134–142], но по-прежнему, далек от разрешения. В качестве примера современных достижений для понимания, как энергия механического воздействия, в частности удара, трансформируется в энергию разрыва конкретных химических связей, можно привести работы [143, 144].

В литературе для сильно возбужденного состояния вещества в зоне удара используются различные модели и термины: “синяки” [3, 145], “горячие точки (*hot spots*)” [146–149], состояние “магма-плазма” [50, 150], “флюидизированное состояние”, или “псевдожидкое состояние” [95, 151] и др.

Механохимическое превращение может происходить не только непосредственно в момент

нагружения, но и в ходе релаксации напряжений, которая может идти по разным каналам (рис. 4), и после того, как релаксация завершится, в результате чего в образце будут созданы необходимые для инициирования реакции дефекты, аморфизованные области, флюидные фазы и др. В ряде случаев достаточно только инициировать процесс механическим воздействием на реагенты в отдельности или на их смесь, после чего реакция уже не нуждается в продолжении механической обработки, но развивается самопроизвольно. Этот случай реализуется, например, когда из метастабильной смеси фаз, сохраняющейся из-за кинетических затруднений зарождения новой стабильной фазы, образуются термодинамически равновесные фазы [152].

Механическое воздействие снимает начальные кинетические затруднения зародышеобразования путем генерации активных центров, дефектов, увеличивая поверхность контакта, а также в ряде случаев локально повышая температуру и давление в образце в месте воздействия. Изме-

ритель температуру и давление непосредственно в точке контакта не представляется возможным, несмотря на целый ряд попыток провести эксперименты, специально направленные на решение этой задачи.

Удавалось измерить термоэмиссию при прохождении через материал отдельной трещины, среднюю температуру подвергнутого механической обработке образца непосредственно в мельнице, распределение температуры по площади и глубине таблеток при синтезе прессованием [153–156]. Проводились многочисленные оценки достигаемых температур с использованием различных моделей [155, 157–159]. Согласно этим экспериментальным и расчетным данным, нагревание как результат релаксации механических напряжений может, предположительно, достигать десятков, сотен и даже тысяч градусов, причем эти значения сильно зависят и от вещества, и от способа и режима механического воздействия. Достоверно известно, что возможно плавление образца в месте удара, причем это справедливо не только для легкоплавких органических, но и для тугоплавких неорганических соединений [95, 158–161]. Локальное плавление и сублимация означают для механохимического синтеза переход из твердого состояния во флюидное, жидкое или газ, т.е. радикальную смену механизма превращения. Подвижность частиц реагентов и их способность к взаимодействию резко возрастают, а продукт кристаллизуется из флюидной фазы. В таких случаях иногда наблюдают образование продукта даже в виде хорошо ограненных кристаллов [162]. Можно предположить, что механохимический синтез в многокомпонентных системах, в которых все компоненты загружаются в аппарат для механической обработки одновременно, реально происходит во флюидной фазе, так как представить себе возможность одновременного контакта стольких твердых частиц и мелющего тела сложно [163–166].

Оценить возникающее давление еще сложнее, чем температуру. Оценки, сделанные на основании образования в ходе механического воздействия фаз высокого давления, дают значения до десятков тысяч атмосфер [158, 159, 167, 168]. Попытки описать механохимический синтез как синтез в условиях высокого давления предпринимались, но сходства между условиями в этих двух случаях меньше, чем различий, так как в механических аппаратах реализуется все же не гидростатическое сжатие, причем импульсно.

При всем разнообразии видов механического воздействия на вещество (рис. 4) в основе лежат удар, сдвиг и их комбинации в разных соотношениях, которые зависят от типа аппарата и режима его работы [169]. От скорости и энергии удара, температуры образца и, конечно, от механиче-

ских свойств самого вещества зависит, вызовет ли удар пластическую деформацию или разрушение. Кроме того, в одном и том же аппарате в разных областях механохимического реактора (например, на стенках и торцах барабана вибрационной шаровой мельницы) соотношение ударной и сдвиговой нагрузки может быть различным. Есть аппараты и режимы обработки, которые “заточены” под диспергирование, увеличение поверхности и уменьшение размеров частиц, при этом с минимальными нарушениями их внутренней структуры. Есть, напротив, аппараты и условия, при которых разрушение практически исключено, но зато происходит сильное разупорядочение внутренней структуры вплоть до аморфизации. Для шаровых мельниц важными параметрами являются масса, размер шаров и их суммарная нагрузка относительно массы вещества. Увеличение массы шара приводит к росту величины энергии удара и способствует диспергированию и активации вещества, в то время как увеличение размера шара и числа загружаемых шаров повышает вероятность возникновения контактов шара с веществом и реагентов друг с другом на поверхности шара в момент удара [4, 155–160, 170–174]. Чтобы разделить влияние размера и массы шара на превращение, можно использовать специально изготовленные “композитные” шары одинакового размера и различной массы либо одинаковой массы и различного размера [174]. Такие эксперименты позволяют понять, что важнее для конкретного превращения – площадь контактов (тогда большие шары лучше) или интенсивность воздействия, тогда при прочих равных условиях важно увеличить массу шара. Частота ударов – также важный варьируемый параметр. Если для химического процесса важны изменения в веществе, вызываемые непосредственно ударом, то более эффективна обработка с высокой частотой ударов. Если же, напротив, основное влияние на превращение оказывают явления, сопровождающие релаксацию напряжений, возникших в момент удара, то снижение частоты ударов может повысить эффективность механической обработки [152, 174–176]. Можно управлять соотношением между измельчением и активацией за счет пластической деформации, изменяя аппарат и режим механической обработки [4, 177], можно изменять соотношение сдвиг–удар, выбирая аппарат для воздействия, а также варьируя параметры работы одного и того же аппарата. Так, вальцы, экструдер, ступка подвергают вещество преимущественно сдвиговой нагрузке, а также нагреванию, сопровождающему трение частиц друг о друга. Планетарная и вибрационная шаровые мельницы подвергают частицы и удару, и трению, соотношение которых может изменяться в зависимости от выбранного режима работы: в режиме “качения” преобладает трение, в режиме

“полета шаров” – удар (рис. 3). В одном и том же сосуде для механической обработки могут реализовываться различные условия воздействия, например, вещество на торцах барабана вибрационной шаровой мельницы больше подвержено ударам, а на стенках – трению. Как следствие, состав продуктов в различных участках контейнера, например на боковых стенках и торцах барабана вибрационной шаровой мельницы, может различаться [152]. Описаны также эксперименты в модельных аппаратах, специально “заточенных” под определенные виды нагрузки [175, 176, 178], и показано, что результаты растирания и ударного воздействия могут быть противоположными, например, ударное воздействие приводит к синтезу из компонентов, в то время как совместное растирание, напротив, к разложению на компоненты [178].

Для смесей частиц помимо рассмотрения результатов механического воздействия на вещество, которые применимы к отдельной частице, очень важно также рассмотреть результаты механического воздействия на образец, которые характерны именно для ансамбля частиц. При этом результаты, которые характеризуют действие на отдельную частицу, могут претерпеть заметные изменения. Например, нагревание отдельной частицы при релаксации механических напряжений, деформации или раскалывании, безусловно, возможно. Возможно также частичное или полное плавление либо сублимация частицы в месте воздействия. В то же время при воздействии на ансамбль частиц к этим явлениям добавляется нагревание за счет межчастичных взаимодействий (например, трения), а плавление на контакте возможно при более низкой температуре, чем температуры плавления отдельных компонентов [50, 93, 95, 161]. Импульсы давления и температуры, создаваемые при механическом воздействии на смесь порошков, в присутствии небольших количеств жидкой фазы, удерживаемой в межчастичном пространстве, могут приводить к созданию гидротермальных условий [75, 76]. В ансамблях частиц возникают совершенно иные условия массопереноса, обеспечивающие эффективные константы диффузии, которые на порядки выше “обычных” коэффициентов диффузии внутри отдельной частицы или по ее поверхности, происходит “деформационное растворение” фаз друг в друге [179–182]. Эффекты сверхпластичности при деформационном перемешивании обеспечиваются механизмами массопереноса по межчастичным границам, которые можно упрощенно сравнить с механизмами пластичности отдельной частицы за счет скопления дислокаций, только роль “атомов” играют целые частицы вещества. При сильных ударных воздействиях массоперенос может обеспечиваться процессами, сходными с ионной имплантацией, т.е. один ком-

понент буквально “вбивается” в другой [183]. Примером может служить растворение вольфрама в железе и никеле в условиях механической обработки в вибрационной мельнице при комнатной температуре [184]. Было показано, что механическая обработка позволила атомам вольфрама внедриться не только в поверхностные слои никеля, но и распространиться на весь объем вещества.

Может произойти не только обогащение одного компонента смеси другим, но и одного или нескольких компонентов смеси материалом мелющих тел и реакционного сосуда. Если обрабатываемый материал тверже, чем материалы, которыми его механически обрабатывают, то масштабы загрязнения (“натир”, “напол”, *contamination*) могут быть очень значительными, достигая десятков процентов. Данное явление может не только быть нежелательным, но и использоваться для катализа превращения материалом мелющих тел. При использовании стальных шаров роль катализатора механохимического синтеза может играть не только железо, но и примеси переходных металлов в стали [185–188]. Шары, изготовленные из полимерных материалов, могут служить одновременно средством доставки или отвода жидкости, например, воды [189].

Наконец, механическое воздействие на ансамбль частиц может вызывать также перемешивание с образованием различных типов смесей. Иногда просто эффективного смешения достаточно, чтобы провести синтез. Примером является обработка в аппаратах, называемых “резонансный акустический смеситель” (*Resonance Acoustic Mixer, RAM*), синтез в которых еще называют “механохимией без шаров” [190–193]. До сих пор этот метод применялся только в органическом синтезе, поскольку для большинства изученных неорганических реакций требуется не просто смешать компоненты, но и значительно их активировать.

Перемешивание может сопровождаться деформацией частиц, их диспергированием, а также агрегацией частиц вплоть до образования твердых комков, не разбиваемых дальнейшей механической обработкой и препятствующих дальнейшему превращению. Причинами агрегации может быть как термическое “спекание” на контактах, так и “слеживание” из-за наличия в системе влаги (введенной специально, попавшей из атмосферного воздуха или выделившейся при разложении кристаллогидратов [95, 194, 195]). При этом форма, в которую добавлена вода, и ее источник могут влиять не только на смешивание и агрегацию, но и на состав продуктов механохимического синтеза [195]. Для предотвращения комкования добавляют специальные твердые добавки, разбавляющие реагенты и сорбирующие влагу. Ес-



ли процесс обработки периодически останавливать, растирать образовавшиеся комки, а затем продолжать обработку, то можно не только достичь полного превращения (чего можно было бы ожидать), но и получить совсем другие продукты, направив реакцию по иному маршруту [152].

На возможность диспергирования и характер образующихся смесей влияет соотношение твердости компонентов и размера их частиц. При совместной обработке твердых и мягких, хрупких и пластичных образцов частицы одного компонента могут “обмазываться” слоем другого компонента. Более твердый компонент может играть по отношению к мягкому и пластичному роль мелющего тела и сам подвергать его воздействию и “активации” путем деформации. На образование смеси при механической обработке может значительно влиять начальный размер частиц — абсолютный и особенно соотношение размеров частиц отдельных компонентов. В работе [152] было показано, что механическая обработка частиц одинакового размера может дать продукт иной стехиометрии, чем смесь, в которой один компонент представлен более крупными частицами, чем другой. На размер частиц продукта механохимического синтеза можно влиять, разбавляя исходную смесь реагентов твердым продуктом превращения. Так, в частности, получают наночастицы с узким распределением по размерам [23–25].

Во многих случаях перемешивание происходит наряду с активацией и диспергированием компонентов. На соотношение этих процессов оказывают влияние природа веществ, условия обработки и выбранный тип аппарата. Если учесть, что при этом происходит кратковременное локальное выделение тепла на контактах мелющих тел и частиц образца, которое затем может рассеиваться, передаваясь далее другим частицам смеси, то станет понятно, на фоне какой сложной макрокинетической картины разворачиваются механохимические реакции в смесях компонентов.

Явление, которое также можно считать специфичным именно для механохимического синтеза, связано с возможностью образования и сохранения в течение достаточно длительного времени промежуточных состояний, соединений, даже фаз, которые невозможны или нестабильны при термическом синтезе [196–198]. Это явление было подробно исследовано в работах, посвященных “мягкому механохимическому синтезу” (*soft mechanochemical synthesis*) [2]. Было показано, что при механохимическом взаимодействии твердых кислот и оснований, например безводных и гидратированных оксидов и гидроксидов, реакционная способность гидратированных оксидов выше из-за того, что молекулы воды образуют на контактах частиц “мостики”, способствующие началу и развитию химического превращения [2].

В последние годы резко вырос интерес к исследованиям механохимических реакций непосредственно в аппаратах во время обработки *in situ* и *operando*. Ряд инструментальных методов, позволяющих следить за составом и структурой реакционной смеси на всех этапах превращения, фиксировать промежуточные продукты и контролировать температуру, очень широк и включает, в частности, дифракцию [96, 170–174, 192, 193, 197–212], КР-спектроскопию [154, 213–215], рентгеновскую спектроскопию [216, 217], твердотельный ЯМР [218]. Предложены специальные конструкции аппаратов для механического воздействия, которые могут быть как совмещены с лабораторными приборами, так и установлены на станциях в центрах синхротронных исследований [218–221]. Но при всех явных преимуществах *in situ* и *operando* методов в плане непрерывного мониторинга процессов без вмешательства в их ход для отбора проб [222] выявлена серьезная проблема, обусловленная тем, что в поле зрения исследователя попадает не весь образец, а его малая часть, причем далеко не всегда представительная. Из-за того, что частицы образца все время перемещаются, а контакты образуются и исчезают, исследуются все время разные части образца, что затрудняет анализ и интерпретацию полученных данных. Выход части образца из поля зрения из-за налипания на стенки реактора и мелющие тела накладывается на наблюдаемую кинетику расходования реагентов из-за собственно превращения. Это делает проблематичным использование результатов *in situ* и *operando* экспериментов для количественных кинетических исследований и требует введения специальных нормировочных поправок [96].

Таким образом, можно подвести итог. Рассмотренные выше процессы, вызываемые в веществах механическим воздействием, обеспечивают особенности механохимического синтеза и его отличия от термического синтеза (табл. 1). Одно из основных отличий твердофазного синтеза при термической и механической обработке образца состоит в импульсном и локальном характере подавляющего большинства видов механического воздействия, т.е. реакция не просто протекает на контакте частиц реагентов, а само воздействие, вызывающее эту реакцию, действует не на все межчастичные контакты и не все время, которое образец находится в аппарате для механохимического синтеза. Второе важное отличие состоит в том, что механическое воздействие может не только быть непосредственной причиной химического превращения, но и влиять на него, обеспечивая возникновение контактов между реагентами, увеличивая их число и суммарную площадь, воздействовать на механизмы массопереноса между компонентами, на перевод одного или нескольких реагентов из твердой фазы в жид-

кую или газ. Оно может также устранять прежние межчастичные контакты, на которых происходит превращение. Следует отметить, что в случае термического синтеза процессы диспергирования и смешения реализуются в ходе подготовки смеси к последующей реакции при нагревании, а при механической обработке в аппарате происходит и диспергирование, и смешение, и активирование реагентов, и собственно химическое превращение. Химический синтез идет в области контактов частиц между собой, для его инициирования требуется контакт мелющего тела как минимум с частицей одного реагента (если не нескольких реагентов одновременно). Последовательные воздействия приходится на разные области частицы и на разные контакты. Даже в случаях, когда механическое воздействие может вызывать нагревание реагентов, тем самым переводя реакцию в разряд термических, а также инициировать их плавление, сублимацию, растворение, переводя процесс из твердой фазы во флюидную, особенностью механохимического синтеза является то, что эти термические процессы происходят локально и не постоянно во времени, импульсно, а продолжающаяся механическая обработка влияет и на процессы теплопереноса. Механохимический синтез, как и большинство твердофазных реакций, обусловлен физико-химическими процессами на межфазных границах в постоянно изменяющейся реакционной зоне, а для его описания необходимо учитывать макрокинетiku, процессы массо- и теплопереноса [223].

#### *Теоретические модели механохимического синтеза*

При теоретическом исследовании механической активации рассматривается как процесс трансформирования механической энергии в иные формы энергии [50, 224–226]. В работе [227] введено понятие величины химического потенциала твердого тела, подвергающегося механической обработке. В [226] получено дифференциальное уравнение изменения избыточной энергии с накопительным и релаксационным членами, а также предпринята попытка связать количество избыточной энергии с характеристиками материала и параметрами механического воздействия. В работе [228] для анализа систем, подвергающихся механообработке, рекомендовано применять аппарат неравновесной термодинамики, там же получено уравнение для коэффициента диффузии в деформируемом материале.

Расчет траекторий движения атомов в условиях изменения энергии системы при деформировании методом молекулярной динамики проведен в [145]. Теоретические оценки важных для механохимии максимальных импульсов давления и температуры, которые могут быть достигнуты в измельчаемом в планетарной мельнице материале

сделаны автором [157–159]. Различные аспекты проблематики развития механохимии, в том числе касающиеся математического моделирования механохимических реакций, рассмотрены в [229].

В работах [230, 231] выявлены зависимости фазового состава, структуры и других свойств активированных смесей от рабочих параметров мельницы, а именно числа соударений в единицу времени – предположения, часто используемого при теоретическом анализе процессов механохимического синтеза. Данное предположение с учетом в модели заданной величины локального разогрева на ударно-фрикционном контакте частиц позволило авторам [232, 233] с помощью оценочных формул в рамках теории Герца получить уравнения для количественных оценок скорости механохимической активации в энергонапряженном измельчителе. На основе полученных уравнений была построена модель, позволяющая определять степень протекания механохимического процесса от времени механообработки и других характеристик измельчительного устройства. Численное исследование влияния мелющих тел несферической формы на параметры ударно-фрикционной активации твердых тел проведено в [234].

#### *Общепринятые подходы к моделированию механохимических процессов: их особенности и недостатки*

В настоящее время используются три основных подхода для теоретического описания механохимических реакций.

Подход, основанный на тепловой модели, в которой полагается, что главным стимулирующим фактором для механохимических реакций является тепловыделение за счет диссипации тепла, возникающей при трении шаров и частиц активируемого вещества, при этом учитывается температура локальных разогревов. В [235] тепловая модель использовалась для объяснения детонации взрывчатых веществ, развивающейся между двумя скользящими телами. С помощью тепловой деформационной модели плазмы было дано объяснение множеству механохимических эффектов [50, 236]. В работах [237–239] показано, что при распространении трещины через кристалл тепловое возбуждение на острых поверхностях кристалла, образующих края трещины, может превышать 2000 К.

Достаточно широко распространен подход, базирующийся на модели короткоживущих активных центров и использующий идею зависимости степени активации химических процессов от количества активных центров, образующихся в момент разрушения твердого тела. С помощью данной модели была объяснена связь между механохимическими реакциями и электрохимически-

**Таблица 1.** Сравнение термического и механохимического синтеза твердое + твердое

Действие	Термический синтез	Механохимический синтез
Воздействие		
тип	Нагревание	Первично разные виды механического воздействия (рис. 4), но в результате релаксации напряжений возможен и разогрев образца
продолжительность	Непрерывное	Импульсное
пространственная однородность	В идеале – однородно по объему	Локально и все время на разные частицы и разные участки одной и той же частицы
Подготовка образца		
измельчение	Предшествует синтезу и далее не изменяется	Проводится либо нет перед синтезом, но в любом случае продолжается параллельно с синтезом
смешение		
таблетирование		
Протекание процесса		
во времени	Непрерывно	В зависимости от конкретной реакции – в момент нагружения и/или на разных этапах релаксации между импульсами воздействия
в пространстве	На контактах частиц, заданных при подготовке образца	На постоянно изменяющихся контактах частиц в месте механического воздействия
агрегатное состояние реагентов	Обычно твердое (локальное плавление на контактах – скорее исключение, чем правило; температура контролируется)	Изначально твердое, но на контактах часто возникают флюидизованные состояния, происходит контактное плавление, сублимация, растворение
реагирующая поверхность	Задана изначально в образце, может уменьшаться из-за образования на контактах частиц твердого продукта	Непрерывно изменяется в процессе механического воздействия, может возрастать (диспергирование) и уменьшаться (агрегация, экранирование твердым продуктом)
массоперенос	Преимущественно диффузионный режим	Преимущественно кинетический режим, конвективное перемешивание, деформационное перемешивание
теплоперенос	Обусловлен внешним нагревом, химической реакцией	Обусловлен внешним нагревом, химической реакцией, диссипацией энергии, тепловыделением в результате отжига структурных дефектов

ми процессами в твердых телах [240], а в работе [241] проведено детальное изучение механизмов образования свободных радикалов при механической активации кварца.

Третий подход заключается в использовании дислокационной модели, в которой принимается, что активация твердого вещества происходит в результате образования различного рода дефектов вследствие пластической деформации, возникающей в условиях механической обработки. Действительно, из литературы по механической обработке хорошо известно, что пластическая деформация играет важную роль в дальнейшем ускорении химических реакций. Так, интерметаллиды на основе никель-алюминиевой систе-

мы могут образовываться в наковальнях Бриджмена [242], а также в условиях механической активации порошковой смеси [243]. В настоящее время силовое механическое воздействие при экструзии в равных каналах становится очень популярным в качестве метода синтеза [244, 245]. В [74] было показано, что процесс диффузии ускоряется за счет увеличения плотности дефектов в пластически деформированных порошковых частицах.

Все вышеперечисленные подходы и построенные на их основе математические модели обладают двумя существенными недостатками. Во-первых, это невозможность проведения одновременного учета меняющихся в процессе механохимического



Рис. 5. Факторы ускорения химического превращения при механообработке.

синтеза основных параметров данного процесса, таких как температура, глубина химического превращения, площадь межфазной поверхности и т.д. Динамика перечисленных параметров в объеме механоактиватора будет зависеть, в частности, от интенсивности механического воздействия и скорости релаксации структурных возмущений, скорости измельчения порошковых частиц, температурного ускорения реакции от химического и диссипативного тепловыделений. Все эти факторы необходимо одновременно учитывать при исследовании скорости механохимической реакции.

Во-вторых, процессы механохимического синтеза в режиме горения или теплового взрыва являются макроскопическими, т.е. характеризующимися неизотермическим превращением в предстательном объеме механообрабатываемой порошковой смеси. Поэтому рассмотрение механохимического синтеза в механореакторе, в обязательном порядке используя законы сохранения энергии и массы, следует проводить в его объеме, а не на отдельных частицах или участках частиц. В таком случае результаты моделирования, например динамику температуры, можно сопоставить с показаниями специально установленных термопар. Для этого необходимо записать уравнение теплового баланса механореактора с источниками тепловыделения (химическое и диссипативное тепловыделение) и теплопотерями в мелющие тела и стенки мельницы, что в большинстве моделей механохимического синтеза не было сделано.

Отметим также, что для проверки правильности модели исключительно важно иметь экспериментальные данные, полученные в условиях, близких к моделируемым. В настоящее время большинство опытных данных получено именно для анализа процесса в макроскопическом приближении. В частности, замеры температуры и давления газа в реакторе, удельной поверхности смеси, химический, рентгенофазовый, рентгено-

структурный и другие анализы имеют дело со значительным количеством вещества, т.е. определяемые в результате величины являются макроскопическими. Именно такие осредненные величины – искомый результат математического моделирования в макроскопическом приближении.

#### *Ведущие факторы ускорения механохимических реакций*

Несмотря на большое количество экспериментальных работ и множество попыток моделировать механохимические процессы, в настоящее время не существует единой точки зрения на механизм процессов механосинтеза – до сих пор они достоверно не определены. В то же время надо полагать, что представленные различными исследователями теоретические подходы к описанию механохимических реакций в большинстве своем не являются взаимоисключающими, а дополняют друг друга. Сводку известных результатов по теоретическому изучению процессов механохимического синтеза можно найти, например, в монографиях и обзорах [9, 20, 50, 226, 246–251]. Анализ результатов данных работ позволяет выделить три первостепенных фактора ускорения гетерогенных химических реакций в механореакторах (рис. 5):

– кинетический. Изменение кинетики химического превращения обусловлено “накачкой” в реагирующие вещества дополнительной (избыточной) энергии, которая накапливается в образующихся структурных дефектах. Избыточная энергия уменьшает активационный барьер химической реакции. В экспериментальной практике об избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах, можно судить по уширению пиков рентгеновской дифракции, считая относительное уширение пиков пропорциональным запасенной вследствие механообработки энергии. Для оцен-

ки запасенной избыточной энергии используется также калориметрия. При этом измеряется количество тепла, выделенного при релаксации структурных несовершенств. Для интенсивных режимов механоактивации дополнительный разогрев от тепловой релаксации структурных несовершенств может составлять сотни градусов, соответственно, избыточная энергия составляет десятки кДж/моль. Для сравнения, при пластической деформации величина избыточной энергии на несколько порядков меньше. Такая большая избыточная энергия аккумулируется в результате изменения объема элементарной кристаллической решетки и сопоставима с энергией решетки;

- структурный. Действие структурного фактора проявляется в измельчении веществ и образовании межфазной поверхности, необходимой для реализации химического взаимодействия. В случае пластичных веществ образование реакционной поверхности происходит путем “намазывания” одного реагента на другой в местах их силового контакта в механореакторе. В ходе механического воздействия происходит непрерывное измельчение таких слоистых образований (“микрокомпозитов”) и формирование из них новых с более сложной внутренней структурой, в которой появляются продукты синтеза. Развитие этого процесса уменьшает размер отдельных слоев реагирующих веществ – масштаба гетерогенности, определяющего характерное время массопереноса реагентов друг к другу. В предельном случае масштаб гетерогенности становится настолько мал, что наиболее медленная (лимитирующая) стадия химического превращения переходит от массопереноса к собственно химической реакции;
- температурный. Температурное ускорение химической реакции (третий фактор) определяется тепловыделением от химического превращения и диссипативным тепловыделением, обусловленным интенсивным механическим воздействием мелющих тел на измельчаемый материал, стенки мельницы, а также внутренним движением порошковой среды. Это также очень значимый фактор. Несмотря на то, что масса реагирующей порошковой загрузки значительно меньше массы камеры мельницы и мелющих тел, непрерывная работа механореактора (например, в случае мельницы типа “АГО”) из-за существенного разогрева может не превышать и нескольких минут. При этом камера мельницы – механореактор – охлаждается водой.

#### *Теория макрокинетики механохимического синтеза*

В работах [252–255] была “построена”, а затем получила свое дальнейшее развитие [256–262] теория механохимического синтеза в макроскопическом приближении. Ниже приведены базовые положения этой теории:

- в макроскопическом приближении величины, характеризующие процесс (удельные избыточные энергии, глубина превращения, температура и др.), являются осредненными. Масштаб осреднения физико-химических величин существенно больше размера отдельных частиц. Поэтому единица объема, для которой записываются уравнения математической модели, содержит статистически представительную совокупность всех частиц с любыми возможными частностями, включая разные размеры частиц, неравномерность реагирования, различный запас избыточной энергии и другие отклонения от средних значений. При макроскопическом описании механосинтеза, когда оперируют с осредненными величинами, отмеченные детали и отклонения находятся вне рамок рассмотрения;
- механическая обработка порошковой смеси осуществляется в энергонапряженном механоактиваторе;
- ведущими факторами ускорения гетерогенных химических реакций в механоактиваторе являются кинетический (механическая активация реагентов), структурный (смешение, измельчение веществ и образование межфазной поверхности) и температурный (тепловыделение от химического превращения и диссипативное тепловыделение);
- выполняются критерии математической модели, а именно: соблюдение законов сохранения, непротиворечивость, соответствие ключевым опытными данным.

#### *Основные уравнения и соотношения*

Математическое описание механохимического синтеза включало замкнутую систему основных дифференциальных уравнений:

- сохранения энергии (теплого баланса вещества);
- сохранения массового баланса участвующих в механохимической реакции веществ;
- химической реакции с учетом вышеперечисленных факторов;
- изменения избыточной энергии в компонентах смеси;
- динамики реакционной поверхности;
- кинетики гетерогенной реакции;
- скорости налипания (самофутеровки) измельчаемого материала на внутреннюю поверхность барабана мельницы и мелющие тела;
- скорости намолта инертного вещества на механообработываемый материал.

Формализованное уравнение для скорости синтеза продукта F из смеси реагентов A + B в одностадийной необратимой реакции



имело вид:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(T) f(\alpha) F(S), \quad (1)$$

где  $\tau$  – время;  $T$  – температура;  $k(T) = k_0 \times \exp(-E/RT)$ ,  $k_0$ ,  $E$  – соответственно константа, предэкспонент и зависящая от степени механообработки энергия активации химической реакции;  $R$  – газовая постоянная;  $f(\alpha)$  – кинетический закон реакции;  $\alpha$  – глубина химического превращения, определенная как отношение массы продукта реакции к массе всей смеси;  $F(S)$  – функция межфазной поверхности.

Влияние избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах реагентов на эффективную энергию активации химической реакции, выражалось следующим образом:

$$E = E_0 - \phi_E, \quad (2)$$

где  $E_0$  – энергия активации химической реакции без механической обработки;  $\phi_E$  – доля избыточной энергии, влияющая на энергию активации химической реакции. В экспериментальной практике об избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах, можно судить по уширению пиков рентгеновской дифракции [263]. Таким образом, если относительное уширение равно  $\Delta h$ , то  $\phi = K\Delta h$  ( $K$  – коэффициент,  $\phi$  – величина запасенной в активированном веществе избыточной энергии).

Динамику изменения избыточной энергии определяли с помощью уравнения, учитывающего скорость ее накопления вследствие работы механоактиватора (первый член в правой части), релаксацию за счет отжига структурных дефектов (второй член) и переход части избыточной энергии из реагентов в продукт при химической реакции (третий член)

$$\frac{d\phi}{d\tau} = I - \phi m \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) - \frac{A d\alpha}{\alpha d\tau}, \quad (3)$$

где  $I$  – константа скорости накопления избыточной энергии;  $m$ ,  $U$  – предэкспонент и энергия активации релаксации избыточной энергии соответственно;  $A$  – коэффициент (в случае активации реагентов  $A = 0$ ).

Для оценки площади межфазной поверхности и величины ее изменения была введена безразмерная функция, которая характеризует динамику площади реакционной поверхности и в упрощенном виде может быть представлена соотношением:

$$F(S) = \frac{s_{AB}}{s_{mAB}} F(v_{AB}), \quad (4)$$

где  $s_{AB} = s_{mAB} (1 - e^{-k\tau})$  – формула, определяющая значение удельной поверхности частиц реагентов;  $s_{mAB}$  – максимальная величина удельной поверхности частиц, достигаемая при измельчении;

$k$  – коэффициент измельчения. Входящая в уравнение (4) функция  $F(v_{AB})$  определяет влияние на образование межфазной поверхности между реагентами А и В. По физическому смыслу  $F(v_{AB})$  имеет смысл вероятности образования поверхностей раздела, содержащей три вещества: реагенты А, В и продукт реакции F.

#### Результаты математического моделирования

В рамках макроскопической теории были построены, численно и аналитически исследованы математические модели механосинтеза для системы твердый реагент–активный газ и для гетерогенной системы твердых реагентов в волновом и объемном (тепловой взрыв) режимах протекания химической реакции [264–266] (рис. 6). В этих работах исследован также важный в практическом отношении случай двухстадийного механосинтеза, когда на первой стадии осуществляется активация реагентов, а на второй – собственно синтез с учетом и без учета фазового перехода в легкоплавком компоненте. Была изучена макрокинетика механосинтеза в трехкомпонентных системах [267], проведено математическое моделирование механосинтеза нанопорошков [268], исследована макрокинетика формирования частиц механокомпозиатов в механообрабатываемой порошковой смеси [260, 262, 269, 270].

В [255] проведены количественные расчеты синтеза в режиме прерывистой работы механореактора, когда его работа чередуется с остановками. Во время остановок происходит снижение температуры и частичная релаксация (“залечивание”) структурных дефектов.

Было показано, что если механоактивируемая система может претерпевать фазовый переход, то прерывистый режим необходимо организовать таким образом, чтобы достигаемая в процессе механообработки температура не превышала температуру фазового перехода. Иначе в системе могут возникнуть нежелательные явления, в частности, связанные с нормализацией ее структуры (релаксацией структурных дефектов) и плавлением порошковых частиц.

В работе [267] численными методами исследовано влияние предварительной механообработки на синтез в трехкомпонентной системе А–В–С, химическое превращение в которой проходит по двум конкурирующим реакциям с образованием продуктов F и L соответственно:



Показано, что путем различной механической обработки исходных компонентов реализуются разные режимы синтеза: отрыва, слияния и управления, определяемые структурой волны го-

МАКРОКИНЕТИКА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ



Рис. 6. Результаты математического моделирования в макроскопическом приближении процесса механохимического синтеза.

рения. Практическим аналогом подобной системы является система Ti–C–Ni, результат синтеза в которой – композит, состоящий из карбида титана и никелида титана [271].

На основе разработанных математических моделей предложен метод обратной задачи, позволяющий с использованием экспериментальных данных вычислять теплофизические и кинетические константы, определяющие механохимический синтез [255, 265].

Практическое применение теории и полученных результатов заключается в возможности диагностирования процесса и более эффективном поиске оптимальных условий механохимического синтеза. В качестве примера приведем одну из расчетных диаграмм, построенную в рамках макроскопической теории (рис. 7). На представленной диаграмме в безразмерных координатах “выраженная через число Семенова (Se) скорость теплоотвода  $1/Se$  [272] – время механической обработки  $\tau_{MO}$ ” показаны различные сценарии механохимического синтеза в механоактиваторе. Здесь число Семенова, в данном случае характеризующее интенсивность теплообмена механоактиватора с окружающей средой и повсеместно используемое для решения различных задач химического горения [272, 273], а также временной

параметр  $\tau_{MO}$  могут быть представлены следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} Se &= \frac{Q\rho V_W k_0 E}{\chi S_W R T_0^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right), \\ \tau_{MO} &= t_{MO} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $Q$  – тепловой эффект от реакции синтеза;  $\rho$  – плотность механообрабатываемой смеси;  $S_W$ ,  $V_W$  – площадь поверхности и объем механоактиватора соответственно;  $\chi$  – коэффициент теплообмена между механоактиватором и окружающей средой;  $T_0$  – температура окружающей среды;  $t_{MO}$  – размерное время механической обработки.

В области I синтез осуществляется в неизотермических условиях во взрывном неконтролируемом режиме, в II – под пределом теплового взрыва в условиях, приближенных к изотермическим. Область III соответствует значениям параметров, при которых реализуется не столько процесс механохимического синтеза как таковой, сколько происходит измельчение и активация уже конечного продукта реакции. Из анализа диаграммы следует, что под пределом теплового взрыва увеличивается возможность контролировать механо-

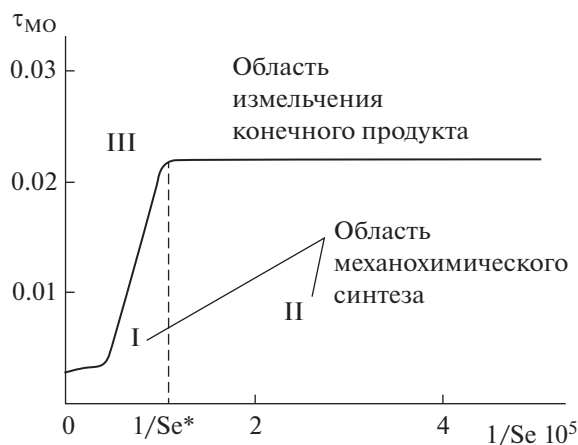


Рис. 7. Диаграмма, определяющая различные режимы механической обработки реакционной смеси [268].

синтез путем варьирования в достаточно широких пределах времени механической обработки.

Теория нашла применение для интерпретации экспериментальных результатов, характеризующих механохимический синтез в системах Ni–Al, Ti–Ni, Ti–C, Nb–Si, SiO<sub>2</sub>–Al, Ti–N. Было показано, что используемые для анализа процесса механохимического синтеза математические модели пригодны для прогностических оценок и анализа экспериментальных данных в макроскопическом приближении.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, к настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных данных в области механической активации и механохимического синтеза. На протяжении нескольких десятилетий предпринимаются попытки построения количественных моделей, описывающих механохимические превращения. Сложность такого описания состоит в том, что при проведении процесса в любом серийном аппарате, реально используемом в промышленности или лаборатории, кинетика превращения накладывается на макрокинетику поведения образца в аппарате, так что необходимо учитывать весь комплекс процессов массо- и теплопереноса, смешение в сочетании с деформацией, активацией, разогревом, диспергированием, агрегацией и т.д.

В таком случае основной проблемой корректного теоретического описания механохимических процессов становится их анализ на мезо- и микроуровнях, что в принципиальном плане является наиболее правильным вариантом. Однако возникающие при таком подходе сложности делают его труднореализуемым, так как в этом случае наряду с макроскопическим описанием ис-

следуемых процессов необходимо рассматривать их проявления на других масштабных уровнях, что, в свою очередь, требует решения многих дополнительных задач. Развитие количественного анализа механохимического синтеза может быть также реализовано комбинированным способом, включающим оценку параметров из специально поставленных экспериментов, проведение экспериментов в специально сконструированных и изготовленных аппаратах и моделирование отдельных стадий процесса на мезо- и микроуровнях.

Большинство исследований в области механохимического синтеза направлено на получение конкретных химических соединений. Имеются две принципиально различные возможности: 1) сначала оптимальным образом подготовить смесь, а затем подвергнуть ее также оптимальному типу механического воздействия уже для реализации собственно превращения, возможно, в другом аппарате; 2) попытаться совместить смешение и химическое превращение при механической обработке в каком-то аппарате. Второй подход кажется более простым, но на практике он часто дает худшие и менее воспроизводимые результаты. Для разных веществ и разных превращений нужны разные аппараты и режимы механической обработки. Подбирать их можно эмпирически, методом проб и ошибок, что требует много времени и ресурсов и не гарантирует успех. Другой путь состоит в изучении превращения сначала в модельных устройствах, чтобы затем перейти к масштабированию с использованием, возможно, различных аппаратов на разных этапах синтеза.

Использование макрокинетического описания механохимического синтеза в гетерогенных системах позволяет выявить характерные режимы процесса и условия их реализации. Пример подхода, предложенного для неорганического синтеза в относительно простых системах, иллюстрирует возможности такого моделирования. Модель может быть развита для описания органических систем и других типов механохимических реакций, включая реакции разложения и сложные многостадийные превращения. Возможны и другие модели, важно, чтобы они адекватно отражали главные особенности конкретного процесса, установленные в модельных, качественных и количественных экспериментах. Только осознанный подход и тщательное планирование исследовательских экспериментов позволят оптимизировать технологии конкретных процессов механохимического синтеза.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-13-50127 “Экспансия”. The work on this review was supported by a RFBR grant 19-13-50127.



### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boldyrev V.V., Avvakumov E.G.* // Russ. Chem. Rev. 1971. V. 40. № 10. P. 847. [*Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г.* // Успехи химии и химической технологии. 1971. Т. 40. № 10. С. 1835.] <https://doi.org/10.1070/RC1971v040n10ABEH001977>
2. *Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V.* Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Springer Science & Business Media, 2001. 208 p.
3. *Boldyrev V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 3. P. 177. [*Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203.] <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n03ABEH001205>
4. *Zyryanov V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 2. P. 105. [*Зырянов В.В.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 2. С. 107.] <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n02ABEH003709>
5. *Baláz P.* Mechanochemistry in Minerals Engineering. In Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. P. 257.
6. *James S.L., Adams C.J., Bolm C. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 1. P. 413. <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>
7. *Ranu B., Stolle A., Cravotto G. et al.* Ball milling towards green synthesis: applications, projects, challenges. Royal Society of Chemistry, 2014. 277 p.
8. *Margetic D., Štrukil V.* Mechanochemical organic synthesis. Elsevier, 2016. 386 p.
9. *Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 343 с.
10. *Achar T.K., Bose A., Mal P. et al.* // Org. Chem. 2017. V. 13. № 1. P. 1907. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.186>
11. *Do J.L., Friščić T.* // ACS Central Sci. 2017. V. 3. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00277>
12. *Andersen J., Mack J.* // Green Chem. 2018. V. 20. № 7. P. 1435. <https://doi.org/10.1039/C7GC03797J>
13. *Howard J.L., Cao Q., Browne D.L.* // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 12. P. 3080. <https://doi.org/10.1039/C7SC05371A>
14. *Chen D., Zhao J., Zhang P. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 162. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.024>
15. *Mucsi G.* // Chem. Engineer. Res. Design. 2019. V. 148. P. 460. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.06.029>
16. *Pérez-Venegas M., Juaristi E.* // ACS Sustain. Chem. Engineer. 2020. V. 8. P. 8881. <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.0c01645>
17. *de Oliveira P.F., Torresi R.M., Emmerling F. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2020. № 32. P. 16144. <https://doi.org/10.1039/D0TA05183G>
18. *Hong Z., Tan D., John R.A. et al.* // Science. 2019. V. 16. P. 312. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.05.042>
19. *Friščić T., Mottillo C., Titi H.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 132. № 3. P. 1018. <https://doi.org/10.1002/ange.201906755>
20. *Boldyrev V.V.* // Her. Russ. Acad. Sci. 2018. V. 88. № 2. P. 142. [*Болдырев В.В.* // Вестник РАН. 2018. Т. 88. № 3. С. 258.] <https://doi.org/10.7868/S086958731803012X>
21. *Rogachev A.S.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 9. P. 875. [*Рогачев А.С.* // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 875.] <https://doi.org/10.1070/RCR4884>
22. *Suryanarayana C.* // Research. 2019. P. 4219812. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>
23. *Tsuzuki T., McCormick P.G.* // Nanostruct. Mater. 1999. V. 12. № 1–4. P. 75. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00069-0)
24. *McCormick P.G., Tsuzuki T.* // Mater. Sci. Forum. 2002. V. 386–388. P. 377. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.386-388.377>
25. *McCormick P.G., Tsuzuki T., Robinson J.S. et al.* // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 12–13. P. 1008. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200107\)13:12/13<1008::AID-ADMA1008>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200107)13:12/13<1008::AID-ADMA1008>3.0.CO;2-Q)
26. *Ломовский О.И., Болдырев В.В.* Механохимия в решении экологических задач: анализ. обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. 221 с.
27. *Cagnetta G., Huang J., Yu G.* // Critical Rev. Environm. Sci. Techn. 2018. V. 48. № 7–9. P. 723. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1493336>
28. *Qiu W., Vakili M., Cagnetta G. et al.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 148. P. 543. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.171>
29. *Gomollon-Bel F.* // Chem. Int. 2019. V. 41. № 2. P. 12. <https://doi.org/10.1515/ci-2019-0203>
30. *Hernández J.G., Bolm C.* // J. Org. Chem. 2017. V. 82. № 8. P. 4007. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02887>
31. *Todres Z.V.* Organic mechanochemistry and its practical applications. CRC Press, 2006. 176 p. <https://doi.org/10.1201/9781420005882>
32. *Ranu B., Stolle A., Cravotto G. et al.* Ball milling towards green synthesis: applications, projects, challenges. Royal Society of Chemistry, 2014. 303 p.
33. *Declerck V., Nun P., Martinez J. et al.* // Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 49. P. 9318. <https://doi.org/10.1002/anie.200903510>
34. *Thorpe J.D., O'Reilly D., Friscic T. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 41. P. 8857. <https://doi.org/10.1002/chem.202001193>
35. *Gilman P.S., Benjamin J.S.* // Annual Rev. Mater. Sci. 1983. V. 13. № 1. P. 279.
36. *Ivanov E., Konstančuk I., Stepanov A. et al.* // J. Less-Common Metals. 1987. V. 131. № 1–2. P. 25. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90497-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90497-8)
37. *Suryanarayana C.* // Progress Mater. Sci. 2001. V. 46. № 1–2. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)

38. *Suryanarayana C., Ivanov E., Boldyrev V.V.* // Mater. Sci. Engineer. A. 2001. V. 304–306. P. 151.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01465-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01465-9)
39. *Ivanov E., Grigorieva T., Golubkova G. et al.* // Materials Lett. 1988. V. 7. № 1–2. P. 51.  
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(88\)90081-X](https://doi.org/10.1016/0167-577X(88)90081-X)
40. *Vaidya M., Muralikrishna G.M., Murty B.S.* // J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 5. P. 664.  
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37>
41. *Oke S.R., Ige O.O., Falodun O.E. et al.* // Int. J. Advanced Manufacturing Techn. 2019. V. 102. № 9–12. P. 3271.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-019-03400-2>
42. *El-Eskandarany M.S.* Mechanical alloying: Energy storage, protective coatings, and medical applications. Elsevier, 2020. 441 p.
43. *Wilkening M., Düvel A., Preishuber-Pflügl F. et al.* // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 2017. V. 232. № 1–3. P. 107.  
<https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1963>
44. *Harris V.G., Šepelák V.* // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 465. P. 603.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.100>
45. *Fabián M., Harničárová M., Valčík J. et al.* // J. Nanosci. Nanotechn. 2019. V. 19. № 6. P. 3654.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16492>
46. *Tkáčová K.* Mechanical activation of minerals. Veda, 1989. 155 p.
47. *Baláz P., Aláčová A., Achimovičová M. et al.* // Hydro-metallurgy. 2005. V. 77. № 1–2. P. 9.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.009>
48. *Baláz P., Guilmeau E., Daneu N. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 5. P. 1922.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.023>
49. *Chakurov C., Rusanov V., Koichev J.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 71. № 2. P. 522.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90261-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90261-1)
50. *Heinicke G.* Tribochemistry. C. Hanser, 1984. 495 p. [Хайнике Г. Трибохимия, М.: Мир, 1987].
51. *Panda T., Horike S., Hagi K. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2017. V. 56. № 9. P. 2453.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201612587>
52. *Sun Y., Jia X., Huang H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 6. P. 3180.  
<https://doi.org/10.1039/C9TA10409G>
53. *Ayoub G., Karadeniz B., Howarth A.J. et al.* // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 15. P. 5494.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01068>
54. *Szczęśniak B., Borysiuk S., Choma J. et al.* // Materials Horizon. 2020. V. 7. № 6. P. 1457.  
<https://doi.org/10.1039/D0MH00081G>
55. *Sharma A., Kopylov A., Zadorozhnyy M. et al.* // Metals. 2020. V. 10. № 7. P. 867.  
<https://doi.org/10.3390/met10070867>
56. *Šepelák V.* // Ann. Chim.-Sci. Mat. 2002. V. 27. № 6. P. 61.
57. *Baláz P., Achimovičová M., Baláz M. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7571.  
<https://doi.org/10.1039/C3CS35468G>
58. *Gadalov V.N., Gvozdev A.E., Kolmakov A.G. et al.* // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2020. V. 11. № 1. P. 198.  
<https://doi.org/10.1134/S2075113320010128>
59. *Baláz M., Achimovičová M., Baláz P. et al.* // Current Opinion Green Sustainable Chem. 2020. V. 24. P. 7.  
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.007>
60. *Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V.* // KONA Powder and Particle J. 2009. V. 27. P. 38.  
<https://doi.org/10.14356/kona.2009007>
61. *Xu C., De S., Balu A.M. et al.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 31. P. 6698.  
<https://doi.org/10.1039/C4CC09876E>
62. *Ralphs K., Hardacre C., James S.L.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7701.  
<https://doi.org/10.1039/C3CS60066A>
63. *Muñoz-Batista M.J., Rodriguez-Padron D., Puente-Santiago A.R. et al.* // ACS Sustain. Chem. 2018. V. 6. № 8. P. 9530.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01716>
64. *Chen H., Lin W., Zhang Z. et al.* // ACS Mater. Lett. 2019. V. 1. № 1. P. 83.  
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00064>
65. *Safronova T.V., Sadilov I.S., Chaikun K.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1088. [Сафронова Т.В., Садилов И.С., Чайкун К.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 916.]  
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19090174>
66. *Buzanov G.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1205. [Бузанов Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1026.]  
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19100027>
67. *Buzanov G.A., Simonenko N.P., Zhizhin K.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1482. [Бузанов Г.А., Симоненко Н.П., Жижин К.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1246.]  
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19120043>
68. *Feng T., Bates S., Carvajal M.T.* // Int. J. Pharm. 2009. V. 367. № 1–2. P. 16.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2008.10.011>
69. *Descamps M., Willart J.F.* // Adv. Drug Delivery Rev. 2016. V. 100. P. 51.  
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.01.011>
70. *Lei L., Koslowski M.* // Philosoph. Magaz. 2011. V. 91. № 6. P. 865.  
<https://doi.org/10.1080/14786435.2010.533135>
71. *Boldyreva E.* // Current Pharm. Design. 2016. V. 22. № 32. P. 4981. [http://benthamscience.com/journals/current-pharmaceutical\\_design/volume/22/issue/32/page/4981/](http://benthamscience.com/journals/current-pharmaceutical_design/volume/22/issue/32/page/4981/)
72. *Ivanov E.Y., Konstanchuk I.G., Bokhonov B.B. et al.* // Reactivity of Solids. 1989. V. 7. № 2. P. 167.  
[https://doi.org/10.1016/0168-7336/0168-7336\(89\)80026-9](https://doi.org/10.1016/0168-7336/0168-7336(89)80026-9)
73. *Bokhonov B., Konstanchuk I., Boldyrev V. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 153–154. P. 606.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90424-V](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90424-V)
74. *Bokhonov B., Konstanchuk I., Ivanov E. et al.* // J. Alloys Compounds. 1992. V. 187. № 1. P. 207.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90534-G](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90534-G)

75. *Kosova N.V., Khabibullin A.K., Boldyrev V.V.* // *Solid State Ionics*. 1997. V. 101–103. № 1. P. 53.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)84008-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)84008-8)
76. *Boldyrev V.V.* // *Powder Technol.* 2002. V. 122. № 2–3. P. 247.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00421-1](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00421-1)
77. *Tschakarov C.G., Gospodinov G.G., Bontschev Z.* // *J. Solid State Chem.* 1982. V. 41. № 3. P. 244.
78. *Takacs L.* // *Progress Mater. Science.* 2002. V. 47. № 4. P. 355.  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00002-0)
79. *Вутягин П.Ю.* // *Russ. Chem. Rev.* 1971. V. 40. № 11. P. 901. [*Бутягин П.Ю.* // *Успехи химии*. 1971. V. 40. № 11. P. 1937.]  
<https://doi.org/10.1070/RC1971v040n11ABEH001982>
80. *Urakaev F.K., Boldyrev V.V., Takach L. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 75. № 12. P. 1997. [*Уракаев Ф.К., Болдырев В.В., Такач Л.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. Т. 75. № 12. С. 2174.]
81. *Delogu F., Takacs L.* // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. № 19. P. 13331.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2090-1>
82. *Takacs L., Susol M.A.* // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 121. № 2. P. 394.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0053>
83. *Urakaev F.K., Shevchenko V.S., Chupakhin A.P. et al.* // *J. Mining Sci.* 2001. V. 37. № 6. P. 627.  
<https://doi.org/10.1023/A:1016039006739>
84. *Urakaev F.K.* // *Combust. Sci. Technol.* 2013. V. 185. № 3. P. 473.  
<https://doi.org/10.1080/00102202.2012.726668>
85. *Takacs L.* // *Faraday Discuss.* 2014. V. 170. P. 251.  
<https://doi.org/10.1039/C3FD00133D>
86. *Belenguier A.M., Cruz-Cabeza A.J., Lampronti G.I. et al.* // *Cryst. Eng. Comm.* 2019. V. 21. № 13. P. 2203.  
<https://doi.org/10.1039/C3FD00133D>
87. *Belenguier A.M., Lampronti G.I., Cruz-Cabeza A.J. et al.* // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 11. P. 6617.  
<https://doi.org/10.1039/C6SC03457H>
88. *Belenguier A.M., Lampronti G.I., De Mitri N. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 49. P. 17051.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b08549>
89. *Germann L.S., Arhangelskis M., Eter M. et al.* // *Chem. Sci. Advance Article*. 2020. V. 56. № 11. P. 10092.  
<https://doi.org/10.1039/D0SC03629C>
90. *Viedma C., McBride J.M., Kahr B. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2013. V. 52. № 40. P. 10739.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201303915>
91. *Viedma C., Lennox C., Cuccia L. A. et al.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 33. P. 4547.  
<https://doi.org/10.1039/C9CC10047D>
92. *Uemura N., Hosaka M., Washio A. et al.* // *Cryst. Growth Design*. 2020. V. 20. № 8. P. 4898.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00829>
93. *Thiessen P.-A., Heinike G., Schober E.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1970. V. 377. № 1. P. 20.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19703770104>
94. *Koch C.C.* // *Annual Rev. Mater. Sci.* 1989. V. 19. P. 121.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.19.080189.001005>
95. *Boldyreva E.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 18. P. 7719.  
<https://doi.org/10.1039/C3CS60052A>
96. *Michalchuk A.A., Tumanov I.A., Konar S. et al.* // *Advanced Science*. 2017. V. 4. № 9. P. 1700132.  
<https://doi.org/10.1002/advs.201700132>
97. *Lacey P.M.C.* // *J. Appl. Chem.* 1954. V. 4. № 5. P. 257.
98. *Туманок А.* // *Сиб. хим. журн.* 1991. V. 65. С. 136.
99. *Fan L.T., Chen S.J., Watson C.A.* // *Industr. Eng. Chem.* 1970. V. 62. № 7. P. 53.
100. *Fan L.T., Chen Y.M., Lai F.S.* // *Powder Technol.* 1990. V. 61. № 3. P. 255.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(90\)80092-D](https://doi.org/10.1016/0032-5910(90)80092-D)
101. *Poux M., Fayolle P., Bertrand J. et al.* // *Powder Technol.* 1991. V. 68. № 3. P. 213.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(91\)80047-M](https://doi.org/10.1016/0032-5910(91)80047-M)
102. *Cooke M.H., Stephens D.J., Bridgwater J.* // *Powder Technol.* 1976. V. 15. № 1. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(76\)80025-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(76)80025-3)
103. *Bridgwater J.* // *Particuology*. 2010. V. 8. № 6. P. 563.  
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.07.001>
104. *Rosato A.D., Lan Y., Wang D.T.* // *Powder Technol.* 1991. V. 66. № 2. P. 149.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(91\)80096-2](https://doi.org/10.1016/0032-5910(91)80096-2)
105. *Hersey J.A.* // *Powder Technol.* 1975. V. 11. № 1. P. 41.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(75\)80021-0](https://doi.org/10.1016/0032-5910(75)80021-0)
106. *Yeung C.C., Hersey J.A.* // *Powder Technol.* 1979. V. 22. № 1. P. 127.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(79\)85015-9](https://doi.org/10.1016/0032-5910(79)85015-9)
107. *Ho T., Hersey J.A.* // *Powder Technol.* 1979. V. 2. № 2. P. 191.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(79\)87006-0](https://doi.org/10.1016/0032-5910(79)87006-0)
108. *Lai F., Hersey J.A., Staniforth J.N.* // *Powder Technol.* 1981. V. 28. № 1. P. 17.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(81\)87004-0](https://doi.org/10.1016/0032-5910(81)87004-0)
109. *Williams J.C.* // *Powder Technol.* 1976. V. 15. № 2. P. 237.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(76\)80052-6](https://doi.org/10.1016/0032-5910(76)80052-6)
110. *Williams J.C.* // *Powder Technol.* 1976. V. 15. № 2. P. 245.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(76\)80053-8](https://doi.org/10.1016/0032-5910(76)80053-8)
111. *Hogg R.* // *KONA*. 2009. V. 27. P. 3.  
<https://doi.org/10.14356/kona.2009005>
112. *Chibwe D.K., Evans G.M., Doroodchi E. et al.* // *Powder Technol.* 2020. V. 360. P. 481.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.079>
113. *Yip C.W., Hersey J.A.* // *Powder Technol.* 1977. V. 16. № 1. P. 189.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(77\)85034-1](https://doi.org/10.1016/0032-5910(77)85034-1)
114. *Kaya E., Hogg R., Kumar S.* // *KONA*. 2002. V. 20. P. 188.  
<https://doi.org/10.14356/kona.2002021>
115. *Staniforth J.N.* // *Powder Technol.* 1985. V. 45. № 1. P. 73.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(85\)85062-2](https://doi.org/10.1016/0032-5910(85)85062-2)
116. *Nienow A.W., Edwards M.F., Harnby N. et al.* *Mixing in the Process Industries*. London: Butterworths-Heinemann, 1997. 429 p.
117. *Rhodes M.J., Wang X.S., Nguyen M. et al.* // *Chem. Eng. Sci.* 2001. V. 56. № 8. P. 2859.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00524-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00524-8)

118. *Thiel W.J., Nguyen L.T., Stephenson P.L.* // Powder Technol. 1983. V. 34. № 1. P. 75.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(83\)87030-2](https://doi.org/10.1016/0032-5910(83)87030-2)
119. *Rowe P.N., Nienow A.W.* // Powder Technol. 1976. V. 15. № 2. P. 141.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(76\)80042-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(76)80042-3)
120. *Meyer K., Zimmermann I.* // Powder Technol. 2004. V. 139. № 1. P. 40.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2003.09.007>
121. *Stephenson P.L., Thiel W.J.* // Powder Technol. 1980. V. 25. № 1. P. 115.  
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(80\)87017-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(80)87017-3)
122. *Ioffe A.F.* // Usp. Fiz. Nauk. 1936. V. 16. P. 847.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0016.193607c.0847>
123. *Rehbinder P.* // Nature. 1947. V. 159. P. 866.  
<https://doi.org/10.1038/159866a0>
124. *Roscoe R.* // Nature. 1934. V. 133. P. 912.  
<https://doi.org/10.1038/133912a0>
125. *Dutoit D.C., Schneider M., Fabrizioli P. et al.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 2. P. 271.  
<https://doi.org/10.1039/A606226A>
126. *Thomas J.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988. V. 27. № 12. P. 1673.  
<https://doi.org/10.1002/anie.198816731>
127. *Boldyreva E.V.* // Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies. Springer, Dordrecht, 1999. P. 151.
128. *Oswald H.R., Reller A.* // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. № 8. P. 1323.  
<https://doi.org/10.1351/pac198961081323>
129. *Dutoit D.C.M., Schneider M., Baiker A.* // J. Catalys. 1995. V. 153. № 1. P. 165.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1118>
130. *Schicker S., García D.E., Gorlov I. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 10. P. 2607.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02130.x>
131. *Liu P., Rong X., Laru J. et al.* // Int. J. Pharm. 2011. V. 411. № 1–2. P. 215.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.03.050>
132. *Boldyrev V.* // Treatise on Materials Science Technology. Elsevier, 1983. V. 19. P. 185.
133. *Boldyreva E.V.* // The Future of Dynamic Structural Science. Dordrecht: Springer, 2014. P. 77.
134. *Болдырев В.В.* // Кинетика и катализ. 1972. V. 13. № 6. P. 1411.
135. *Боуден Ф.П., Иоффе А.Д.* Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. литер., 1955. 119 с. [*Bowden F.P., Ioffe A.D.* Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids, Cambridge University Press, Revised Edition 1985, ISBN-10: 0521312337].
136. *Gilman J.J., Tong H.C.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 9. P. 3479.  
<https://doi.org/10.1063/1.1660757>
137. *Gilman J.J.* // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. № 11. P. 1262.  
<https://doi.org/10.1063/1.1722249>
138. *Gilman J.J.* // Science. 1996. V. 274. № 5284. P. 65.  
<https://doi.org/10.1126/science.274.5284.65>
139. *Boldyrev V., Awwakumow E., Strugowa L. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. V. 393. № 2. P. 152.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19723930209>
140. *Болдырев В., Зарко Э., Дерibas А.* // Химия высоких энергий. 1967. V. 1. № 2. P. 177.
141. *Болдырев В.В., Регель В.Р., Поздняков О.Ф. и др.* // Докл. АН СССР. 1975. V. 221. № 3. P. 634.
142. *Senna M., Fujiwara Y., Isobe T. et al.* // Solid State Ionics. 2001. V. 141–142. P. 31.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00717-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00717-2)
143. *Michalchuk A.A., Trestman M., Rudić S. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 33. P. 19539.  
<https://doi.org/10.1039/C9TA06209B>
144. *Bu R., Xiong Y., Zhang C.* // Cryst. Growth Design. 2020. V. 20. № 5. P. 2824.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00367>
145. *Гайнутдинов И.И., Павлохин Ю.Т.* // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. М.: Компьютерное моделирование, 2001. С. 167.
146. *Tricker A.W., Samaras G., Heibisch K.L. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 382. P. 122954.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122954>
147. *Takacs L., Šepelák V.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 16–17. P. 5487.  
<https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000039271.90810.5b>
148. *You S., Chen M.W., Dlott D.D. et al.* // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 6581.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms7581>
149. *Боуден Ф., Иоффе А.* Быстрые реакции в твердых веществах. Пер. с англ. Изд-во иностр. литер., 1962. 244 с. [*Bowden F.P., Ioffe A.D.* Fast Reactions in Solids. London: Butterworths Scientific Publications, 1958. 249 p.]
150. *Thiessen P.-A., Meyer K., Heinike G.* Grundlagen der Tribochemie. Berlin: Akademie Verlag, 1967. 267 p.
151. *Ma X., Yuan W., Bell S.E. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 13. P. 1585.  
<https://doi.org/10.1039/C3CC47898J>
152. *Michalchuk A.A., Tumanov I.A., Drebushchak V.A. et al.* // Faraday Discuss. 2014. V. 170. P. 311.  
<https://doi.org/10.1039/C3FD00150D>
153. *Zavaliangos A., Galen S., Cunningham J. et al.* // J. Pharm. Sci. 2008. V. 97. № 8. P. 3291.  
<https://doi.org/10.1002/jps.21229>
154. *Kulla H., Haferkamp S., Akhmetova I. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 20. P. 5930.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201800147>
155. *Delogu F., Deidda C., Mulas G. et al.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 16–17. P. 5121.  
<https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000039194.07422.be>
156. *Charlot F., Bernard F., Gaffet E. et al.* // Acta Materialia. 1999. V. 47. № 2. P. 619.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00368-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00368-1)
157. *Уракаев Ф.Х.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. V. 3. № 7. С. 5.
158. *Urakaev F.K., Boldyrev V.V.* // Powder Technol. 2000. V. 107. № 1–2. P. 93.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00175-8)
159. *Urakaev F.K., Boldyrev V.V.* // Powder Technol. 2000. V. 107. № 3. P. 197.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00200-4](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00200-4)

160. *Humphry-Baker S.A., Garroni S., Delogu F. et al.* // Nature Mater. 2016. V. 15. № 12. P. 1280. <https://doi.org/10.1038/nmat4732>
161. *Gerasimov K.B., Boldyrev V.V.* // Mater. Res. Bull. 1996. V. 31. № 10. P. 1297. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(96\)00114-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(96)00114-6)
162. *Friedrich J., Herr U., Samwer K.J.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 5. P. 2464. <https://doi.org/10.1063/1.372203>
163. *Leonardi M., Villacampa M., Menéndez J.C.* // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 8. P. 2042. <https://doi.org/10.1039/C7SC05370C>
164. *Hernández J.G., Butler I.S., Frišćić T.* // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 9. P. 3576. <https://doi.org/10.1039/C4SC01252F>
165. *Boyd N.C., Steelman G.W., Hanusa T.P.* // ACS omega. 2018. V. 3. № 7. P. 8149. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00943>
166. *Singh P., Yadav P., Mishra A. et al.* // ACS omega. 2020. V. 5. № 8. P. 4223. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04117>
167. *Gaffet E., Bernard F., Niepce J.C. et al.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 1. P. 305. <https://doi.org/10.1039/A804645J>
168. *Basset D., Miani F., Le Caër G.* // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. № 3. P. 217. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90149-6](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90149-6)
169. *Boldyrev V.V.* // Proceed. Indian National Sci. Acad. 1986. V. 52. P. 400.
170. *Michalchuk A.A., Tumanov I.A., Boldyreva E.V.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13380. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2324-2>
171. *Kulla H., Fischer F., Benemann S. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2017. V. 19. № 28. P. 3902. <https://doi.org/10.1039/C7CE00502D>
172. *Fischer F., Fendel N., Greiser S. et al.* // Org. Process Res. Devel. 2017. V. 21. № 4. P. 655. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00435>
173. *Yuan Y., Wang L., Li D. et al.* // Cryst. Growth Design. 2018. V. 18. № 12. P. 7244. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01320>
174. *Michalchuk A.A., Tumanov I.A., Boldyreva E.V.* // Cryst. Eng. Comm. 2019. V. 21. № 13. P. 2174. <https://doi.org/10.1039/C8CE02109K>
175. *Lyakhov N.Z.* In Folia Montana, Proceed. Conference Tataraman-94, Works of Mining Inst. Slovak.Acad. Sci. 1984. P. 40.
176. *Tumanov I.A., Achkasov A.F., Boldyreva E.V. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2011. V. 13. № 7. P. 2213. <https://doi.org/10.1039/C0CE00869A>
177. *Boldyrev V.V., Pavlov S.V., Goldberg E.L.* // Int. J. Miner. Process. 1996. V. 44. P. 181. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(95\)00028-3](https://doi.org/10.1016/0301-7516(95)00028-3)
178. *Tumanov I.A., Myz S.A., Boldyreva E.V. et al.* // Dokl. Chem. V. 457. № 2. P. 154. [Туманов И.А., Ачкасов А.Ф., Мызь С.А. и др. // Докл. АН. 2014. Т. 457. № 6. С. 670.] <https://doi.org/10.1134/S0012500814080059>
179. *Vasil'ev L.S., Lomaev I.L., Elskov E.P.* // Phys. Met. Metallogr. V. 102. № 2. P. 186. [Васильев Л.С., Ломаев И.Л., Елсуков Е.П. // ФММ. 2006. Т. 102. № 2. С. 201.] <https://doi.org/10.1134/S0031918X06080102>
180. *Emelyanov V.I., Panin I.M.* // Phys. Solid State. 2000. V. 42. № 6. P. 1058. <https://doi.org/10.1134/1.1131348> [Емельянов В.И., Панин И.М. // Физика тв. тела. 2000. Т. 42. № 6. С. 1026.]
181. *Васин Р.А., Еникеев Ф.У.* Введение в механику сверхпластичности. Уфа: Гилем, 1998. 282 с.
182. *Pshenichnyuk A.I., Kaibyshev O.A., Astanin V.V.* // Phys. Solid State. 1997. V. 39. № 12. P. 1947. [Пшеничнюк А.И., Кайбышев О.А., Астанин В. В. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. № 12. С. 2179.] <https://doi.org/10.1134/1.1130206>
183. *Grant D.M., Green S.M., Wood J.V.* // Acta Metallurg. Mater. 1995. V. 43. № 3. P. 1045. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)00310-E](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)00310-E)
184. *Релушко П.Ф., Берестецкая И.В., Бутягин П.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2858.
185. *Cook T.L., Walker J.A.Jr., Mack J.* // Green Chem. 2013. V. 15. P. 617. <https://doi.org/10.1039/c3gc36720g>
186. *Chen L., Bovee M.O., Lemma B.E. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. P. 11084. <https://doi.org/10.1002/anie.201504236>
187. *Haley R.A., Zellner A.R., Krause J.A. et al.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 2464. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00363>
188. *Sawama Y., Yasukawa N., Ban K. et al.* // Org. Lett. 2018. V. 20. № 10. P. 2892. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00931>
189. *Bouvarit N., Palix R.M., Arkhipov S.G. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2018. V. 20. № 13. P. 1797. <https://doi.org/10.1039/C7CE02221B>
190. *Anderson S.R., am Ende D.J., Salan J.S. et al.* // Propellants Explos. Pyrotechn. 2014. V. 39. № 5. P. 637. <https://doi.org/10.1002/prep.201400092>
191. *am Ende D.J., Anderson S.R., Salan J.S.* // Org. Process Res. Develop. 2014. V. 18. № 2. P. 331. <https://doi.org/10.1021/op4003399>
192. *Michalchuk A.A., Hope K.S., Kennedy S.R. et al.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 32. P. 4033. <https://doi.org/10.1039/C8CC02187B>
193. *Titi H.M., Do J.L., Howarth A.J. et al.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 7578. <https://doi.org/10.1039/D0SC00333F>
194. *Tumanov I.A., Michalchuk A.A.L., Politov A.A. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2017. V. 19. № 21. P. 2830. <https://doi.org/10.1039/C7CE00517B>
195. *Losev E.A., Boldyreva E.V.* // Cryst. Eng. Comm. 2014. V. 16. № 19. P. 3857. <https://doi.org/10.1039/C3CE42321B>
196. *Tumanov I.A., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 6. P. 1014. [Туманов И.А., Ачкасов А.Ф., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 6. С. 1125.] <https://doi.org/10.1134/S003602441206026X>
197. *Štrukil V., Gracin D., Magdysyuk O. V. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 29. P. 8440. <https://doi.org/10.1002/anie.201502026>

198. Kulla H., Greiser S., Benemann S. et al. // Cryst. Growth Design. 2017. V. 17. № 3. P. 1190. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01572>
199. Friščić T., Halasz I., Beldon P.J. et al. // Nature Chem. 2013. V. 5. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.1038/nchem.1566>
200. Ban V., Tumanov N., Sadikin Y. et al. // Acta Crystallogr. 2016. V. A72. Part 1. P. 131. <https://doi.org/10.1107/S2053273314024425>
201. Lukin S., Stolar T., Tireli M. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 56. P. 13941. <https://doi.org/10.1002/chem.201702489>
202. Stroh J., Ali N.Z., Maierhofer C. et al. // ACS Omega. 2019. V. 4. № 4. P. 7734. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00560>
203. Germann L.S., Emmerling S.T., Wilke M. et al. // ChemRxiv. 2020. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.11996589.v1>
204. Julien P.A., Germann L.S., Titi H.M. et al. // Chem. Sci. 2020. V. 11. № 9. P. 2350. <https://doi.org/10.1039/C9SC06224F>
205. Lukin S., Stolar T., Lončarić I. et al. // Inorg. Chem. 2020. Advance Article. <https://doi.org/10.1021/acs.inorg.chem.0c01196>
206. Stolar T., Lukin S., Tireli M. et al. // ACS Sust. Chem. Engineer. 2019. V. 7. № 7. P. 7102. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00043>
207. Uzarević K., Štrukil V., Mottillo C. et al. // Cryst. Growth Design. 2016. V. 16. № 4. P. 2342. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00137>
208. Halasz I., Friščić T., Kimber S.A. et al. // Faraday Discuss. 2014. V. 170. P. 203. <https://doi.org/10.1039/C4FD00013G>
209. Bataev I.A., Lazurenko D.V., Bataev A.A. et al. // Acta Materialia. 2020. V. 196. P. 355. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.049>
210. Katsenis A.D., Puškarić A., Štrukil V. et al. // Nature Commun. 2015. V. 6. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms7662>
211. Užarević K., Halasz I., Friščić T. // J. Phys. Chem. Letters. 2015. V. 6. № 20. P. 4129. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01837>
212. Julien P.A., Užarević K., Katsenis A.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 9. P. 2929. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13038>
213. Lin H., Zhang G., Hsu P. et al. // Microchem. J. 2013. V. 110. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.01.004>
214. Gracin D., Štrukil V., Friščić T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2014. V. 53. № 24. P. 6193. <https://doi.org/10.1002/anie.201402334>
215. Julien P.A., Malvestiti I., Friščić T. // Beilstein J. Org. Chem. 2017. V. 13. № 1. P. 2160. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.216>
216. de Oliveira P.F.M., Michalchuk A., Buzanich A.D.O.G. et al. // ChemRxiv. 2020. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv12290756.v1>
217. de Oliveira P.F.M., Michalchuk A.A., Buzanich A.G. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 10329. <https://doi.org/10.1039/d0cc03862h>
218. Schiffmann J.G., Emmerling F., Martins I.C. et al. // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2020. V. 109. P. 101687. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2020.101687>
219. Ban V., Sadikin Y., Lange M. et al. // Analyt. Chem. 2017. V. 89. № 24. P. 13176. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02871>
220. Tumanov N., Ban V., Poulain A. et al. // J. Appl. Cryst. 2017. V. 50. Part 4. P. 994. <https://doi.org/10.1107/S1600576717006744>
221. Halasz I., Kimber S.A., Beldon P.J. et al. // Nature Protocols. 2013. V. 8. № 9. P. 1718. <https://doi.org/10.1038/nprot.2013.100>
222. Friščić T., James S.L., Boldyreva E.V. et al. // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 29. P. 6248. <https://doi.org/10.1039/C5CC90113H>
223. Boldyrev V., Boldyreva E. // Mater. Sci. Forum. 1992. V. 88–90. P. 711. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.88-90.711>
224. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
225. Бобков С.П. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 3. С. 3.
226. Активная поверхность твердых тел: тематический сборник / Под ред. Дистлера Г.И., Бутягина П.Ю. М., 1976. 379 с.
227. Гутман Э.М. Механохимия материалов и защита от коррозии. М.: Металлургия, 1981. 299 с.
228. Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н. и др. // Порошковая металлургия. 1993. Т. 319. № 2. С. 37.
229. Бутягин П.Ю. // Russ. Chem. Rev. 1994. V. 63. № 12. P. 965. [Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.] <https://doi.org/10.1070/RC1994v063n12ABEH000129>
230. Delogu F. // Scr. Mater. 2013. V. 69. № 3. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.03.033>
231. Delogu F., Takacs L. // Acta Mater. 2014. V. 80. P. 435. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.036>
232. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. // Inorg. Mater. 1999. V. 35. № 4. P. 405. [Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 4. С. 491.]
233. Urakaev F.Kh., Ketegenov T.A., Tyumentseva O.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. № 5. P. 710. [Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 828.]
234. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Катранова З.А. и др. // Материаловедение. 2007. № 3. С. 13.
235. Bowden F.P., Thomas P.H. // Proc. R. Soc. London A. 1954. V. 223. P. 29.
236. Thiessen P., Mayer G., Heinike K. Grundlagen der Tribochemie. Berlin, 1967. 194 p.
237. Fox P.G., Soria-Ruiz J. // Proc. R. Soc. London A. 1970. V. 317. P. 79.
238. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V., Regel V.R. et al. // Kinet. Cat. 1977. V. 18. P. 350.
239. Weichert R., Schonert K. // J. Mech. Phys. Solids. 1974. V. 22. № 2. P. 127. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(74\)90018-0](https://doi.org/10.1016/0022-5096(74)90018-0)

240. *Gutman E.M.* Mechanochemistry of Materials. Materials Engineering Dept., Ben-Gurion University, Beer-Sheva, Israel, 1998. 215 p.
241. *Butyagin P. Y.* // *Colloid J.* 1999. V. 61. № 5. P. 537.
242. *Ivanov E., Neverov V., Jitnikov N. et al.* // *Mater. Lett.* 1988. V. 7. № 1–2. P. 57.  
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(88\)90083-3](https://doi.org/10.1016/0167-577X(88)90083-3)
243. *Ivanov E., Golubkova G. V., Grigorieva T.F.* // *Reactivity of Solids.* 1990. V. 8. № 1–2. P. 73.  
[https://doi.org/10.1016/0168-7336\(90\)80009-9](https://doi.org/10.1016/0168-7336(90)80009-9)
244. Investigations and applications of severe plastic deformation / Ed. Lowe T.C., Valie R.Z. NATO Science Series. Series 3. High Technology. 2000. V. 80. 394 p.
245. *Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V.* // *Prog. Mater. Sci.* 2000. V. 45. № 2. P. 103.  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
246. *Болдырев В.В.* // *Вестник РФФИ.* 2004. Т. 37. № 3. С. 38.
247. *Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н.* Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. 208 с.
248. *Butyagin P.Yu., Streletskii A.N.* // *Phys. Solid State.* 2005. V. 47. 35. P. 856. DOI:HYPERLINK "https://doi.org/10.1134/1.1924845" \t "\_blank" 10.1134/1.1924845. [*Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н.* // *ФТТ.* 2005. Т. 47. № 5. С. 830.]
249. *Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З.* Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
250. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
251. *Khina B.B.* Combustion Synthesis of Advanced Materials. N.Y.: Nova Sci. Publ., 2010. 110 p.
252. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2008. V. 42. № 1. P. 54. [*Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В.* // *ТОХТ.* 2008. Т. 42. № 1. С. 57.]  
<https://doi.org/10.1134/S0040579508010077>
253. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2008. V. 42. № 2. P. 187. [*Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В.* // *ТОХТ.* Т. 42. № 2. С. 198.]  
<https://doi.org/10.1134/S0040579508020115>
254. *Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В.* Макрокинетика неизотермического синтеза в гетерогенных системах // *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий.* Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2009. Вып. 19. С. 127.
255. *Смоляков В.К., Лапшин О.В.* Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2011. 192 с.
256. *Lapshin O.V., Smolyakov V.K., Boldyreva E.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. № 1. P. 66. [*Лапшин О.В., Смоляков В.К., Болдырева Е.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 1. С. 76.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036024417120159>
257. *Lapshin O.V., Ivanova O.V.* // *IOP Conf. Series: J. Phys.: Conf. Series.* 2020. V. 1214.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1459/1/012013>
258. *Lapshin O.V., Boldyrev V.V., Boldyreva E.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. № 8. P. 1252.  
<https://doi.org/10.1134/S0044453719080181> [*Лапшин О.В., Болдырев В.В., Болдырева Е.В.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 8. С. 1.]
259. *Lapshin O.V., Ryabkova A.I.* // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series.* 2019. V. 1214. P. 012013.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1214/1/012013>
260. *Lapshin O.V., Smolyakov V.K.* // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2013. V. 22. № 3. P. 135.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386213030059>
261. *Lapshin O.V.* // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series.* 2018. V. 1115. P. 042009.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/4/042009>
262. *Lapshin O.V.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 2. P. 349. [*Лапшин О.В.* // *ТОХТ.* 2020. Т. 54. № 1. С. 236.]  
<https://doi.org/10.31857/S0040357120010121>
263. *Болдырев В.В.* Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
264. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Maksimov Yu.M.* // *Comb. Expl. Shock Waves.* 2003. V. 39. № 6. P. 659. [*Смоляков В.К., Лапшин О.В., Максимов Ю.М.* // *ФГВ.* 2003. Т. 39. № 6. С. 56.]  
<https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000007679.82109.ee>
265. *Smolyakov V.K., Itin V.I., Golobokov N.N. et al.* // *Comb. Expl. Shock Waves.* 2005. V. 41. № 5. P. 566. [*Смоляков В.К., Итин В.И., Голобоков Н.Н. и др.* // *ФГВ.* 2005. Т. 41. № 5. С. 92.]  
<https://doi.org/10.1007/s10573-005-0070-7>
266. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V.* // *Comb. Expl. Shock Waves.* 2011. V. 47. № 3. P. 314. [*Смоляков В.К., Лапшин О.В.* // *ФГВ.* 2005. Т. 47. № 3. С. 74.]  
<https://doi.org/10.1134/S0010508211030087>
267. *Lapshin O.V., Prokofev V.G., Smolyakov V.K.* // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2012. V. 21. № 2. P. 98.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386212020070>
268. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V.* // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2008. V. 17. № 1. P. 20.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386208010020>
269. *Lapshin O.V., Smolyakov V.K.* // *Comb. Expl. Shock Waves.* 2011. V. 47. № 5. P. 553. [*Лапшин О.В., Смоляков В.К.* // *ФГВ.* 2011. Т. 47. № 5. С. 63.]  
<https://doi.org/10.1134/S0010508211050091>
270. *Лапшин О.В., Смоляков В.К.* // *Химическая физика и мезоскопия.* 2013. Т. 15. № 2. С. 272.
271. *Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Погужев Ю.С.* // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2009. № 3. С. 31.
272. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
273. *Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г.* // *Хим. физика.* 1996. Т. 15. № 6. С. 3.