

На правах рукописи

Сидорова Ольга Владимировна

**СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ Ca-Si СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ,
МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ НА ВОЗДУХЕ И В АТМОСФЕРЕ CO₂**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск – 2015

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физико-технического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Петрозаводский государственный университет» (ПетрГУ)

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры физики твердого тела, ФГБОУ ВПО «Петрозаводский
государственный университет»,
Алешина Людмила Александровна

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий
лабораторией структурных методов исследования,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
Цыбуля Сергей Васильевич

кандидат физико-математических наук, исполняющий обязанности старшего
научного сотрудника, Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук,
Теплякова Наталья Александровна

Ведущая организация

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится « 20 » **ноября 2015 г.** в 14 : 00 на заседании
диссертационного совета **Д212.190.06** в Петрозаводском государственном
университете по адресу: 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина 33, ауд. 221

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО
«Петрозаводский государственный университет» и на сайте
<http://dssp.petrstu.ru/ds/index.php/candidats/31-candidat-8>.

Автореферат разослан «__» октября 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук, доцент

Пикулев В.Б.

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации:

Известно, что тонкодисперсное механическое измельчение вещества позволяет интенсифицировать многие технологические процессы: обогащение руд, выщелачивание компонентов из минерального сырья, улучшение агрохимических свойств удобрений, получение строительных материалов с новыми свойствами и др. Механическая активация (МА) природных минералов приводит к возрастанию их реакционной способности. В частности, ускоряются процессы взаимодействия их с кислотами и щелочами и реакции в твердой фазе [1-4].

Механическое воздействие создает в определенных областях твердого вещества, обычно приконтактных, поля напряжений. Их релаксация может происходить за счет выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различного рода дефектов, протекания химических реакций в твердой фазе [1, 3, 5-7]. Скорость и степень релаксации зависят от свойств материала, условий и мощности механического воздействия, размера и формы частиц.

Современные вибрмельницы позволяют достигать значений дисперсности, получаемых немеханическими методами [1, 5].

При механической обработке могут иметь место фазовые переходы, что сопровождается увеличением потенциальной энергии мелкодисперсного продукта за счет увеличения поверхностной энергии его частиц. Как следствие, вещество может аккумулировать на своей свободной поверхности и кристаллической решетке часть энергии взаимодействия мелющих тел с частицами измельчаемого материала. В результате могут протекать различные механохимические процессы, влияющие на направление и скорость химических реакций [1, 3, 5-7].

Одно из перспективных направлений использования энергонасыщенных дисперсных систем, полученных путем сверхтонкого механического измельчения твердых материалов, - подготовка композиционных смесей, широко использующихся в самых различных отраслях промышленности [8].

Активация сверхтонким измельчением находит широкое применение при решении вопросов рационального использования минеральных ресурсов и снижения вредного воздействия продуктов переработки природного сырья на окружающую среду. Применение механоактивации здесь перспективно для ликвидации отвалов и утилизации отходов производства, в частности, с целью получения

продукции, используемой в строительной индустрии [5, 8]. Кроме того, к настоящему времени с помощью механической активации реализован синтез большого числа соединений и установлены некоторые закономерности протекания механохимических реакций, и механические методы повышения активности твердых веществ путем обработки их в измельчительных аппаратах в последнее время все шире используются в промышленности [2].

Благодаря своим физическим и физико-химическим свойствам изучаемые в данной работе силикаты кальция различного состава и структуры, являющиеся отходами горнопромышленного комплекса Северо-запада России, нашли широкое применение как наполнители композиционных материалов в строительной индустрии, керамической, стекольной, лакокрасочной, электротехнической и других отраслях промышленности [9-11]. Недавние исследования [12-15] показали, что данные материалы успешно применяются также и в медицине в качестве биоактивных керамических материалов.

Повышение реакционной активности материалов, имеющее место в результате механоактивации, связывают со следующими процессами: с изменением степени совершенства кристаллитов (с уменьшениями размеров блоков мозаики, появлением блоков различных размеров и формы, возникновением микроискажений); с появлением и накоплением дефектов кристаллической решетки различной размерности; с появлением аморфной фазы на внешних поверхностях кристаллитов; с изменениями длин и углов межатомных связей, которые приводят к изменениям в координации атомов и, в ряде случаев, к фазовым переходам и, наконец, с образованием фаз иного состава, чем исходный материал [1, 3, 4, 6].

В этой связи, актуальной задачей современного материаловедения, физики и химии конденсированного состояния является разработка эффективных методов контроля, позволяющих в процессе изготовления наноразмерных порошков методом механоактивации регулировать их структуру и соответственно физическо-химические характеристики.

Представления о структурном состоянии механоактивированных в различных средах материалов, измельченных до наноразмерных частиц, на атомном уровне можно получить, исследуя их дифракционными методами в совокупности с методами компьютерного моделирования.

Целью диссертационной работы были рентгенографические исследования и компьютерное моделирование структурного состояния псевдоволластонита CaSiO_3 , титанита (сфена) CaTiSiO_5 , диоксида

CaMgSi₂O₆ и титаната стронция SrTiO₃ в зависимости от времени механоактивации в среде воздуха и углекислого газа.

В ходе работы были поставлены и решены следующие **задачи**:

1) рентгенографические исследования исходных и механоактивированных Ca-Si содержащих минералов и уточнение характеристик атомной структуры кристаллической составляющей методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов;

2) расчет радиусов координационных сфер и координационных чисел Ca-Si содержащих минералов, механоактивированных до аморфно-кристаллического и аморфного состояний, методом Финбака-Уоррена;

3) построение моделей строения областей ближнего упорядочения размотых псевдоволластонита и сфена с использованием метода Дебая и метода молекулярной динамики;

4) рентгенографические исследования и уточнение структурных характеристик исходного и механоактивированных образцов титаната стронция методом Ритвельда и анализ уширения пиков фазы SrTiO₃ механоактивированных образцов с использованием метода аппроксимации.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1) впервые определены количественные характеристики ближнего порядка (координационные числа, радиусы координационных сфер) механоактивированных образцов псевдоволластонита, сфена и диоксида;

2) впервые установлено, что наиболее быстро до наноразмерного состояния, дающего диффузную дифракционную картину, размалывается псевдоволластонит относящийся к классу кольцевых силикатов, а наиболее медленно – диопсид, относящийся к классу цепочечных силикатов, при этом размол в атмосфере углекислого газа протекает медленнее, чем в воздухе;

3) впервые показано, что механоактивация исследованных в данной работе Ca-Si содержащих минералов приводит к уменьшению числа кислородных соседей у атомов металлов;

4) впервые установлено, что структурное состояние областей ближнего упорядочения механоактивированных Ca-Si содержащих минералов удовлетворительно описывается моделями хаотически разориентированных кластеров, размеры, количество и степень идеальности которых зависят от условий и времени размола.

Научно-практическая значимость работы:

Полученные в данной диссертационной работе результаты являются основой для дальнейшего исследования и выяснения механизма влияния механоактивации в различных условиях на структурное состояние материалов.

Проведенные рентгенографические исследования структурного состояния механоактивированных Ca-Si содержащих минералов могут быть полезны для технологических разработок, обеспечивающих создание материалов с заданными свойствами.

Отдельные части диссертационной работы используются при чтении лекций магистрам направления «Электроника и наноэлектроника» в рамках курсов «Перспективные материалы Северо-Запада России» и «Аморфные и нанокристаллические материалы» и рекомендуются для ознакомления аспирантам специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Положения, выносимые на защиту:

1) характеристики атомной структуры и фазовый состав кристаллической составляющей исходных и механоактивированных Ca-Si содержащих минералов, рассчитанные методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов;

2) радиусы координационных сфер и координационные числа Ca-Si содержащих минералов, механоактивированных до аморфно-кристаллического и аморфного состояний, полученные методом Финбака-Уоррена;

3) модели областей ближнего упорядочения размолотых образцов псевдоволластонита и сфена, построенные с использованием метода Дебая и метода молекулярной динамики;

4) структурные характеристики и фазовый состав исходного и механоактивированных образцов титаната стронция, установленные методом Ритвельда;

5) зависимость размеров областей когерентного рассеяния и величины микроискажений порошков титаната стронция от атмосферы, в которой проводится механоактивация.

Апробация результатов исследования осуществлена в публикациях, докладах и выступлениях на следующих конференциях: 61-й, 64-й и 65-й научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых Петрозаводского государственного университета (г. Петрозаводск, 2009, 2011, 2012); Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (г. Волгоград, 2010); Восьмой национальной конференции

«Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (г. Москва, 2011); Конференции-конкурсе молодых физиков организаторами которого были Московское физическое общество, Физический институт им. П.Н. Лебедева, МГУ им. М.В. Ломоносова, МГТУ им. Н.Э. Баумана (г. Москва, 2012); Международной школе кристаллографии, 46-й Курс «The Future of Dynamic Structural Science» (Эриче, Италия, 2013) и на III Международной молодежной научной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (г. Москва, МИФИ, 2014).

Публикации

По результатам работы опубликовано три статьи в рецензируемых журналах (две из них в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ), тезисы/доклады на восьми международных и всероссийских конференциях и семинарах, а также выполнено (в соавторстве) написание научного отчета по проведению научно-исследовательских работ в рамках выполнения федеральной целевой программы.

Личный вклад автора

Все основные результаты работы получены лично диссертантом. Вклад диссертанта в работу является определяющим.

Структура и объем диссертации

Содержание работы изложено на 184 страницах, включающих 171 страницу основного текста, 92 рисунка, 49 таблиц. Текст состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, содержащего 119 наименований.

Благодарности

Автор, в первую очередь, выражает огромную благодарность научному руководителю **к.ф.-м.н. доценту Алешиной Л.А.** за поддержку и помощь, оказанную на протяжении всей работы.

Также автор благодарит **д.ф.-м.н. Фофанова А.Д.** за помощь, ценные и критические замечания, предложения, выдвигаемые в процессе выполнения исследований, **Крупянского Д.С.** за помощь при анализе результатов. Кроме того, автор выражает глубокую признательность **Калинкину А.М.** (докт. хим. наук, заведующий лабораторией минерального сырья и силикатного синтеза, ИХТРЭМС, Апатиты) за предоставленные образцы.

Исследования были выполнены в рамках ПСР ПетрГУ на 2012 – 2016 г.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Изложены основные положения, выносимые на защиту, приводится список публикаций и сведения об апробации работы.

Первая глава посвящена обзору российских и зарубежных литературных данных, имеющихся по данной тематике в настоящее время. Глава включает в себя четыре раздела. **В первом разделе** анализируются структурные особенности минералов класса силикатов, к которым относятся объекты исследования, и титаната стронция. **Второй раздел** представляет собой обзор имеющихся в литературе результатов исследований влияния механоактивации на структуру силикатов и сложных оксидов. **В третьем разделе** изложены литературные данные по компьютерному моделированию структуры силикатных стекол и расплавов.

Во второй главе изложены основные методики экспериментальных исследований и обработки экспериментальных данных, применяемые в процессе выполнения диссертационной работы.

В первом разделе охарактеризованы исследуемые материалы, методика их приготовления и методика проведения рентгеноструктурных исследований.

Объектами исследования были мономинеральные фракции псевдоволластонита (CaSiO_3), сфена (CaTiSiO_5) и диопсида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) Ковдорского месторождения (Кольский п-ов) и образцы титаната стронция (SrTiO_3), предоставленные для исследований институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС, Апатиты), в исходном состоянии и после механоактивации в атмосфере углекислого газа и воздуха.

Механоактивация псевдоволластонита проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (центробежный фактор 40 g) в течение 10 и 30 минут в атмосферах воздуха и углекислого газа. Механическая обработка сфена проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 минут в атмосферах воздуха и углекислого газа. Кроме того, порошки сфена размалывались в планетарной микромельнице Pulverisette 7 (центробежный фактор 95 g) в лаборатории рентгеноструктурного анализа Петрозаводского государственного университета. Время размолла в воздухе составляло 30 минут, 13.5 и 19.5 часов.

Диопсид измельчался в модифицированном виброистирателе 75Т-ДРМ при атмосферном давлении в течение 36 часов в воздухе и в течение 65 часов в атмосферах воздуха и углекислого газа.

Титанат стронция измельчался в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при атмосферном давлении в течение 20 минут на воздухе и в атмосфере углекислого газа.

Во втором разделе изложена основа метода Ритвельда. Анализ порошковых дифракционных данных проводился с использованием программных комплексов PDWin [16] MRIA [17], некоторые особенности которых также изложены в этом разделе.

В третьем разделе описана методика расчета радиусов координационных сфер и координационных чисел многокомпонентных аморфных материалов. Расчеты проводились с помощью пакета прикладных программ, разработанного на кафедре физики твердого тела Петрозаводского государственного университета.

В четвертом разделе представлена методика моделирования теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей совокупностью хаотически ориентированных искаженных и неискаженных кластеров атомов с использованием метода Дебая.

Пятый раздел содержит описание методики моделирования областей ближнего порядка в аморфно-кристаллических материалах методом молекулярной динамики.

В третьей главе изложены результаты рентгенографических исследований и компьютерного моделирования структурного состояния порошкового псевдоволластонита, механоактивированного на воздухе и атмосфере углекислого газа.

В первом разделе приведены результаты уточнения характеристик исходного кристаллического образца методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов. Было установлено, что исходный порошковый псевдоволластонит, полученный при температуре спекания 1200°C, кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой симметрии $C\bar{1}$. Периоды и углы элементарной ячейки составили: $a = (6.855 \pm 0.001) \text{ \AA}$, $b = (11.891 \pm 0.003) \text{ \AA}$, $c = (19.667 \pm 0.071) \text{ \AA}$, $\alpha = (90.25 \pm 0.02)^\circ$, $\beta = (90.53 \pm 0.01)^\circ$, $\gamma = (90.00 \pm 0.03)^\circ$.

Во втором разделе приведены результаты исследования методом Ритвельда кристаллической фазы образцов псевдоволластонита, механоактивированных на воздухе и в атмосфере углекислого газа.

Рентгенограммы механоактивированных в атмосферах воздуха и углекислого газа в течение 10 минут образцов псевдоволластонита,

свидетельствуют об их аморфно-кристаллическом состоянии (рис. 1 а, б).

После 30 мин. МА доля кристаллической фазы в обоих образцах резко уменьшается: рентгенограммы имеют вид, характерный для аморфного материала со следами кристаллической составляющей, наиболее ярко выраженными для псевдоволластонита, механоактивированного в атмосфере CO_2 (рис. 1 в, г). Таким образом, МА в атмосфере углекислого газа замедляет аморфизацию псевдоволластонита.

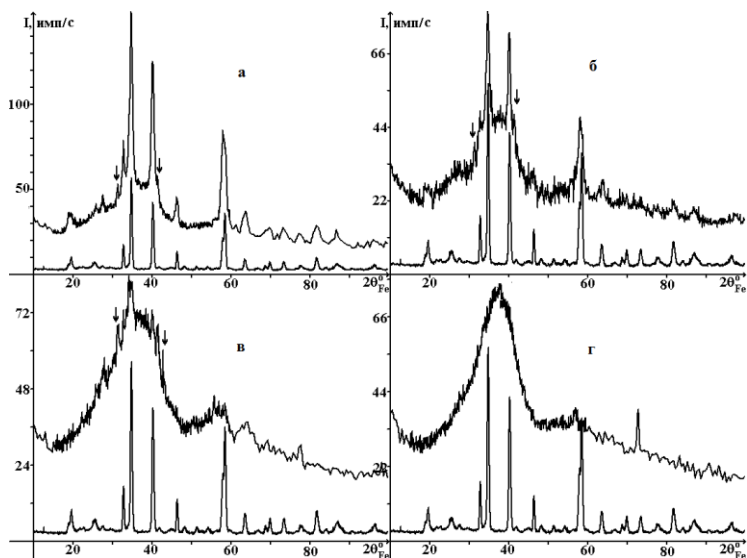


Рисунок 1 – Рентгенограммы механоактивированного и кристаллического (в нижней части рисунка) псевдоволластонита: а) 10 мин. в CO_2 ; б) 10 мин. в воздухе; в) 30 мин. в CO_2 ; г) 30 мин. в воздухе; излучение $\text{FeK}\alpha$

Установлено, что наряду с диффузным максимумом от аморфной фазы и линиями псевдоволластонита на рентгенограммах образцов, механоактивированных в течение 10 минут, присутствуют отражения, принадлежащие фазе CaCO_3 со структурой ватерита.

Для механоактивированных в течение 10 минут на воздухе и в атмосфере CO_2 образцов периоды и углы элементарной ячейки кристаллической фазы в пределах погрешности совпадают с соответствующими значениями, рассчитанными для исходного псевдоволластонита. Содержание ватерита в образце,

механоактивированном в атмосфере углекислого газа на 10 % больше, чем в образце, механоактивированном на воздухе.

В третьем разделе рассчитаны радиусы координационных сфер и координационные числа механоактивированных образцов псевдоволластонита методом Финбака-Уоррена.

Определено, что в процессе МА происходит уменьшение числа кислородных соседей у атомов кальция. Как следствие, расстояния Ca-O, Ca-Ca и O-O в механоактивированных образцах занижены по сравнению с соответствующими средними значениями для кристалла (табл. 1).

Таблица 1 – Значения радиусов координационных сфер и координационных чисел для размолотых образцов псевдоволластонита в сравнении с соответствующими данными для кристалла. Ошибка в определении радиусов $d r_{ij} = \pm 0.01 \text{ \AA}$, размытый - $d \sigma_{ij} = \pm 0.02 \text{ \AA}$

Тип сфeры	МА в воздухе 30 мин.			МА в CO ₂ 30 мин.			Кристалл	
	r_{ij} , Å	σ_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	r_{ij} , Å	σ_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.
Si-O(1)	1.64	0.05	3.93±0.05	1.64	0.00	3.96±0.05	1.62	4.00
Ca-O(1)	2.31	0.25	1.98±0.09	2.31	0.20	2.00±0.05	2.29	2.00
Ca-O(2)	2.48	0.28	5.30±0.09	2.48	0.30	5.20±0.20	2.61	6.00
O-O(1)	2.81	0.31	6.40±0.50	2.81	0.36	6.00±0.60	2.84	7.33
Si-Si(1)	3.11	0.25	1.99±0.10	3.09	0.15	2.00±0.08	3.07	2.00
Данные, рассчитанные для объединенных координационных сфер								
Si-Ca(1)	3.22	0.26	4.22±0.12	3.22	0.31	4.35±0.20	3.26	4.40
Si-Ca(2)	3.55	0.20	3.87±0.12	3.55	0.20	3.50±0.05	3.67	3.31
Ca-Ca(1)	3.85	0.25	8.70±0.10	3.85	0.26	8.70±0.10	3.97	8.80
Ca-O(3)	4.09	0.23	6.32±0.40	4.09	0.18	6.65±0.20	4.26	6.66
Si-Si(2)	4.36	0.14	8.70±0.40	4.36	0.14	8.80±0.30	4.45	8.60
Ca-O(4)	4.39	0.36	12.5±0.50	4.40	0.35	12.50±0.5	4.60	12.70

Установлено, что различие в характеристиках ближнего порядка для образцов псевдоволластонита, механоактивированных в атмосфере CO₂ и в воздухе, в основном наблюдается на сфере Ca-O(2) ($r = 2.48 \text{ \AA}$). В образцах, механоактивированных в течение 10 мин., уменьшение числа кислородных соседей на данной сфере выше при МА в CO₂.

В четвертом разделе представлены результаты построения моделей структуры аморфной фазы псевдоволластонита.

Для выяснения особенностей атомной структуры псевдололастонита, механоактивированного в течение 30 минут в воздухе проведен теоретический расчет картин рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов, состоящих из различного числа элементарных ячеек псевдололастонита 1а.

Выявлено, что порядок в расположении атомов в механоактивированном псевдололастоните нарушается уже в пределах области, соответствующей одной элементарной ячейке. В связи с этим, «избыточный» порядок в расположении атомов кластера был уменьшен путем разупорядочения кластера методом молекулярной динамики.

Рассматривались кластеры из 1-й, 4-х и 8-ми элементарных ячеек. При проведении молекулярно-динамического эксперимента (МДЭ) были использованы два типа парных потенциалов.

Показано, что разупорядочение структуры кластера, состоящего из четырёх элементарных ячеек (2а; 2b; 1с) (480 атомов: 96 - Ca, 96 - Si, 288 - O) псевдололастонита, приближает теоретически рассчитанные кривые интенсивности рассеяния и s-взвешенной интерференционной функции $H(s)$ к соответствующим кривым, полученным в ходе рентгеновского эксперимента (рис 2). Тем не менее, максимумы на указанных кривых $H(s)$ в области 4 \AA^{-1} не совпадают по высоте (рис. 2б).

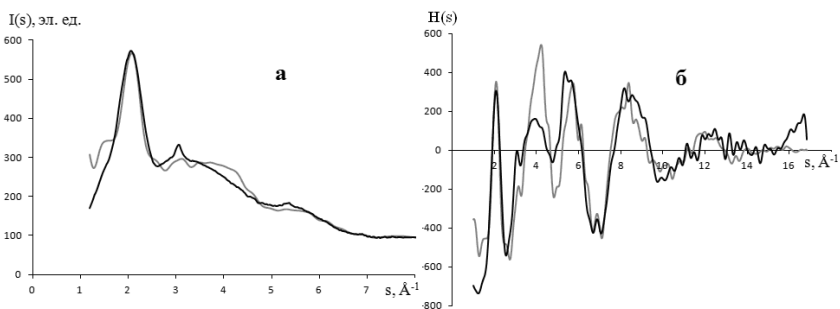


Рисунок 2 – а) Распределение интенсивности рассеяния: ——— - экспериментальная кривая и - - - - - рассчитанная для кластера, состоящего из четырех элементарных ячеек после 25000 шагов МДЭ, $R_p = 6.6 \%$; б) соответствующие зависимости $H(s)$

Выяснено, что в ходе МДЭ кольца из трех тетраэдров разрушаются, около 30 % тетраэдров образуют цепочки. В полученной

конфигурации присутствовали цепочки, состоящие из 2 - 8 тетраэдров (рис. 3б).

Поскольку на рентгенограммах механоактивированных образцов обнаружены следы отражений, относящихся к ватериту, была рассчитана интенсивность рассеяния моделью, представляющей собой механическую смесь, состоящую из кластера из четырех элементарных ячеек псевдоволластонита, разупорядоченного в процессе МДЭ и кластеров из одной элементарной ячейки ватерита CaCO_3 и одной элементарной ячейки кварца SiO_2 .

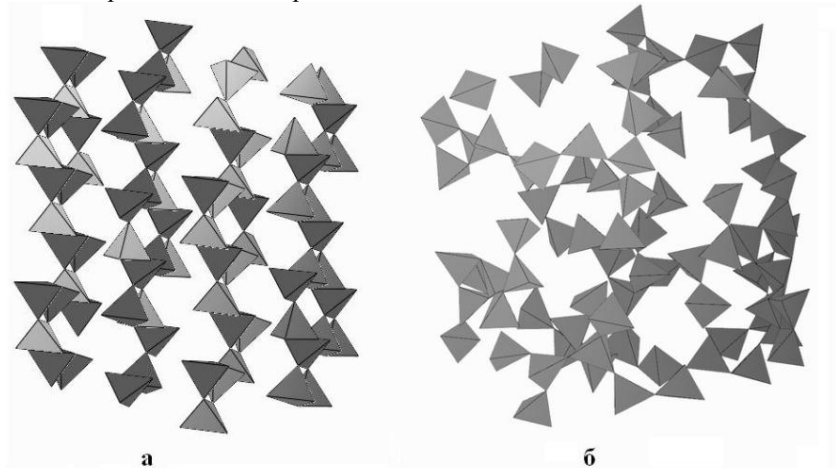


Рисунок 3 – Структура силикатной матрицы: а) в исходном кластере; б) после 25000 шагов МДЭ

Наилучшее согласие рассчитанных для моделей различного состава и экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ было достигнуто, когда теоретически рассчитанная кривая представляла собой сумму интенсивностей рассеяния указанных выше трех разных областей когерентного рассеяния, взятых в следующем соотношении:

- 0.75 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из 4-х элементарных ячеек псевдоволластонита, разупорядоченных в процессе МДЭ;
- 0.25 интенсивности рассеяния кластером из одной элементарной ячейки CaCO_3 (ватерита);
- 0.25 интенсивности рассеяния кластером из одной элементарной ячейки кварца $\alpha\text{-SiO}_2$.

Кластер, состоящий из 4-х элементарных ячеек псевдоволластонита, был разупорядочен в процессе МДЭ.

На рис. 4 результаты расчета для модели сравниваются с экспериментом. Химический состав отвечает формуле $\text{CaSi}_{0.997}\text{C}_{0.014}\text{O}_{3.02}$. Экспериментально измеренная интенсивность рассеяния (рис. 4) была перенормирована на данный состав.

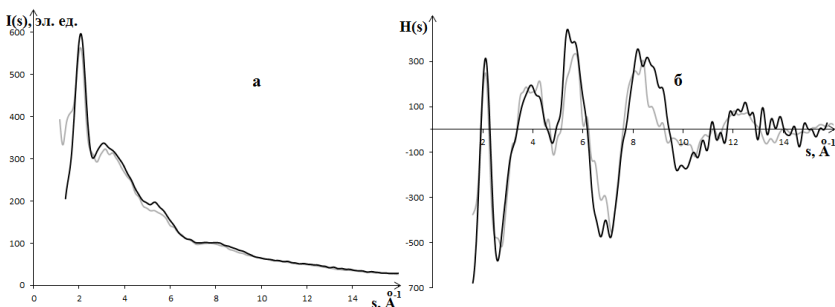


Рисунок 4 – а) Кривые распределения интенсивности рассеяния: — экспериментальная и — рассчитанная для модели, $R_p=5.4\%$; б) соответствующие им s-взвешенные интерференционные функции $H(s)$

Таким образом, модель структурного состояния размоленного псевдоволластонита, представляет собой механическую смесь, состоящую из CaCO_3 , SiO_2 (по одной элементарной ячейке каждого) и разупорядоченного в процессе МДЭ кластера из четырех элементарных ячеек псевдоволластонита.

В четвертой главе приведены результаты исследования исходного порошкового сфена и образцов сфена, механоактивированных в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (центробежный фактор 40 g) в течение 30 минут в атмосферах воздуха и углекислого газа и в планетарной микромельнице Pulverisette 7 (центробежный фактор 95 g) в течение 30 мин., 13.5 и 19.5 часов на воздухе.

В первом разделе приведены результаты уточнения структурных характеристик исходного порошкового сфена. Установлено, что структура исходного порошка соответствует моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии $P2_1/a$. Уточненные значения периодов и угла моноклинности элементарной ячейки составили: $a = (7.055 \pm 0.002) \text{ \AA}$, $b = (8.715 \pm 0.002) \text{ \AA}$, $c = (6.559 \pm 0.006) \text{ \AA}$, $\beta = (113.78 \pm 0.03)^\circ$.

Во втором разделе рассчитаны характеристики структуры кристаллической составляющей механоактивированных в течение 30 мин. образцов сфена методом Ритвельда.

Установлено, что размол в течение 30 мин. оказывается недостаточно для достижения рентгеноаморфного состояния сфена. Таким образом, сфен размалывается гораздо медленнее, чем псевдоволластонит. Кристаллическая составляющая сфена не изменяет своих структурных характеристик в результате механоактивации.

В третьем разделе рассчитаны и проанализированы характеристики ближнего порядка (радиусы координационных сфер и координационные числа) механоактивированных образцов сфена.

На рентгенограммах порошков сфена, механоактивированных в мельнице с центробежным фактором 40 g (АГО-2) в течение 30 минут, наблюдается интенсивный размытый максимум в области углов рассеяния $2\theta_{Mo} = 5.8^\circ$ ($s = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$, рис. 5а).

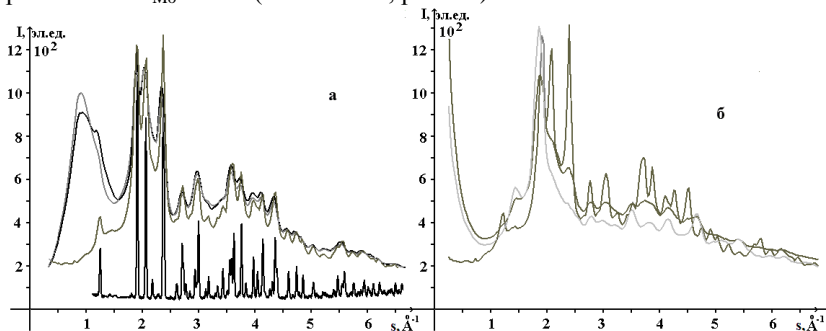


Рисунок 5 – Рентгенограммы, полученные на MoK α излучении, кристаллического (в нижней части рисунка) и механоактивированных в течение 30 минут образцов сфена: а) — на воздухе в АГО-2, — в CO₂ в АГО-2, — на воздухе в Pulverisette 7; б) в Pulverisette 7: — 30 мин., — 13.5 часов, — 19.5 часов

На картинах рассеяния образцами сфена, размолотыми в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 95 g (Pulverisette 7) диффузный максимум в этой области углов рассеяния не возникает. Увеличение времени размол (рис. 5б) не приводит к появлению данного максимума. Появление максимума в столь малой области углов обычно связано с корреляцией в расположении областей когерентного рассеяния. Рассчитанное из положения данного максимума расстояние между центрами упорядоченных относительно друг друга областей когерентного рассеяния составляет 7 Å. При МА в мельнице с

центробежным фактором 95 g корреляция в расположении областей когерентного рассеяния не возникает.

В табл. 2 рассчитанные из экспериментальных кривых $D(r)$ значения радиусов координационных сфер и координационных чисел образцов сфена, механоактивированных в мельнице с центробежным фактором 40 g, сравниваются с соответствующими данными для кристаллов обеих модификаций.

В результате анализа рассчитанных из эксперимента характеристик ближнего порядка установлено, что уменьшение числа кислородных соседей атома титана выражено наиболее ярко в образцах, механоактивированных в атмосфере углекислого газа CO_2 . Среднее значение межатомного расстояния титан-кислород $r_{\text{Ti-O}(1)}$ для образца, механоактивированного в течение 30 минут на воздухе, совпадает по величине с соответствующими данными для высокотемпературной фазы сфена, тогда как для образца, механоактивированного в атмосфере CO_2 оно практически равно значению, характерному для низкотемпературной фазы (табл. 2).

Таблица 2 – Значения радиусов координационных сфер и координационных чисел для образцов сфена, размолотых в мельнице с центробежным фактором 40 g, в сравнении с соответствующими данными для кристалла. Ошибка в определении радиусов $\Delta r_{ij} = \pm 0.01 \text{ \AA}$, размытий - $\Delta \sigma_{ij} = \pm 0.02 \text{ \AA}$.

Тип сферы	МА в воздухе 30 мин. в АГО-2			МА в CO_2 30 мин. в АГО-2			P2 ₁ /a		A2/a	
	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle, \text{ \AA}$	$N'_{ij}, \text{ ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle, \text{ \AA}$	$N'_{ij}, \text{ ат.}$
Si-O(1)	1.64	0.18	3.94±0.02	1.67	0.27	3.99±0.02	1.64	4.00	1.64	4.00
Ti-O(1)	1.95	0.25	5.76±0.05	1.90	0.25	5.55±0.05	1.88	6.00	1.94	6.00
Ca-O(1)	2.44	0.19	5.59±0.02	2.44	0.17	6.84±0.12	2.44	7.00	2.46	7.00
O-O(1)	2.80	0.20	7.12±0.04	2.80	0.17	6.41±0.06	2.80	8.40	2.81	8.40
Ca-Si(1)	3.06	0.20	0.92±0.10	3.00	0.02	1.20±0.24	3.06	1.00	3.07	1.00
O-O(2)	3.33	0.17	1.32±0.45	3.32	0.01	1.88±0.41	3.33	1.40	3.38	1.60
Данные, рассчитанные для объединенных координационных сфер										
Ti-Si(1)	3.26	0.20	3.16±0.17	3.25	0.08	2.10±0.15	3.26	3.77	3.26	3.77
Ca-Ti(1)	3.41	0.24	3.70±0.34	3.41	0.27	5.09±0.64	3.41	6.16	3.41	6.16
Ti-Ti(1)	3.55	0.13	10.11±1.24	3.56	0.01	7.59±0.75	3.55	5.70	3.55	5.81
Ti-O(2)	3.75	0.15	7.60±0.87	3.75	0.15	7.67±0.87	3.75	5.34	3.79	7.27
Ti-O(3)	3.89	0.20	3.89±0.66	3.89	0.11	7.81±0.46	3.89	8.86	3.91	7.86
Ca-Ca(1)	4.06	0.20	12.83±0.18	4.06	0.07	7.48±0.86	4.06	5.57	4.09	4.82

Число кислородных соседей атомов кальция уменьшается только при МА в воздухе (табл. 2). Результаты предыдущей главы показали, что уменьшение числа ближайших кислородных соседей атома кальция было обнаружено и для образцов псевдоластонита, механоактивированных в аналогичных условиях, однако наиболее интенсивно этот процесс протекал при МА в атмосфере CO_2 .

МА в мельнице с центробежным фактором 95 g приводит к уменьшению числа кислородных соседей около атомов титана и кальция. Однако с увеличением времени МА число соседей вокруг атома кальция увеличивается, а вокруг атома титана уменьшается.

В четвертом разделе построены модели атомной структуры образцов, механоактивированных в течение 30 минут в мельницах с центробежными факторами 40 g и 95 g, и образца, механоактивированного в течение 13.5 часов на воздухе в мельнице с центробежным фактором 95 g.

Установлено, что структура сфена, механоактивированного в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 40 g удовлетворительно описывается моделью хаотически разориентированных кластеров размерами 3a; 3b; 7c (2016 атомов), построенных путем трансляции вдоль кристаллографических осей X,Y,Z и разупорядоченных в результате МДЭ.

Механоактивация сфена в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 95 g приводит к образованию механической смеси наноразмерных кластеров двух размеров: 1a; 1b; 2c и 5a; 4b; 10c, причем в последнем атомы смещены случайным образом от исходных положений с дисперсией Гауссова распределения, равной 0.1-0.12 Å.

Увеличение времени размолва при 95 g до 13.5 часов приводит к уменьшению размеров кластеров до 1a; 1b; 1c и 3a; 2b; 2c. Атомы в кластере 3a; 2b; 2c смещены от исходных положений случайным образом с дисперсией Гауссова распределения, равной 0.2 Å.

Однако рентгеновский эксперимент показывает, что при размолве сфена в мельнице с центробежным фактором 40 g в образцах возникает корреляция в расположении областей упорядочения. Показано, что появление максимума на кривой рассеяния в области угла $2\theta_{\text{Cu}} \sim 5.8^\circ$ связано с корреляцией в расположении слоев в кластере, построенным путем параллельного переноса элементарных ячеек вдоль декартовых осей координат.

В пятой главе обсуждаются результаты исследований влияния механоактивации на структуру цепочечного силиката - диопсида. **В первом разделе** приведены результаты уточнения структурных характеристик кристаллического диопсида. Уточненные значения периодов элементарной ячейки равны: $a = (9.756 \pm 0.008) \text{ \AA}$, $b =$

(8.922±0.003) Å, c = (5.259±0.002) Å, а угол моноклинности β = (105.83±0.03)°. Установлено, что исходный порошок диопсида содержит 3 ат. % железа.

Во втором разделе рассматриваются результаты исследования влияния механоактивации на структуру диопсида и производится анализ расчета радиусов r_{ij} и размытий σ_{ij} координационных сфер и координационных чисел N_{ij} для механоактивированных образцов диопсида.

Установлено, что для достижения рентгеноаморфного состояния диопсида требуется 65 часов. Механоактивация в атмосфере углекислого газа протекает медленнее, чем в воздухе, как и в исследованных выше силикатах.

В табл. 3 значения радиусов координационных сфер и координационных чисел механоактивированных образцов диопсида, рассчитанные из экспериментальных кривых D(r), сравниваются с соответствующими данными для кристаллов обеих модификаций.

Механоактивация диопсида приводит к уменьшению числа кислородных соседей у атомов Са при размоле в воздухе.

Число кислородных соседей атомов магния уменьшается только при размоле в течение 65 часов, однако наиболее интенсивно этот процесс протекает при размоле в воздухе.

Таблица 3 – Значения радиусов координационных сфер и координационных чисел для механоактивированных образцов диопсида в сравнении с соответствующими данными для кристалла. Ошибка в определении радиусов $\Delta r_{ij} = \pm 0.01$ Å, размытий - $\Delta \sigma_{ij} = \pm 0.02$

тип сферы	МА в воздухе 65 часов			МА в CO ₂ 65 часов			C12/c 1	
	r_{ij} , Å	σ_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	r_{ij} , Å	σ_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	$\langle r_{ij} \rangle$, Å	N_{ij} , ат
Si-O(1)	1.66	0.14	3.98±0.03	1.65	0.165	3.90±0.11	1.63	4.00
Mg-O(1)	2.13	0.05	4.53±0.03	2.13	0.05	5.19±0.22	2.08	6.00
Ca-O(1)	2.50	0.21	6.14±0.05	2.50	0.20	7.74±0.18	2.50	8.00
O-O(1)	2.77	0.07	4.74±0.30	2.79	0.09	5.15±0.14	2.75	5.33
Данные, рассчитанные для объединенных координационных сфер								
Ca-Si(1)	3.06	0.06	3.15±0.55	3.05	0.10	3.73±0.25	3.13	3.95
Ca-Mg(1)	3.20	0.16	3.35±0.32	3.20	0.12	3.09±0.71	3.24	4.89
Ca-Si(2)	3.33	0.15	3.71±0.36	3.33	0.05	2.54±0.69	3.36	5.49
Mg-Si(1)	3.53	0.03	8.04±0.33	3.52	0.05	8.20±0.82	3.47	8.03
Ca-O(1)	3.64	0.07	5.98±0.26	3.63	0.04	5.42±1.26	3.64	4.43
Ca-Si(3)	3.86	0.04	6.18±0.15	3.85	0.07	7.27±0.33	3.80	4.23

В шестой главе приводятся результаты уточнения структурных характеристик образцов титаната стронция до и после механоактивации методом Ритвельда.

Анализ рентгенограммы исходного титаната стронция (SrTiO_3) методом Ритвельда показал, что исследуемый образец является кубическим SrTiO_3 . Уточненное значение периода элементарной ячейки составило: $a = 3.905(1) \text{ \AA}$

На рентгенограммах механоактивированных образцов титаната стронция интенсивность отражений уменьшается, ширина отражений увеличивается, причём в атмосфере CO_2 процесс выражен отчётливее, чем в воздушной атмосфере (рис. 6).

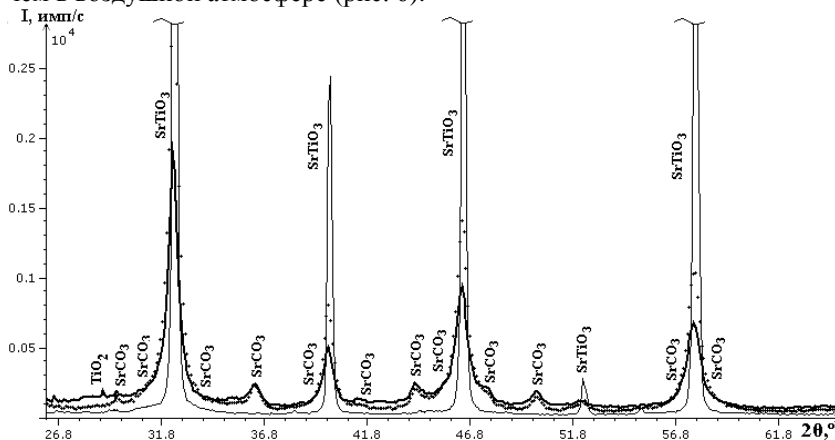


Рисунок 6 – Области рентгенограмм кристаллического титаната стронция SrTiO_3 - —, механоактивированного на воздухе - + + +, механоактивированного в CO_2 - ———. Пики на кривых ограничены по интенсивности

Размеры областей когерентного рассеяния D и величины микродеформаций ϵ для образцов, механоактивированных на воздухе и в атмосфере углекислого газа приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Размеры областей когерентного рассеяния и величины микродеформаций для образцов, механоактивированных на воздухе и в атмосфере углекислого газа

	МА на воздухе	МА в CO_2
$D, \text{ \AA}$	345 ± 10	476 ± 10
ϵ	0.0010 ± 0.0005	0.0020 ± 0.0005

Таким образом, анализ уширения пиков фазы SrTiO_3 показал, что при механической обработке на воздухе кристаллиты деформируются медленнее, а уменьшение их размеров происходит более эффективно, чем при механоактивации в атмосфере углекислого газа.

Кроме того, образцы SrTiO_3 , механоактивированные в течение 20 минут на воздухе и в атмосфере углекислого газа, являются трёхфазными. Они состоят из кубической SrTiO_3 , ромбической SrCO_3 и тетрагональной TiO_2 фаз. Содержание аморфной компоненты проявляется на рентгенограммах механоактивированных образцов только в виде возрастания фона.

В заключении представлены основные результаты и выводы по работе. В частности:

1. Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм порошковых образцов до и после механоактивации на воздухе и в атмосфере углекислого газа показано, что исходные материалы кристаллизуются: псевдололланит – в триклинной сингонии с пространственной группой симметрии $C\bar{1}$, сфен – в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P2_1/a$; диопсид – в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $C2/c$; титанат стронция – в кубической сингонии с пространственной группой симметрии $Pm\bar{3}m$. Механоактивация не приводит к изменению сингонии и группы симметрии кристаллической составляющей.

2. Установлено, что изменения фазового состава после механоактивации имеют место в псевдололланите – появляется вторая фаза, представляющая собой ватерит (CaCO_3), и в титанате стронция – возникают дополнительно фазы ромбического карбоната стронция (SrCO_3) и тетрагонального оксида титана (рутил – TiO_2).

3. Показано, что наиболее быстро до наноразмерного состояния, дающего диффузную дифракционную картину, размалывается псевдололланит (через 30 мин.), относящийся к классу кольцевых силикатов, а наиболее медленно – диопсид, относящийся к классу цепочечных силикатов (через 65 часов). Во всех трех Ca-Si содержащих минералах размол в атмосфере углекислого газа протекает медленнее, чем в воздухе.

4. Методом Финбака-Уоррена показано, что механоактивация Ca-Si содержащих минералов приводит к уменьшению числа кислородных соседей у атомов металлов. При этом, если число кислородных соседей атома кальция в сфене и диопсиде уменьшается практически на единицу только при размол в воздухе, то в случае

псевдоволластонита это уменьшение имеет место при размоле и в воздухе, и в атмосфере CO_2 .

5. Показано, что область ближнего упорядочения псевдоволластонита, механоактивированного в течение 30 минут представляет собой механическую смесь трех типов кластеров четыре элементарных ячейки псевдоволластонита, разупорядоченного в процессе молекулярно-динамического эксперимента, одна элементарная ячейка ватерита CaCO_3 и одна элементарная ячейка кварца SiO_2 . Соотношение интенсивностей рассеяния составляет 75, 25 и 25 % соответственно, так что химический состав отвечает $\text{CaSi}_{0.997}\text{C}_{0.014}\text{O}_{3.02}$.

6. Установлено, что структура сфена, механоактивированного в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 40 g, удовлетворительно описывается моделью хаотически разориентированных кластеров одного размера (3a; 3b; 7c, 2016 атомов), построенных путем трансляции вдоль кристаллографических осей X,Y,Z и разупорядоченных в результате МД эксперимента.

7. Увеличение центробежного фактора до 95 g приводит к образованию при размоле механической смеси наноразмерных кластеров двух размеров: 1a; 1b; 2c и 5a; 4b; 10c, причем в последнем атомы смещены случайным образом от исходных положений с дисперсией Гауссова распределения, равной 0.1-0.12 Å.

8. После размола в течение 13.5 часов в мельнице с центробежным фактором 95 g в течение 13.5 часов размеры кластеров уменьшаются и составляют 1a; 1b; 1c и 3a; 2b; 2c. Дисперсия Гауссова распределения, характеризующего смещения атомов в кластере 3a; 2b; 2c, составляет 0.2 Å.

9. Показано, что при механоактивации титаната стронция на воздухе уменьшение размеров кристаллитов фазы SrTiO_3 происходит более эффективно, чем при механоактивации в атмосфере углекислого газа, при этом более крупные кристаллиты характеризуются более высокими значениями микроискажений.

Основные результаты в полном объеме отражены в публикациях:

Статьи в журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ:

1. Сидорова О.В., Алешина Л.А., Калинин А.М. Влияние механоактивации на структурное состояние титаната стронция // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 12–2. – С. 280-288.
2. Сидорова О.В., Алешина Л.А., Калинин А.М., Калинин Е.В. Ближний порядок в механоактивированных титанитах // *Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. "Естественные и технические науки"*. – 2012. – № 4 (125). – С. 112-116.

Материалы и тезисы конференций:

1. Алешина Л.А., Сидорова О.В., Осауленко Р.Н., Фофанов А.Д., Калинин А.М Рентгенографические исследования влияния размола на структурные характеристики образцов псевдоволластонита // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2009. – 030. – С. 297-306. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/030.pdf>
2. Сидорова О.В., Алешина Л.А. Ближний порядок в механоактивированном сфене // ВНКФС-16 [Текст]: Шестнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, г. Волгоград 22 – 29 апреля 2010 г.: материалы конф., информ. бюл.: в 1 т.-Т.1.– Екатеринбург; Волгоград: изд-во АСФ России, 2010. – С. 152-153.
3. Сидорова О.В., Алешина Л.А. Структурное состояние Ca-Si содержащих минералов механоактивированных на воздухе и в атмосфере CO₂ // Физическое образование в вузах. Приложение. Труды конференции-конкурса молодых физиков. М.: Издательский дом МФО. – 2012. – Т.18, №1. – С. 58
4. Сидорова О.В., Алешина Л.А. Влияние размола на воздухе и в атмосфере CO₂ на структурное состояние Ca-Si содержащих минералов // Научно-исследовательская работа студентов: материалы 63-й научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. — Петрозаводск : Изд-во ПетрГУ, 2011. — С. 231.
5. Сидорова О.В., Алешина Л.А. Влияние размола на воздухе и в атмосфере CO₂ на структурное состояние Ca-Si содержащих минералов // Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2011.Материалы XVII международного совещания. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2011. – С. 149.
6. Сидорова О.В., Алешина Л.А. Структурное состояние механоактивированных Ca-Si содержащих минералов // Тезисы докладов Восьмой национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2011). – Москва, 14-18 ноября 2011 г., М.: ИК РАН-НИИЦ, 2011. – С. 346.
7. Sidorova O.V., Aleshina L.A. Short range order in mechanoactivated pseudowollastonite, sphene and diopside // Научно- исследовательская работа студентов: материалы 64-й научной студенческой конференции. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2012, – С. 202.
8. Sidorova O, Aleshina L. The structural state of Ca-Si-containing materials, mechanoactivated in air and CO₂ atmosphere // International School of Crystallography, 46th Course, The Future of Dynamic Structural Science. Programme, Lecture Notes & Poster Abstracts. Erice, Italy, 30 May-8 June 2013, «A NATO Advanced Study Institute». – 2013. – P. 278.
9. Сидорова О.В. Фазовый состав и структура механоактивированного псевдоволластонита, сфена и титаната стронция // Современные проблемы физики и технологий. III Международная молодежная

научная школа-конференция, 10-13 апреля 2014 г.: Тезисы докладов. М.:НИЯУ МИФИ, 2014. – С. 209-211.

Прочие публикации по работе:

1. Экспериментальное исследование структурного состояния ультрадисперсных материалов методами рентгенографии и компьютерного моделирования: отчет о НИР / Петрозаводский государственный университет; рук. Гуртов В.А.; исполн.: Р.Н. Осауленко, А.Д. Фофанов, О.В. Сидорова, С.В. Данилов, Н.С. Васильева (Скорикова) и др. – Петрозаводск, 2012. – 131 с. – № ГР 01201059762. – Инв. № 02201352198.

Список цитируемой литературы

1. Дугуев С.В., Иванова В.Б. Тонкое и сверхтонкое измельчение твердых материалов - путь к нанотехнологиям // Строит. материалы. – 2007. – 11(635). – С. 29-31.
2. Аввакумов Авакумов, Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Авакумов, А.А. Гусев. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2009. – 155 с.
3. Юсупов Т.С. Новые технологические решения переработки и использования минерального сырья на основе изменения структуры и свойств минералов // Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы /сборник научных статей по материалам IV Российского семинара по технологической минералогии Под редакцией д.г.-м.н. В.В.Щипцова. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. – С. 23-27.
4. Лихникевич Е.Г. Механоактивация как способ повышения экологической безопасности процесса сульфатизации редкометаллового сырья. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. – № 6. – С. 335 – 339.
5. Герасимова Л.Г., Тюкавкина В.В. Функциональные материалы из минеральных и синтетических техногенных отходов // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2. – С. 2083-2091.
6. Дабижа О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В. Использование механохимической переработки пород для получения высокоэффективных сорбентов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, Вып. 6. – С. 860 – 866.
7. Boldareva E.V. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? // Chem. Soc. Rev. – 2013. – 42. – С. 7719-7738.
8. Усов Г. А. Теоретические исследования сверхтонкого измельчения в каскадных центробежных машинах и определение их параметров при получении энергонасыщенных дисперсных систем: Дис. ... канд. техн. наук : 05.05.06 Екатеринбург, 2000. – 191 с.
9. Зырянова В. Н. Композиционные магнезиально-диопсидовые вяжущие материалы из механически активированных диопсидов // Известия вузов. Строительство. – 2007. – № 4. – С. 48-51.

10. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Хохуля М.С. Минеральные отходы – сырьё для получения пигментов, наполнителей, сорбентов // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Сборник научных статей по материалам российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. – С. 100-103.
11. Герасимова Л.Г., Бубнов А. В. Минеральный пигмент, содержащий диоксид титана. // *Материалы и конструкции*. – 2006. – №7. – С. 32-33.
12. De Aza P.N., Luklinskab Z.B., Anseauc M.R., Guitiana F., De Azad S. Bioactivity of pseudowollastonite in human saliva // *Journal of Dentistry*. – 1999. – 27. – P. 107-113.
13. Carrodegua R.G., De Aza A.H., De Aza P.N., Baudín C, Jiménez J., López-Bravo A., Pena P., De Aza S. Assessment of natural and synthetic wollastonite as source for bioceramics preparation // *Journal Biomed Mater Res A*. – 2007. – 83(2). – P.484 – 495.
14. Razavi M., Fathi M., Savabi O., Beni B.H., Razavi S.M., Vashae D., Tayebi L., Surface modification of biodegradable magnesium alloy bone implants using nanostructured diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) coating // *Applied Surface Science*. – 2014. – 288. – P. 130-137.
15. Nonami T., Tsutsumi S., Study of diopside ceramics for biomaterials // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 1999. – 10. – P. 475-479.
16. Программа «Уточнение методом Ритвельда» №2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin – 4.0.НПО «Буревестник». СПб, 2004.– 24 с.
17. Zlokazov V.B. and Chernyshev V.V. MRJA - a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // *J. Appl. Crystallogr.* – 1992. – 25. – P. 447 – 451.

Подписано в печать 00.09.15. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Изд. № 306.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ