

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКООБРАЗНОГО  
ТИТАНА ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 2022 г. А. И. Малкин<sup>1,\*</sup>, А. А. Фомкин<sup>1</sup>, Р. Х. Залавутдинов<sup>1</sup>, В. А. Клюев<sup>1</sup>, Н. Н. Лознецова<sup>1</sup>,  
Д. А. Попов<sup>1</sup>, Ю. П. Топоров<sup>1</sup>, В. А. Школин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31. стр. 4, Москва, 117091 Россия

\*e-mail: mlkn@list.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

После доработки 28.04.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Исследованы адсорбционные свойства порошков титана с эффективными размерами частиц 18–32 мкм, механоактивированных на планетарной шаровой мельнице в защитной атмосфере *n*-гексана при разных временах активации. Установлено, что показатели величины удельной поверхности, константы Генри, емкости монослоя, размера частиц для активированных порошков титана проходят через зоны экстремального (min–max) значения активации. При этом теплота адсорбции и энергетика поверхности при адсорбции стандартного пара бензола зависят от величины заполнения поверхности адсорбированными молекулами бензола и от степени механоактивации порошка титана. Обнаружено, что при всех временах механоактивации заполнение поверхностного адсорбционного монослоя имеет эндотермический знак дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции. Перемена знака теплоты адсорбции с эндотермического на экзотермический для всех порошков соответствует окончанию заполнения монослоя и поверхностных нанопор. Обнаруженный эффект отрицательности теплоты адсорбции в начальной области заполнения поверхности активированных порошков титана объясняется эндотермическим вкладом адсорбционной деформации расширения частиц порошка, имеющих поверхностные нанотрешины.

*Ключевые слова:* механоактивация, титан, порошки, поверхность, адсорбция, энергетика адсорбции

DOI: 10.31857/S0044185622050163

ВВЕДЕНИЕ

Механическое активирование металлов находит все более широкое применение в современной технике [1, 2]. Особенно перспективным является использование механоактивации для изменения физико-химических свойств порошкообразных металлов, применяемых в качестве компонентов или наполнителей композиционных материалов. Эффект механоактивации в этом случае зависит не только от изменения объемных свойств металла, но и от степени изменения поверхностных, в том числе адсорбционных, свойств частиц порошкообразного материала.

Ранее при исследовании механоактивированного в планетарной мельнице порошкообразного вольфрама было показано, что механоактивация не только изменяет объемные свойства металла, но и изменяет концентрацию поверхностных адсорбционно-активных центров и их энергетические характеристики [3]. Благодаря этому механоактивированный вольфрам обладает повышенной адсорбционной активностью.

Однако процесс механоактивации вольфрама в мельнице специфичен. Из-за высокой твердости вольфрама процесс активации, как правило, сопровождается не только измельчением частиц, но и налипанием на поверхность частиц намола из менее твердого материала стенок камеры и шаров активатора. В то же время исследования авторов [4] показали, что механоактивация в планетарных мельницах пластичных металлов, таких, как алюминий, титан, не сопровождается образованием существенного намола, а характер изменения объемных микроструктурных свойств отличается от характера структурных изменений вольфрама. Поверхностные свойства таких металлов после механоактивации недостаточно изучены.

В связи с этим исследования характера изменения при механоактивации поверхностных и, в частности, адсорбционных свойств металлов, более пластичных, чем вольфрам, представляются актуальными и важными как в фундаментальном, так и прикладном аспектах.

В настоящей работе исследованы физико-химические поверхностные свойства порошкообразного титана, подвергнутого механической активации с помощью планетарной мельницы. При этом для установления природы изменений изучены и некоторые объемные физико-химические свойства частиц металла.

## МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Объект исследования*

В качестве исследуемого материала использовали порошок титана марки ПТМ (ТУ 14-22-57-92), со средним размер частиц по данным электронной микроскопии и седиментационного анализа 20–30 мкм. Отметим, что твердость титана существенно (в 3.0–3.5 раза) ниже твердости вольфрама [5].

### *Механическая активация*

Механическую активацию осуществляли в активаторе типа АГО-2У, представляющем собой двухбарабанную шаровую планетарную мельницу [6]. Конструкция активатора обеспечивает непрерывное охлаждение вращающихся барабанов проточной водой, что предотвращает сильный нагрев обрабатываемого порошка.

В экспериментах использовали специально подобранный режим активации, обеспечивавший проявление наибольшего эффекта влияния активации на свойства металлов, а именно: шаровая загрузка – 200 стальных шаров диаметром 6 мм, загрузка обрабатываемого порошка – 10 г, время обработки – 3–50 мин. Подобранный скорость вращения размольных барабанов (1700 об./мин) обеспечивала реализацию действующих на частицы ускорений до 100 g. Для устранения проявления пирофорного эффекта, активация осуществлялась в среде жидкого *n*-гексана (10–15 г на загрузку). Отметим, что специально проведенные исследования [7] не обнаружили на поверхности механоактивированных в среде *n*-гексана порошков, после их высушивания в атмосфере, органических молекул.

### *Седиментационный анализ порошков*

Изменение гранулометрического состава порошков под воздействием механоактивации оценивали по результатам седиментационного анализа стандартным методом [8].

### *Рентгеноспектральный микроанализ титанового порошка*

Рентгеноспектральный микроанализ титановых порошков проводился на микроанализаторе КАМЕБАКС (Франция) с использованием Si(Li)-твердо-

тельных детекторов (при энергии первичного электронного пучка – 15 кэВ и токе электронов на образце – 1.5 нА)

При определении массовой толщины окисленного слоя титана использовалась программа для расчета оксидных пленок, учитывающая поглощение характеристического рентгеновского излучения элементов, входящих в оксид и в состав подложки. В качестве эталона был выбран диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>). При вычислении толщины окисленного слоя предполагалось, что он состоит из оксида титана TiO<sub>2</sub>, имеющего плотность  $\rho = 4.20 \text{ г/см}^3$ .

### *Морфология титанового порошка*

Морфология титанового порошка изучалась с помощью растрового электронного микроскопа, которым оснащен микроанализатор КАМЕБАКС. Микрофотографии во вторичных электронах (при увеличении до 2000) снимались с порошков, насыпанных на проводящую липкую ленту.

### *Адсорбционные исследования*

Характер изменения структурно-энергетических свойств поверхности частиц титана при механоактивации, определяли по адсорбции стандартного пара бензола, которую измеряли гравиметрическим методом на изготовленной в ИФХЭ РАН адсорбционной вакуумной установке, оснащенной электронными весами высокой чувствительности [9].

В опытах использовали бензол марки “Хроматографически чистый”. Давление насыщенного пара бензола при 293 К составляло 10.0436 кПа [10].

Погрешность определения адсорбции составляла  $\pm 1\%$  с доверительной вероятностью 0.95.

Испытуемый порошок подвергали предварительному термовакуумному обезгаживанию в течение 8 час при 400 К в вакууме до остаточного давления 0.1 Па. После этого измеряли равновесную адсорбцию паров бензола на поверхности частиц порошков при температурах 293 и 313 К. По полученным изотермам адсорбции с использованием метода БЭТ [11] для каждого испытуемого образца определяли адсорбционную емкость монослоя бензола  $a_m$ , рассчитывали число адсорбционных центров  $N$  и удельную площадь поверхности порошков по методу БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механоактивация изменяет не только размер и форму частиц, но и рельеф и микрошероховатость их поверхности. Это наглядно следует из сопоставления электронно микроскопических снимков по-

рошков (рис. 1) исходного Ti-0 (а) и Ti-15 (б), активированного при времени активации 15 мин.

Из рис. 1 следует, что по сравнению с исходным порошком титана (Ti-0), механоактивированный образец (Ti-15) после обработки имеет более шероховатую поверхность и конгломерированный вид.

Спектры рентгеновского микроанализа титановых порошков Ti-0 и Ti-15 после его обработки в активационной камере в течение 15 мин представлены соответственно на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что в составе порошков титана содержится в основном титан и небольшое количество поверхностного окисла  $TiO_2$ . В спектре рис. 2б (Ti-15) присутствует также небольшое количество углерода, вероятно оставшегося на поверхности частиц при механоактивации порошка титана в атмосфере *n*-гексана вследствие его разложения. Следует отметить, что рентгеноспектральный анализ поверхности частиц свидетельствует также о загрязнении порошка в процессе активации при длительности, превышающей 10 мин, железом Fe за счет фрикционного переноса со стенок стальной камеры активатора.

При этом масса намола достигала величины 0.6 мас. % для порошка титана механоактивированного в течение 15 мин (Ti-15) и 0.9 мас. % при активации в течение 21 мин (Ti-21).

В табл. 1 представлены результаты седиментационного анализа порошков исходного и активированных порошков титана.

Хотя результаты седиментационного анализа из-за анизометричной формы частиц дают лишь косвенную информацию о гранулометрическом состоянии порошка, однако по данным табл. 1 заметно проявляется зависимость распределении частиц по размерам от времени процесса механоактивации титана ПТМ. Зависимость среднего размера частиц титана от времени механоактивации представлена на рис. 3.

Из данных рис. 3 следует, что с увеличением времени механоактивации  $\tau$ , эффективный раз-

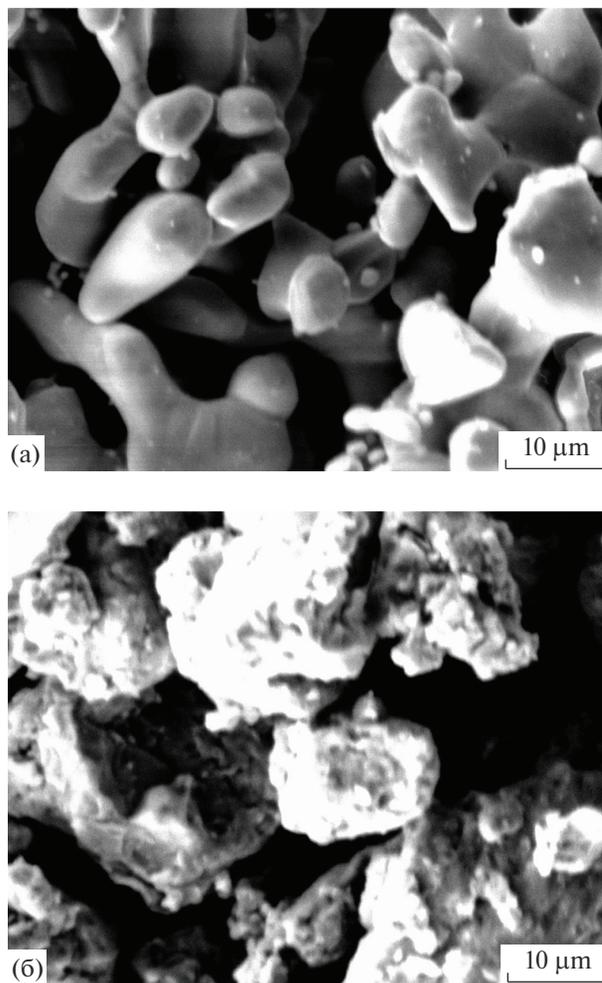


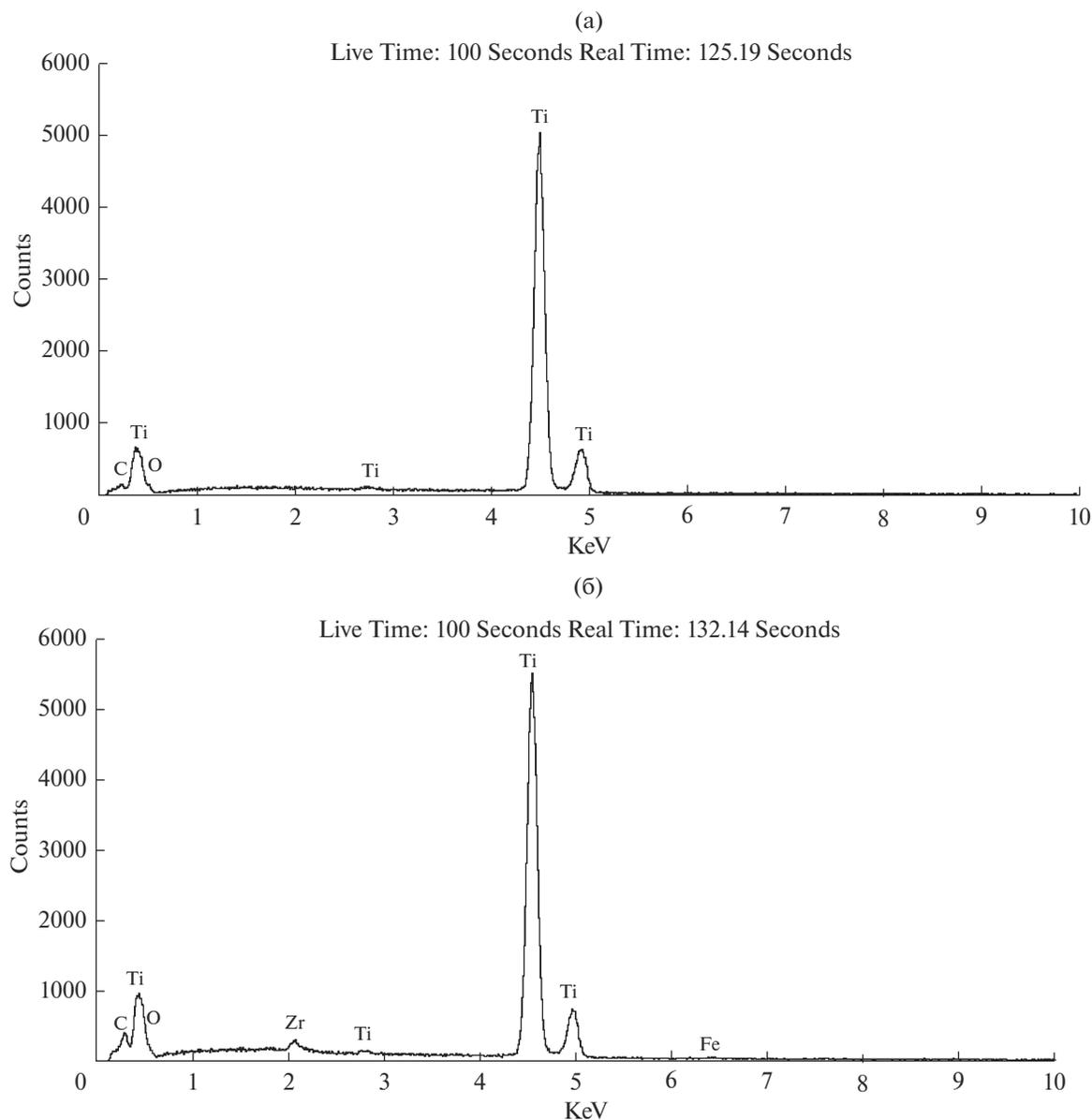
Рис. 1. Электронномикроскопические снимки: (а) исходного (Ti-0) и (б) активированного (Ti-15) порошков титана.

мер частиц титана сначала падает с 30 мкм (Ti-0) до 24 мкм при  $\tau = 12-15$  мин (Ti-15), а затем растет до исходного значения ( $D = 32$  мкм).

Рост средних размеров частиц титана при больших временах механоактивации может быть

Таблица 1. Средние размеры частиц по результатам седиментационного анализа порошков исходного и активированного титана

Образец	Время активации, $\tau$ , мин	Средний размер частиц титана, $D$ , мкм	Дисперсия
Ti-0	0	30	3
Ti-3	3	18	2
Ti-9	9	28	4
Ti-12	12	24	3
Ti-15	15	24	3
Ti-18	18	28	3
Ti-63	63	32	4



**Рис. 2.** Рентгенограммы порошков титана: (а) исходный образец Ti-0 (ПТМ); (б) механоактивированный образец титана Ti-15.

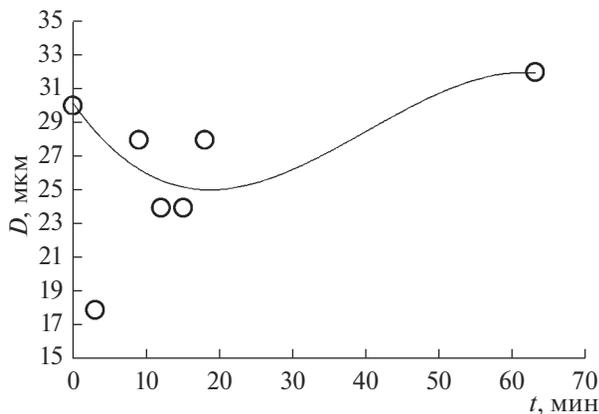
связан с агломерацией частиц Ti при размоле, а также агломерацией частиц Ti с металлической крошкой из стенок мелющих барабанов.

Исследование адсорбционных свойств исходных и механоактивированных порошков титана дает важную информацию об изменении энергетики и структуры их поверхности при активации. В связи с этим исследовали адсорбцию стандартного пара бензола на порошках титана при температурах 293 и 313 К.

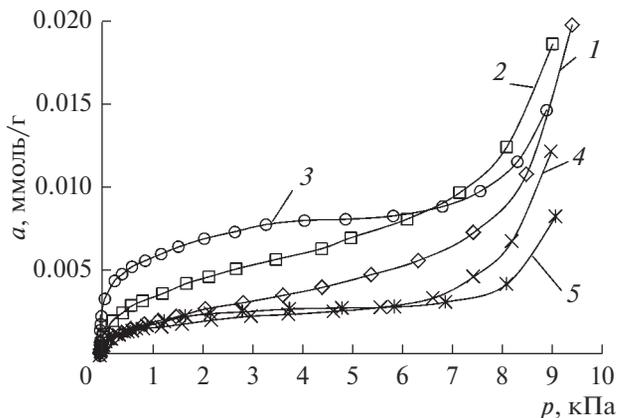
На рис. 4 приведены изотермы адсорбции паров бензола, при температуре 293 К, как на исходном порошкообразном титане Ti-0, так и на по-

рошках, подвергнутых механоактивации разной продолжительности.

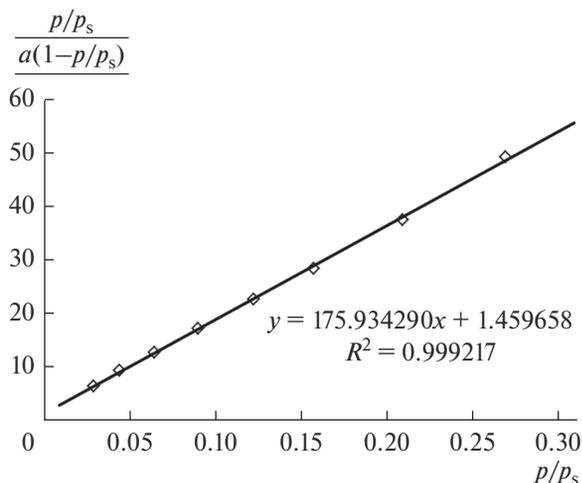
Как следует из рис. 4 изотермы адсорбции бензола на всех порошках при 293 К имеют практически одинаковый вид: адсорбция резко растет в начальной области, в средней области давлений 7–8 кПа происходит насыщение, а затем резкий рост, связанный с возможной конденсацией в межчастичном пространстве и нанотрещинах при давлениях, стремящихся к давлению насыщения бензола. Уровни адсорбции в средней, пологой области изотерм адсорбции, зависят от времени активации. Изотермы адсорбции относятся к изотермам типа II по классификации YUPAC [12].



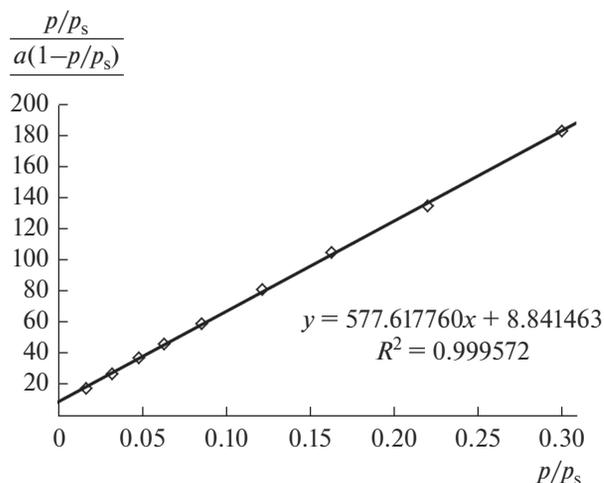
**Рис. 3.** Зависимость среднего размера частиц титана  $D$  от времени механоактивации  $t$  порошка ПТМ. Значки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация.



**Рис. 4.** Зависимость адсорбции ( $a$ , ммоль/г) бензола от давления паров ( $p$ , кПа) при 293 К на образцах титана: исходном (Ti-0) и механоактивированных: 1 – Ti-3; 2 – Ti-9; 3 – Ti-15; 4 – Ti-18; 5 – Ti-63. Символы – эксперимент, сплошные линии – аппроксимация.



**Рис. 5.** Изотерма адсорбции бензола при 293 К на образце Ti-0 в координатах уравнения БЭТ. Символы – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация.



**Рис. 6.** Изотерма адсорбции бензола при 293 К на образце Ti-15 в координатах уравнения БЭТ. Символы – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация.

Следует отметить, что начальные области всех зафиксированных изотерм адсорбции до относительного давления  $p/p_0 < 0.3$  хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в координатах уравнения БЭТ [11]:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{(a_m C) + (C-1)(p/p_0)/(a_m C)}, \quad (1)$$

где  $p$  – давление;  $p_0$  – давление насыщенного пара;  $a_m$  – емкость монослоя;  $C$  – энергетическая константа, определяемая как отношение констант равновесия в первом слое и при конденсации пара адсорбтива. Применение (1) позволяет определить удельную площадь поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$  механоактивированных порошков титана. На

рис. 5 и 6 в координатах уравнения БЭТ приведены изотермы адсорбции бензола на исходном Ti-0 и одном из наиболее активированных (табл. 2) порошков титана, Ti-15 при 293 К.

Свободные члены уравнений аппроксимации изотерм адсорбции в линейных координатах уравнения БЭТ (показанных в полях рис. 5 и 6) являются комплексной характеристикой, связанной с емкостью адсорбционного монослоя и чистой теплотой адсорбции [11]. Из уравнений аппроксимации экспериментальных точек на рис. 5, 6 следует, что порошок титана Ti-15 является значительно более адсорбционно активным по сравнению с исходным порошком. Рассчитанные по изотермам адсорбции бензола величины

**Таблица 2.** Параметры адсорбции бензола на поверхности порошков активированного титана при температуре 293 К

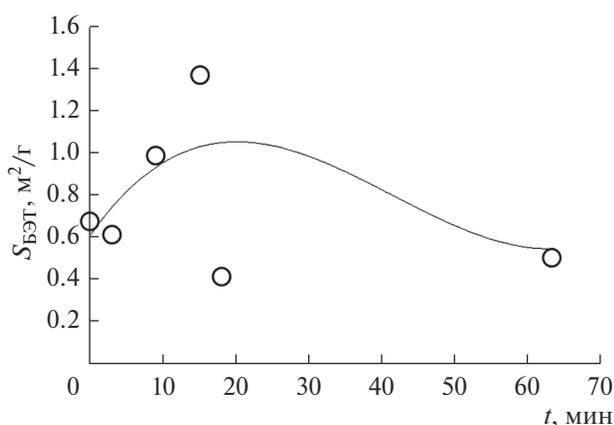
Образец	$\tau$ , мин	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$K_{\text{Г}}$ , ммоль/(г кПа)	$a_m$ , ммоль/г	$N \times 10^{18}$ , 1/г	$B$ , нм
Ti-0	0	0.67	$1.86 \times 10^{-3}$	0.0027	1.62	5
Ti-3	3	0.61	$2.69 \times 10^{-2}$	0.0025	1.50	4
Ti-9	9	0.98	$8.49 \times 10^{-2}$	0.0040	2.41	8
Ti-15	15	1.36	$3.18 \times 10^{-1}$	0.0056	3.37	5
Ti-18	18	0.41	$6.49 \times 10^{-2}$	0.0017	1.03	6
Ti-63	63	0.50	$1.89 \times 10^{-3}$	0.0021	1.25	

В таблице:  $\tau$  – время механоактивации,  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная поверхность по БЭТ  $K_{\text{Г}}$  – константа Генри,  $a_m$  – емкость монослоя;  $N$  – число адсорбционных центров на грамм порошка,  $B$  – толщина оксидной пленки.

удельной поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$ , значения параметров адсорбции и числа адсорбционных центров, исследованных образцов приведены в табл. 2. При расчетах площадь, занимаемая молекулой бензола на поверхности при 293 К, принималась равной  $40.0 \text{ \AA}^2$  [13].

Анализ поведения изотерм адсорбции бензола в зависимости от времени механоактивации порошков титана, представленных в табл. 2, свидетельствует о том, что при механоактивации происходит изменение их удельной поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$  (рис. 7). Причем  $S_{\text{БЭТ}}$  порошков изменяется сложным образом.

При малых временах механоактивации, до 12–15 мин,  $S_{\text{БЭТ}}$  растет с 0.67 до 1.36 м<sup>2</sup>/г, затем падает и принимает близкое к начальному значение 0.50 м<sup>2</sup>/г при  $\tau = 63$  мин.

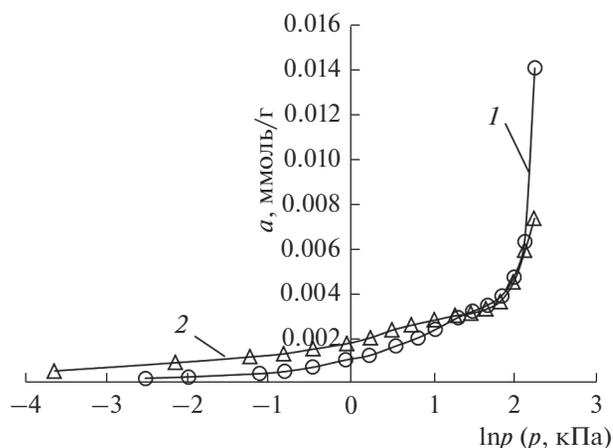


**Рис. 7.** Зависимость удельной поверхности механоактивированных порошков титана от времени активации. Знаки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация.

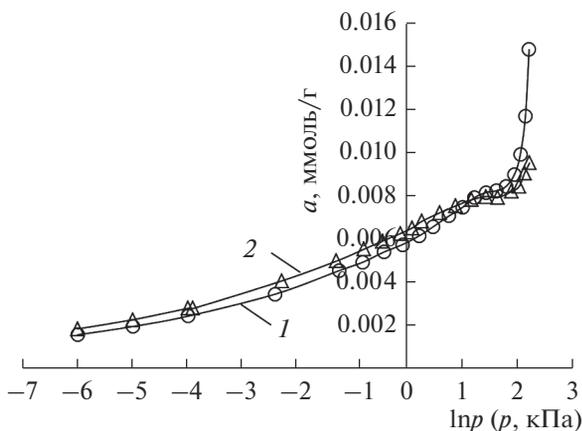
Интересно, что средние размеры  $D$  механоактивированных частиц титана (табл. 1) изменяется симбатно удельной поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$  (табл. 2). Минимальному размеру частиц активированного никеля  $D$  соответствует максимальная удельная площадь поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$  при временах активации 12–15 мин.

Изменение адсорбционной активности поверхности механоактивированных порошков титана особенно наглядно видны когда результаты измерений (изотермы адсорбции) представляются в полулогарифмических координатах  $a = f(\ln p)$ . На рис. 8, 9 эти изотермы представлены как для исходного Ti-0, так и для наиболее активного порошка титана Ti-15.

Сопоставление кривых, приведенных на рис. 8 и 9 свидетельствует о том, что изотермы адсорб-



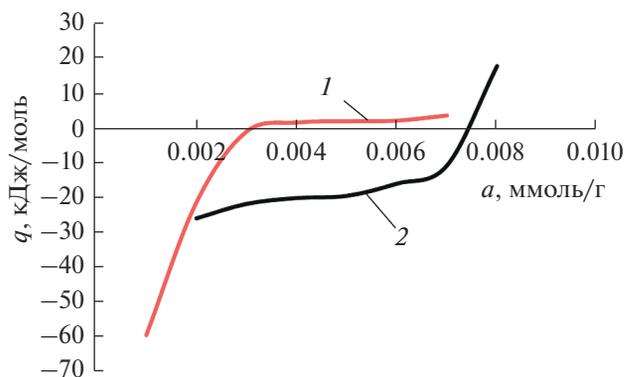
**Рис. 8.** Изотермы адсорбции бензола на образце исходного порошка титана Ti-0 (ПТМ) при температурах 1 – 293 и 2 – 313 К. Символы – эксперимент, сплошные линии – аппроксимация.



**Рис. 9.** Изотермы адсорбции бензола на образце механоактивированного порошка титана Ti-15 при температурах 293 К (1) и 313 К (2) Символы – эксперимент, сплошные линии – аппроксимация.

ции бензола на исходном и активированном порошках близки по форме, но отражают более высокую активность поверхности Ti-15 по сравнению с Ti-0. В связи с этим возникает вопрос о влиянии на адсорбционную активность возможного изменения толщины оксидных пленок, образующихся на поверхности частиц при и после активации. Специальные исследования, результаты которых приведены в табл. 2, показали, что резкого увеличения толщины оксидных пленок на активированных образцах металла не наблюдается. Измеренная на исходном порошке толщина оксида составила 5 нм, а толщина пленок на активированных порошках изменялась от 4 до 8 нм. Причем корреляция между характерами изменения толщины оксида и адсорбционной активностью не наблюдается. Например, толщины оксида у образцов Ti-0 и Ti-15 оказались одинаковыми (по 5 нм).

Отличительной особенностью активированных и неактивированных порошков титана является необычный рост адсорбции с ростом температуры в изобарных условиях при давлениях меньших  $\ln p \approx 1.39$  ( $p = 4$  кПа). Однако в области давлений выше  $\ln p \approx 1.39$  происходит инверсия адсорбционной активности и на всех образцах порошков титана при повышении температуры от 293 до 313 К адсорбция бензола падает в соответствии с фундаментальными закономерностями физической адсорбции. Из данных рис. 8, 9 и табл. 2 следует, что необычный ход температурной зависимости адсорбции бензола на поверхности порошков титана характерен для области начальных давлений бензола и коррелирует с областью, соответствующей заполнению адсорбционного монослоя. После завершения заполнения адсорбционного монослоя, продолжающаяся адсорбция приводит к образованию полислоев, ко-



**Рис. 10.** Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции бензола на исходном 1 – Ti-0 и механоактивированном 2 – Ti-15 порошках титана от величины адсорбции.

торые заполняются в соответствии с общими закономерностями физической адсорбции. Возможной причиной увеличения адсорбционной активности образцов по бензолу при давлениях ниже 4 кПа может быть изменение пористой структуры поверхности механоактивированных образцов с ростом температуры. Наиболее вероятной причиной может быть развитие пористой структуры порошков титана – расширение наноразмерных трещин, возникающих при механоактивации порошков за счет нарастания внутреннего давления адсорбированного бензола в порах и адсорбционной деформации частиц титана [14]. Этот эффект, вероятно, также приводит к изменению мезопористой части структуры – расширению мезопор, понижению энергии адсорбции и падению адсорбционной активности при высоких относительных давлениях (более ~4 кПа). Поэтому с ростом температуры предельная адсорбция бензола на исходных и механоактивированных порошках падает.

#### Изостерическая теплота адсорбции

Изменение пористой структуры порошков механоактивированного титана при адсорбции бензола сказывается на дифференциальной мольной теплоте адсорбции. По изотермам адсорбции 293 и 313 К, представленным на рис. 8, 9, рассчитали дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции [15] бензола для образцов Ti-0 и Ti-15 по уравнению

$$Q_{st} = -R(d \ln p/d(1/T))_a, \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $a$  – адсорбция,  $P$  – давление,  $T$  – температура.

Результаты расчетов в виде кривых зависимости теплоты адсорбции от величины адсорбции представлены на рис. 10.

Как следует из рис. 10 теплота адсорбции в начальной области до  $\ln p \approx 1.39$  (4 кПа) (см. рис. 7, 8) отрицательна, проходит через ноль и принимает положительные значения при давлениях больше  $\ln p \approx 1.39$  (4 кПа). Необычность, отрицательность теплоты адсорбции в начальной области заполнения поверхности механоактивированных порошков титана, вероятно связана с эндотермическим вкладом энергии деформации расширения частиц порошка – адсорбционной деформации, преобладающей над энергией физической адсорбции. Однако, по мере роста адсорбции, заполнения пор – нанотрещин и образования монослоя, эндотермический вклад уменьшается и система переходит в область экзотермических эффектов. Сравнение теплот адсорбции бензола на образцах Ti-0 и Ti-15 и констант Генри  $K_G$  в табл. 2 показывает, что энергия адсорбции поверхности порошков титана при механоактивации существенно возрастает. Особенно это заметно в области начальных заполнений. Механоактивация порошка Ti-15 приводит к значительному расширению области высокой активности поверхности порошка титана  $a = (0.002–0.006)$  ммоль/г, по сравнению с активностью  $a = (0.001–0.003)$  ммоль/г для порошка Ti-0.

Приведенные данные на рис. 10 для исходного Ti-0 и активированного порошка Ti-15 свидетельствуют о существенном изменении величины начальной теплоты адсорбции бензола на поверхности частиц титана после механоактивации порошка. Величины  $S_{БЭТ}$ ,  $K_G$ ,  $a_m$ ,  $D$  для активированных порошков титана проходят через зоны экстремального (min–max) значения времен активации. Характерно, что эти свойства наблюдаются при близких временах активации в районе 12–15 мин.

Теплота адсорбции и энергетика поверхности при адсорбции бензола зависит от величины заполнения поверхности адсорбированными молекулами и от степени механоактивации порошка титана. Из рис. 10 следует, что при всех временах механоактивации порошков титана, заполнение поверхностного адсорбционного монослоя имеет эндотермический знак дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции. Для всех активированных порошков и исходного Ti-0, пересечение изотерм адсорбции 293 и 313 в точке инверсии соответствует окончанию заполнения монослоя и поверхностных нанопор-трещин. Дальнейшая адсорбция бензола развивается по механизму физической адсорбции и адсорбция падает с ростом температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования адсорбционных свойств порошков титана, механоактивированных на шаровой планетарной мельнице в защитной атмосфере

*n*-гексана при разных временах активации, показали, что дисперсность, удельная площадь поверхности и адсорбционная активность порошков зависят от времени активации.

Величины удельной поверхности  $S_{БЭТ}$ , константы Генри  $K_G$ , емкость монослоя  $a_m$ , размера частиц  $D$  для активированных порошков титана проходят через зоны экстремального (min–max) значения времен активации при близких временах активации 12–15 минут.

Теплота адсорбции и энергетика поверхности при адсорбции стандартного пара бензола зависит от величины заполнения поверхности адсорбированными молекулами и от степени механоактивации порошка титана. При всех временах механоактивации заполнение поверхностного адсорбционного монослоя имеет эндотермический знак дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции. Перемена знака теплоты адсорбции с эндотермического на экзотермический для всех порошков соответствует окончанию заполнения монослоя и поверхностных нанопор – трещин при  $\ln p \approx 1.39$  (4 кПа).

Отрицательность теплоты адсорбции в начальной области заполнения поверхности активированных порошков титана, вероятно связана с эндотермическим вкладом адсорбционной деформации расширения частиц порошка, имеющих поверхностные нанотрещины и превосходящей энергией физической адсорбции. Однако, по мере роста адсорбции, заполнения нанотрещин и образования монослоя, эндотермический вклад уменьшается и система переходит в область экзотермических эффектов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2009. 302 с.
2. *Болдырев В.И. и др.* Фундаментальные основы механоактивации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2009. 342 с.
3. *Малкин А.И., Фомкин А.А., Клюев В.А., Лознецова Н.Н., Попов Д.А., Топоров Ю.П., Школин А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 49–52.
4. *Стрелецкий А.Н., Мудрецова С.Н., Повстугар И.В., Бутягин П.Ю.* // Коллоидный журн. 2006. Т. 70. № 1. С. 681–690.
5. Химическая энциклопедия. М.: Изд-во “Советская энциклопедия”. 1988. Т. 1. С. 418–420.
6. *Аввакумов А.Г., Поткин А.Г., Самарин О.И.* Б. И А. с. СССР № 975068. Планетарная мельница. № 43. 1982.
7. *Ульянов А.А., Татаурова О.Г., Попов Д.А. и др.* // Журн. аналитической химии. 2019. Т. 74. № 5. С. 373–381.

8. ГОСТ 22662-77. Порошки металлические. Методы седиментационного анализа. М.: ИПК. Изд-во Стандартов, 2001.
9. *Shkolin A.V., Fomkin A.A.* // Measurement Techniques. 2018. V. 61. № 4. P. 395.
10. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. Изд-во Физ.-мат. лит., 1972.
11. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
12. *IUPAC Manual of Symbols and Terminology*, Appendix 2, Pt. 1 // Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. P. 578.
13. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
14. *Фомкин А.А., Регент Н.И., Сеницын В.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 6. С. 1018.
15. *Fomkin A.A.* // Adsorption. 2005. V. 11. № 3/4. P. 425.