

ТВЕРДОФАЗНЫЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СВС-СИСТЕМАХ I. ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафутдинов,
А. П. Баринава, Н. З. Ляхов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, barinova_ap@mail.ru

На примере составов Ni + 13 мас.% Al и Ni + 45 мас.% Ti проведено изучение причин, приводящих к переходу от взаимодействия реагентов с участием жидкой фазы в обычных порошковых СВС-смесях к твердофазному режиму горения после предварительной активации этих же смесей в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице. Определены зависимости скорости и температуры горения от продолжительности и режимов механической активации. Установлено, что реализация твердофазного СВС обусловлена образованием из порошковой смеси «слоистых композитов», в которых идет измельчение реагентов до ультрадисперсных размеров, многократно увеличивается площадь их контакта и создается высокая концентрация неравновесных дефектов. Тепловыделение в активированных образцах происходит в несколько стадий и при более низкой температуре, чем в порошковой смеси.

Ключевые слова: СВС, механическая активация, электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Идея о возможности «истинно твердофазного горения» (ИТГ) в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) появилась очень давно. Возникла она из сравнения адиабатических температур горения с температурами образования самых легкоплавких эвтектик на равновесных диаграммах состояния [1]. При таком подходе заведомо полагается, что к существенно неравновесным условиям, реализующимся в волне горения, применимы равновесные диаграммы состояния. Так, для состава Ni + 2 Si адиабатическая температура горения равна 1869 К, а наименьшая эвтектическая температура на диаграмме состояния Ni-Si равна 1560 К. Поэтому считается, что достаточно ввести в шихту примерно 20 % конечного продукта (и тем самым понизить адиабатическую температуру), чтобы реализовался твердофазный режим горения. Однако, несмотря на многочисленные попытки, экспериментально этот режим горения

так и не был осуществлен в смесевых системах [1].

Оценочные расчеты по формуле, полученной в рамках модели реакционной диффузии в [2]:

$$r \approx \frac{\sqrt{Da}}{U_b}, \quad (1)$$

где r — радиус частиц реагентов, D — коэффициент диффузии, a — коэффициент температуропроводности, U_b — линейная скорость горения, показывают, что при типичных значениях $U_b = 10^{-2} \div 10^{-3}$ м/с, $a = 10^{-5} \div 10^{-6}$ м²/с и $D = 10^{-12} \div 10^{-14}$ м²/с для реализации ИТГ частицы реагентов СВС-смесей должны иметь ультрадисперсные размеры (≈ 100 нм). Получить порошки с частицами таких размеров для компонентов СВС-систем пока нереально. Но оказалось, что необходимую дисперсность можно достичь с помощью непродолжительной механической активации (в дальнейшем для краткости будем писать «активация») порошковых смесей в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице [3, 4]. Используя этот прием при определенных режимах предварительной активации, удалось реализовать ИТГ в некоторых составах систем Ni-Ti, Ni-Si, Fe-Si и, как ни странно, в системе Ni-Al

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН «Разработка принципов мезомеханики поверхности и внутренних границ раздела и конструирование на их основе новых градиентных конструкционных материалов и многослойных тонкопленочных структур для электроники».

[4, 5]. Последняя необычна тем, что в ее состав входит такой легкоплавкий реагент, как алюминий.

Целью данной работы является более детальное изучение причин, приводящих к переходу от взаимодействия реагентов с участием жидкой фазы в обычных порошковых СВС-смесях к ИТГ после предварительной механической активации этих же смесей на примере двух составов: Ni + 13 % Al и Ni + 45 % Ti.

Выбранные составы относятся к классу бинарных металлических систем, в которых твердофазный режим горения в обычных условиях не реализуется. Для осуществления в этих низкокалорийных составах СВС с участием жидкой фазы требуется предварительный подогрев образцов [6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Предварительную активацию реакционных смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [7] в среде аргона при трех режимах работы мельницы, отличающихся энергонапряженностью (центробежное ускорение шаров 60g, 40g и 20g). Объем каждого из двух барабанов мельницы 160 см³. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров 200 г, масса образца 10 г.

Для получения реакционных смесей использовались порошки карбонильного никеля марки ПНК-1Л5, алюминия марки ПА-4 и титана марки ПТОМ.

Так как в большинстве случаев продукты активации представляют собой пластинчатые частицы размером вплоть до нескольких миллиметров, их не удается спрессовать. Поэтому эксперименты по сжиганию проводили на образцах насыпной плотности (в аргоне при атмосферном давлении). Иницирование СВС осуществляли нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током.

Для измерения скорости (U_b) и температуры (T_b) горения использовались расположенные на определенном расстоянии хромель-алюмелевые термопары диаметром 200 мкм. Сигналы термопар записывались на шлейфовом осциллографе Н-117/1.

Реакционные смеси после активации и продукты СВС исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), дифференциального термического анализа (ДТА), методами сканирующей и просвечивающей электрон-

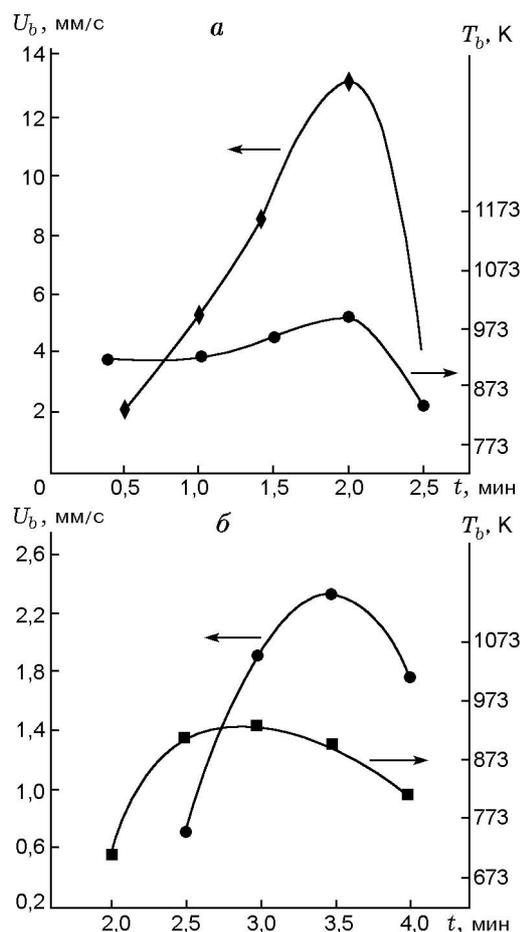


Рис. 1. Зависимости скорости и температуры горения состава Ni + 13 % Al (а) и состава Ni + 45 % Ti (б) от времени предварительной механической активации (60g)

ной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Рентгенограммы получали на дифрактометрах ДРОН-3,0 и URL-63 с использованием CuK_{α} -излучения. Электронно-микроскопическое изучение проводили на микроскопах JSM-T20 и JEM-2000FX-II фирмы «JEOL», ДТА и ДСК — на приборах МОМ, модель OD-102 (Венгрия) и Setaram-111 (Франция) в среде аргона.

Пикнометрическую плотность продуктов активации определяли по стандартной методике в толуоле при температуре 293 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости скорости и температуры горения от времени предварительной активации при самом энергонапряжен-

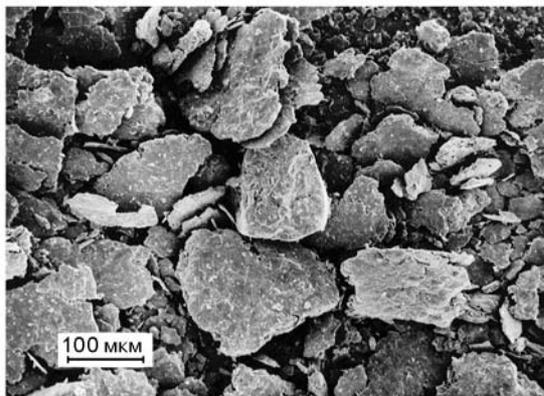


Рис. 2. Микрофотография слоистых композитов, образующихся в результате механической активации состава Ni + 13 % Al

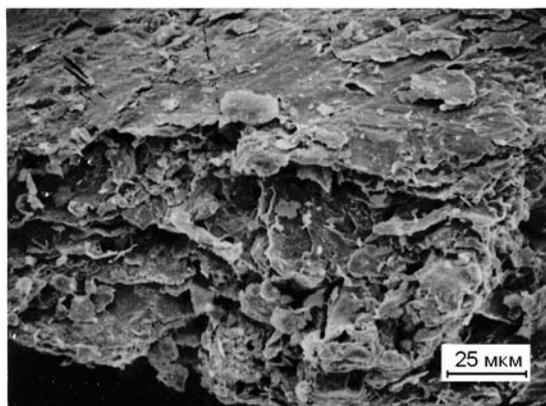


Рис. 3. Поперечное сечение слоистого композита

ном режиме работы мельницы (60g) для составов Ni + 13 % Al и Ni + 45 % Ti. Каждая экспериментальная точка на этих и последующих графиках зависимостей $U_b(t)$ и $T_b(t)$ определена как среднеарифметическое трех-четырех измерений.

В результате ранее проведенных исследований установлено [3], что сама возможность осуществления СВС в этих составах без подогрева и последующее увеличение скорости горения связаны с процессами образования из порошковых смесей так называемых «слоистых композитов», в которых происходит значительное диспергирование реагентов, увеличивается площадь их контакта и создается высокая концентрация дефектов.

В качестве примера на рис. 2, 3 показан внешний вид образующихся слоистых композитов

и поперечное сечение композита, где видно его чешуйчатое (пластинчатое) строение. Более подробно динамика превращения порошковых смесей исследованных составов в слоистые композиты при механической активации описана в [3, 4].

Следует отметить, что термин «слоистые композиты» появился в научной литературе в начале 70-х годов, когда только начинались исследования механического сплавления [8]. Автор [8] высказал также предположение об их строении. В настоящее время особенности внутреннего строения композитов остаются во многом не изученными, несмотря на значительное число работ в этом направлении. Представляется, что единственным методом, который позволил бы выяснить большинство аспектов строения этих объектов, является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Однако здесь возникают многочисленные трудности, связанные как с приготовлением образцов, так и с трактовкой результатов.

На рис. 4,а приведена фотография внутреннего строения слоистого композита состава Ni + 13 % Al, полученная на просвечивающем электронном микроскопе. Видно, что уже через 1 мин активации (60g) размер зерен не превышает 50 нм, а минимальные размеры составляют 10 ÷ 20 нм. Это намного меньше, чем требуется по оценочным расчетам согласно формуле (1) для реализации ИТГ. На картинах микродифракции от подобных участков присутствуют только линии Ni и Al.

Увеличение времени активации до 1,5 ÷ 2 мин приводит к образованию более высокодефектной структуры. При этом исчезают границы зерен и дислокации и только в некоторых случаях наблюдаются отдельные фрагменты ячеистой структуры. Основной становится слабоконтрастная структура с элементами картин муара (рис. 4,б). Интересной особенностью подобных участков является отсутствие дифракционных отражений Al на электронограммах. Присутствуют только дифракционные кольца Ni. Одной из возможных причин описанного эффекта может служить начало образования твердого раствора алюминия в никеле уже при указанных временах активации. В этих же образцах обнаружены и участки «нормального» зернистого строения с диаметром зерен 2 ÷ 10 нм.

Полученные результаты показывают, что

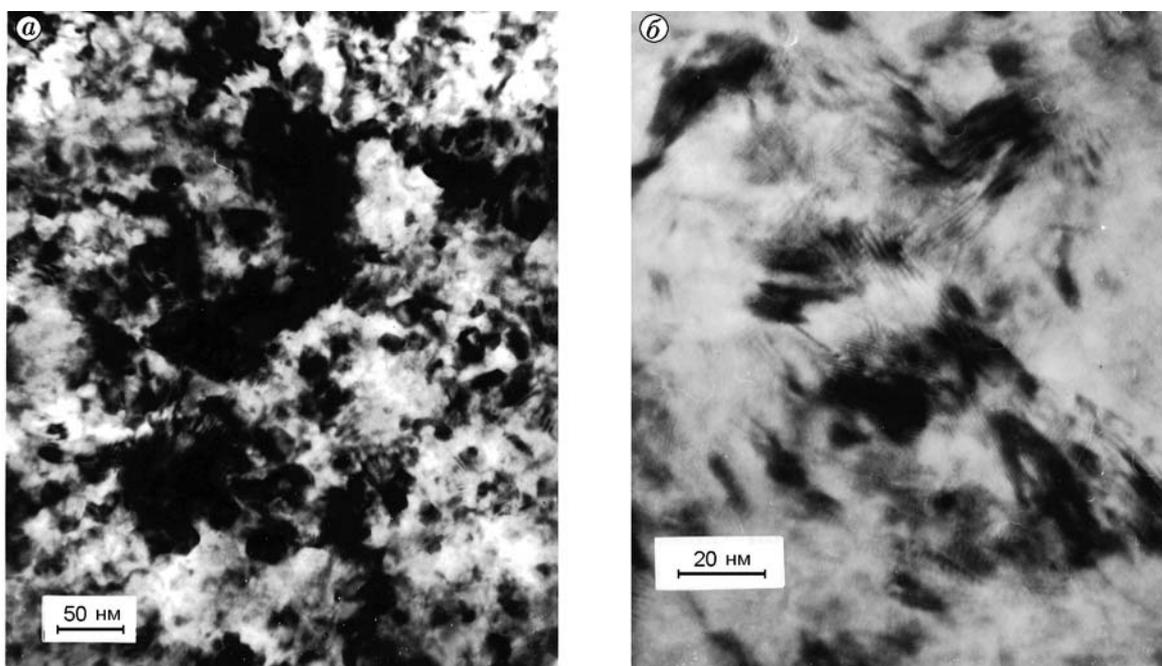


Рис. 4. Микрофотографии внутреннего строения слоистого композита образца Ni + 13 % Al через 1 мин механической активации при 60g (а) и после 1,5 мин активации при 40g

наноструктуры, формирующиеся в результате интенсивной пластической деформации при активации двухкомпонентных порошковых металлических смесей, существенно неоднородны и отличаются от ячеистых и фрагментированных микроструктур, образующихся после обычных больших деформаций металлов и сплавов [9, 10]. По-видимому, это обусловлено как спецификой образцов, так и особенностями их деформации в планетарной шаровой мельнице (импульсные удар и сдвиг). Здесь еще много неясного, и поэтому исследования тонкой структуры смесевых систем после механической активации будут продолжены. Тем не менее полученные к настоящему времени результаты показывают, что в процессе активации из обычных порошковых смесей получается образец с тремя уровнями гетерогенности: 1) слоистые композиты, максимальные размеры которых при некоторых режимах обработки могут достигать миллиметровых значений; 2) тонкие пластинки (чешуйки), из которых они состоят; 3) зерна исходных компонентов, имеющие ультрадисперсные размеры, из которых, в свою очередь, состоят тонкие пластинки.

Очевидно, что на самых ранних этапах активации происходит разрушение оксидных сло-

ев и адсорбированных пленок на частицах порошков, которые являются диффузионным барьером для начала взаимодействия. Особенно это касается слоя Al_2O_3 на частицах Al. В частности, имеются данные [11], что в специально подготовленных образцах системы Ni–Al взаимодействие реагентов с образованием интерметаллидов начинается уже при температуре 493 К.

Снижение скорости горения после максимума на рис. 1 обусловлено «отравлением» реакционной смеси продуктами механического сплавления [3]. Под этим «отравлением» следует понимать не только начало образования интерметаллидов уже во время активации, что действительно наблюдается при некоторых режимах обработки, но и тепловое «отравление». По мере увеличения продолжительности активации температура в барабанах мельницы растет, что может приводить к отжигу наведенных дефектов и даже к увеличению размеров зерен.

В результате проведенных исследований продуктов СВС найдены режимы предварительной активации состава Ni + 13 % Al, после которых удастся реализовать твердофазное горение [3, 4]. В составе Ni + 45 % Ti ИТГ реализуется при всех режимах предварительной

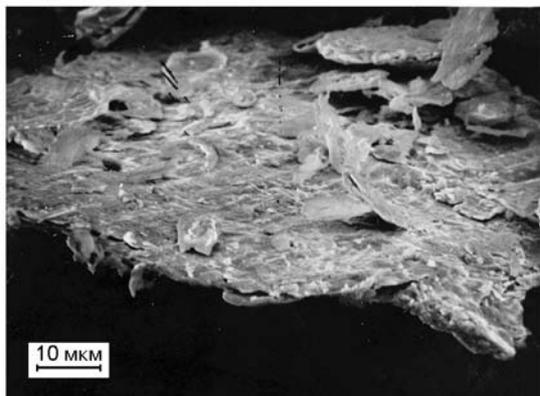


Рис. 5. Микрофотография слоистого композита в продуктах твердофазного СВС состава Ni + 13 % Al (2 мин механической активации при 60g)

активации [4, 5].

Продукты твердофазного СВС практически неотличимы от исходных образцов. На поверхности слоистых композитов сохраняются даже следы сильной пластической деформации типа следов волочения. Единственное отличие от исходных образцов заключается в том, что некоторые композиты становятся менее плотными. На рис. 5 приведена фотография сгоревшего композита состава Ni + 13 % Al с отслоившимися верхними пластинками.

Не обнаружено плавления и при исследовании продуктов ИТГ на просвечивающем электронном микроскопе. На рис. 6, а представлена микрофотография продуктов твердофазного горения состава Ni + 13 % Al, полученная на таком микроскопе. По сравнению с очень дефектной структурой исходного образца продукты ИТГ состоят из нормальных зерен размером $50 \div 100$ нм. Отсюда следует, что при твердофазном горении активированных образцов образуются интерметаллиды с ультрадисперсным размером зерна. Как показано на рис. 6, б, это же наблюдается и в системе Ni + 45 % Ti.

По данным РФА продукты СВС состава Ni + 13 % Al после предварительной активации в течение 30 с (60g) состоят из Ni, Ni₃Al и NiAl. Причем, судя по интенсивностям рефлексов, основной фазой является непрореагировавший никель, а содержание Ni₃Al и NiAl примерно одинаковое. Увеличение времени активации приводит к уменьшению содержания Ni и интерметаллида NiAl в продуктах СВС. В точке

максимума скорости горения (см. рис. 1) непрореагировавшего никеля уже нет. Здесь кроме линий Ni₃Al присутствуют очень слабые линии наиболее характерных отражений NiAl. После 2,5 мин предварительной активации в продуктах СВС остается только Ni₃Al.

В этой связи следует отметить, что во многих интерметаллических системах методом традиционного СВС не удается получить однофазные продукты [6]. В последнее время наметилась даже тенденция перехода от СВС к тепловому взрыву с целью получения монофазных продуктов [12, 13]. С этой же целью в работе [14] разработана сложная технология химического осаждения алюминия на частицы никеля.

Результаты настоящей работы показывают, что для получения методом СВС монофазного Ni₃Al достаточно подобрать режимы предварительной активации реакционной смеси.

На рентгенограммах продуктов СВС состава Ni + 45 % Ti при всех временах предварительной активации присутствуют линии NiTi (основная фаза) и Ti₂Ni. Иногда наблюдается и линии Ni₃Ti. Интересной особенностью этой системы является отсутствие недогорания. При любых временах активации и режимах работы мельницы, даже на пределе горения, если удалось осуществить СВС, на рентгенограммах продуктов нет линий никеля или титана.

Еще одной особенностью этой системы является невозможность «фазовой гомогенизации продуктов СВС». Этот предложенный в [3] способ заключается в том, что кратковременная активация многофазных продуктов СВС переводит их в монофазное состояние. Например, смесь интерметаллидов NiAl, Ni₂Al₃ и Ni₃Al, образующаяся при горении состава Ni + 32 % Al, через 1,5 мин активации (60g) превращается в однофазный продукт, состоящий только из NiAl (вернее, из твердого раствора на основе NiAl). Размер областей когерентного рассеяния этого продукта составляет $8 \div 10$ нм. Аналогичные результаты получены и для многофазных СВС продуктов, образующихся в системах Ni-Si и Ni-Ge [15].

Попытка использовать этот прием для многофазных продуктов СВС состава Ni + 45 % Ti не увенчалась успехом. Механическая активация продуктов переводит их в рентгеноаморфное состояние. Последующий вакуумный отжиг этого продукта при $T \approx 773$ К переводит его в исходное

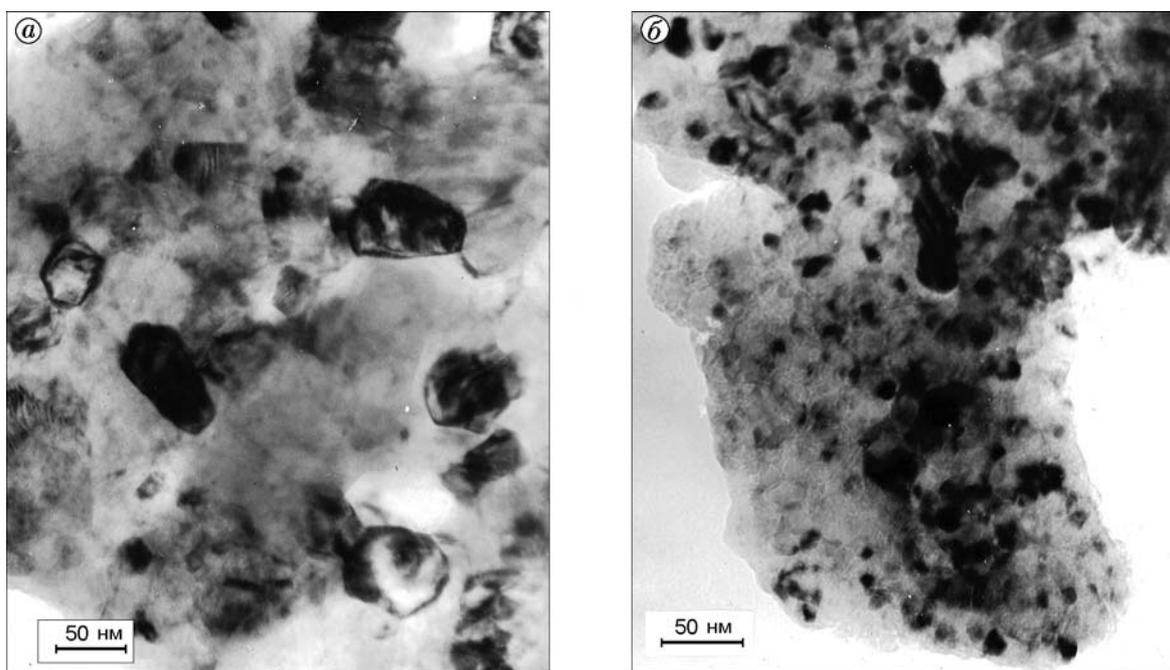


Рис. 6. Микрофотографии внутреннего строения продуктов твердофазного горения состава Ni + 13 % Al после 2,5 мин предварительной активации при 60g (а) и состава Ni + 45 % Ti после 3,5 мин активации при 40g (б)

многофазное состояние (NiTi, Ti₂Ni и Ni₃Ti).

На рис. 1 обращают на себя внимание очень низкие значения температур горения исследованных составов. Адиабатические температуры горения этих составов равны 1566 и 1552 К соответственно, а экспериментальные значения T_b в случае обычных порошковых смесей, как минимум, в 1,5 раза превышают значения T_b в наших образцах [6].

С целью выяснения возможных причин anomalно низких значений T_b при твердофазном горении было проведено изучение активированных образцов наших составов с помощью методов ДТА и ДСК.

На рис. 7 приведены кривые ДТА для состава Ni + 13 % Al при различных временах обработки. На кривой 1, соответствующей исходной смеси без активации, наблюдается единственный резкий экзотермический пик теплового взрыва при $T = 893 \div 913$ К. Этот пик обусловлен жидкофазным взаимодействием реагентов, начинающимся при температуре образования самой легкоплавкой эвтектики в этой системе [6]. На кривой 3, отвечающей 1 мин активации, наблюдаются три последовательных пика: экзотермическое превращение начи-

нается при $T \approx 473$ К и заканчивается при $T \approx 783$ К. Кривая 2 (после 30 с активации) соответствует некоторому переходному этапу между исходным образцом и активированным в течение 1 мин. Снижение экзотермического эффекта на кривой 4, соответствующей 2 мин активации, связано с началом «отравления» образца продуктами механического сплавления. Но и в этом случае начало широкого экзотермического эффекта наблюдается все при той же низкой температуре ($T \approx 473$ К).

Таким образом, тепловыделение в образцах после механической активации начинается и происходит при более низких температурах, чем в неактивированных порошковых смесях, и в несколько стадий. Это приводит к снижению скорости тепловыделения и, следовательно, к уменьшению температуры горения. Смещение тепловыделения в область более низких температур приводит к тому, что взаимодействие в образце после активации заканчивается раньше температуры образования самой легкоплавкой эвтектики в системе Ni–Al.

Аналогичные результаты получены для состава Ni + 45 % Ti. На рис. 8 приведена кривая ДСК для этого состава после 1 мин акти-

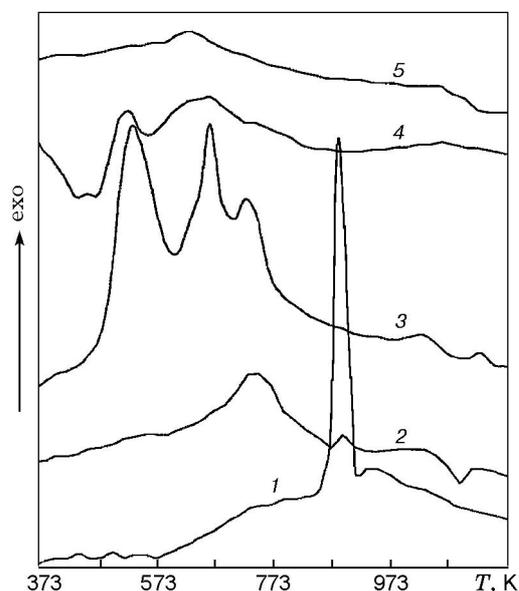


Рис. 7. Изменение кривых ДТА для состава Ni + 13 % Al в зависимости от времени активации при 60g:

1 — исходная смесь, 2 — 30 с, 3 — 1 мин, 4 — 2 мин, 5 — 10 мин

вазии (60g). Температура образования самой легкоплавкой эвтектики в этой системе равна 1215 K [6].

Снижение температуры начала взаимодействия после предварительной активации установлено для довольно большого числа СВС-систем [17–22]. Величина этого эффекта зависит от состава системы, природы компонентов и условий активации (длительности, энергонапряженности и типа используемого активатора). Так, если в работах [18, 19] температура начала экзотермического взаимодействия для систем Fe + (10 ÷ 90) % Al и Nb + 3Al снижается после активации всего на 100 ÷ 250 K, то в более энергонапряженном аппарате для СВС-составов на основе титана это снижение составляет уже сотни градусов (максимальное значение 600 ÷ 700 K обнаружено для состава Ti + 26 % Si) [20].

Отметим, что явление снижения температуры начала химического взаимодействия после механической активации давно и хорошо известно [23, 24]. Наблюдается этот эффект и в смесевых металлических системах, и в системах металл — оксид, и в оксидных системах. Согласно существующим представлениям при механической активации происходит не только значительное диспергирование реагентов и

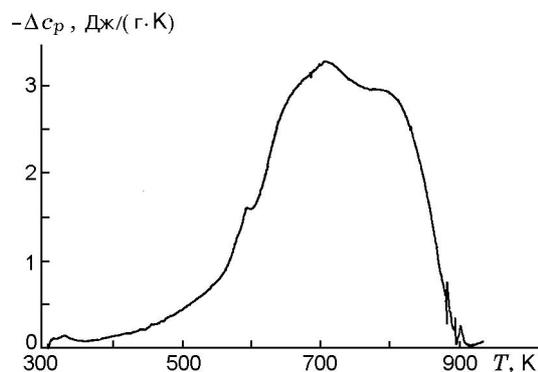


Рис. 8. Кривая ДСК для состава Ni + 45 % Ti после 1 мин механической активации при 60g

увеличение площади их контакта, но и создается новая высокодефектная структура [23–26], характеризующаяся повышенным запасом свободной энергии. В многочисленных исследованиях, проведенных различными методами, установлено, что только 5 ÷ 10 % запасенной энергии связано с увеличением поверхностной энергии [24, 25], а остальное обусловлено изменением внутренней энергии вещества под действием механических сил.

К сожалению, несмотря на огромное число работ, в механохимии так и не существует единой точки зрения на механизм процессов, происходящих при активации смесевых систем [24, 25], поэтому пока неизвестны основные каналы аккумуляции запасенной энергии. Согласно одним представлениям основной прирост свободной энергии обусловлен остаточными напряжениями упругих деформаций, а время действия активации связано со скоростью релаксации этих напряжений. Согласно другим моделям основная составляющая запасенной энергии обусловлена не упругими, а пластическими деформациями. В этой связи очень перспективной представляется модель атом-вакансионного состояния деформируемых кристаллических тел [27]. Согласно этим представлениям в условиях высоких давлений (при механической активации давление на контактах частиц может достигать значений $10^8 \div 10^9$ Па [23]) и сдвиговой деформации в кристалле возникают особые состояния. Кристаллическое тело переходит в состояние атом-вакансионной плазмы с последующим ее распадом на кристаллическую и аморфную фазы.

Последняя, будучи метастабильной, испытывает в ходе сдвиговой деформации динамический возврат в кристаллическое состояние. То есть кристаллическое твердое тело находится в критическом состоянии и испытывает дисторсионный структурный фазовый переход. Возникновение в данных условиях аномально интенсивных потоков дефектов (вакансий и дислокаций) обуславливает чрезвычайно большие скорости массопереноса в активированном материале, его высокую химическую активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1998.
2. Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора. Черноголовка, 1978. (Препр. АН СССР / ОИХФ).
3. Korchagin M. A., Grigorieva T. F., Varinova A. P., Lyakhov N. Z. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2000. V. 9, № 3. P. 307–320.
4. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. 2000. Т. 372, № 1. С. 40–42.
5. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения СВС-систем // Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка, 2000. Ч. 1. С. 90–92.
6. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
7. А.с. № 975068 (СССР). Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. Планетарная мельница. Б.И. 1982. № 43.
8. Benjamin J. S. Mechanical alloying // Metal. Trans. 1970. V. 1. P. 2943–2951.
9. Рыбин В. В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986.
10. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000.
11. Tarento R. J., Blaise G. Studies of the first steps of thin film interdiffusion in the Al–Ni system // Acta Metallurgica. 1989. V. 37, N 9. P. 2305–2312.
12. Овчаренко В. Е., Боянгин Е. Н. Влияние содержания алюминия на термограмму синтеза интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 6. С. 39–42.
13. Письменная Е. Б., Рогачев А. С., Бахтамов С. Г., Сачкова Н. В. Макрокинетика теплового взрыва в системе ниобий — алюминий. I. Основные макрокинетические стадии // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 2. С. 40–44.
14. Николаев А. Г., Фомина О. Н., Поварова К. Б. и др. Синтез компактного моноалюминиды никеля из алюминированного никелевого порошка // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38, № 11. С. 1780–1783.
15. Григорьева Т. Ф., Корчагин М. А., Барина А. П., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и механическое сплавление при получении монофазных высокодисперсных интерметаллидов // Материаловедение. 2000. № 5. С. 49–53.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000.
17. Итин В. И., Монасевич Т. В., Братчиков А. Д. Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан — никель // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 48–51.
18. Charlot F., Gaffet E., Zeghmati B., et al. Mechanically activated synthesis studied by x-ray diffraction in the Fe–Al system // Mater. Sci. Eng. 1999. N A262. P. 279–288.
19. Gauthier V., Josse C., Bernard F., et al. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process // Mater. Sci. Eng. 1999. A265. P. 117–128.
20. Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2000. № 6. С. 61–67.
21. Lu L., Lai M. O., Zhang S. Thermodynamic properties of mechanically alloyed nickel and aluminum powders // Mater. Res. Bull. 1994. V. 29, N 8. P. 889–894.
22. Егорович К. Н., Курбаткина В. В., Нестерова Е. Ю. Влияние механического активирования на взаимодействие в системе молибден — кремний // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1996. № 1. С. 71–74.
23. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
24. Молчанов В. И., Селезнева О. Г., Жирнов Е. Н. Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988.

-
25. **Болдырев В. В.** Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР // Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. С. 5–32.
26. **Бутягин П. Ю.** Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твердых телах. Механохимические реакции в двухкомпонентных системах // Там же. С. 32–52.
27. **Панин В. Е., Лихачев В. А., Гриняев Ю. В.** Структурные уровни деформации твердых тел. Новосибирск: Наука, 1985.

Поступила в редакцию 25/III 2002 г.
