

УДК 541.124

ПОЛУЧЕНИЕ ДИБОРИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЯХ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ

М. А. Корчагин^{1,2,3}, А. И. Гаврилов¹, Б. Б. Бохонов¹, Н. В. Булина¹,
В. Е. Зарко^{2,4}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru

²Томский государственный университет, 634050 Томск

³Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск

⁴Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск

Методом теплового взрыва смеси алюминия с бором, механически активированной в планетарной шаровой мельнице, получен монофазный диборид алюминия. Установлено, что дополнительная механическая обработка продуктов теплового взрыва позволяет уменьшить размеры областей когерентного рассеяния AlB_2 до нанометровых значений. Приведены результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического исследования механокомпозитов и продуктов теплового взрыва.

Ключевые слова: диборид алюминия, тепловой взрыв, механическая активация.

DOI 10.15372/FGV20180406

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений создания высокоэнергетических композиционных материалов повышенной эффективности является использование в них компонентов с высокой объемной теплотворной способностью. Бор обладает наибольшей массовой и объемной теплотой горения среди практически важных элементов [1, 2].

Основными факторами, сдерживающими внедрение порошка бора в высокоэнергетические материалы, кроме высокой стоимости, являются высокая температура воспламенения и недостаточная полнота сгорания. Последнее обусловлено образованием на поверхности частиц бора при горении расплавленного слоя B_2O_3 , который препятствует диффузии кислорода к бору и приводит к снижению скорости тепловыделения [3]. Удаление оксидной пленки происходит при температуре более 2000 °С [4]. С целью устранения этого недостатка предлагается использовать соединения бора с алюминием, магнием или литием. Считается, что использование этих соединений позволит устранить ингибирующее действие оксида бора на стадии воспламенения и горения. По данным

[5, 6] AlB_2 , MgB_2 , AlB_{12} и LiB_2 имеют лучшие характеристики горения, чем элементарный бор. В частности, основным продуктом сжигания борида алюминия является соединение $Al_4B_2O_9$, которое образует твердую иглообразную структуру на поверхности окисляющейся частицы. Этот борат связывает жидкий B_2O_3 , открывая неокисленную поверхность частицы, и тем самым увеличивает скорость диффузии окислителя к поверхности частицы горючего [7]. В результате повышается полнота сгорания.

Известно несколько основных методов получения боридов алюминия [8], в частности: непосредственное взаимодействие бора и алюминия, алюминотермическое восстановление борсодержащих соединений, пропускание паров субхлорида алюминия над элементарным бором или над расплавом оксида бора, взаимодействие алюминия с газообразными соединениями бора (трихлоридом или трифторидом бора).

При этом, как правило, происходит образование боридов алюминия с различным соотношением алюминия и бора, главным образом диборида, декаборида (AlB_{10}) и додекаборида (AlB_{12}). Наряду с этими соединениями, образуется богатая бором нереакционноспособная фаза AlB_{30-45} [8].

Согласно диаграмме состояния [8, 9], в системе Al—B образуются три соединения — AlB_2 , AlB_{10} и AlB_{12} . Соединение AlB_2 стабильно в диапазоне температуры от комнатной до 1 240 К, AlB_{10} — в диапазоне 1 991 ÷ 2 082 К, AlB_{12} — от комнатной до температуры перектического превращения (2 101 К).

Наиболее простым и доступным методом получения монофазного AlB_2 является отжиг стехиометрических смесей алюминия с бором в вакууме или аргоне при температуре 800 °С в течение 12 ÷ 15 ч [8]. Но и этот метод часто не обеспечивает получения диборида алюминия высокого качества. Полноте взаимодействия препятствует всегда присутствующий на частицах алюминия слой оксида [8].

В работах [4, 10] сообщается о разработке метода получения наноразмерных боридов алюминия, основанного на совместной плазмохимической переконденсации смеси микронных порошков бора и алюминия. Установлено, что в зависимости от соотношения алюминия и бора в исходной смеси получают продукты с различным соотношением алюминия и бора. По данным рентгенофазового анализа в образцах содержатся додекаборид алюминия, бор и алюминий. В небольших количествах присутствуют также диборид и декаборид алюминия. Небольшое содержание AlB_2 связано с тем, что при температуре выше 1 000 °С происходит его разложение с образованием алюминия и AlB_{12} . Не исключено также и образование других боридов и сплавов бора с алюминием, содержание которых изменяется в зависимости от состава исходной смеси [4, 10]. Размер частиц в полученных многофазных продуктах составляет 125 ÷ 159 нм.

В [11] приведены данные о получении наноразмерного AlB_2 при использовании предварительной механической активации (МА) смесей алюминия с бором и последующего отжига образцов в аргоне при температуре 650 °С в течение 6 ч. Однако большое время активации (до 15 ч) в используемой мельнице Frisch Pulverisette P 7 привело к загрязнению продуктов МА железом за счет истирания материала барабанов мельницы и шаров. Поэтому в конечном продукте, кроме диборида алюминия, присутствуют $Al_{13}Fe_4$, Fe_3B и Fe_2B . Помимо этого, в продуктах отжига обнаружен и частично не прореагировавший алюминий.

Целью данной работы является разработка метода получения монофазного диборида

алюминия с нанометровым размером зерна путем использования предварительной МА исходных смесей алюминия с бором в более энергонапряженной планетарной шаровой мельнице АГО-2 с последующим протеканием самораспространяющейся реакции в режиме теплового взрыва.

Хорошо известно, что при механической обработке в планетарных мельницах существенно изменяются морфология и микроструктура исходных реагентов [12–16]. Полученные к настоящему времени данные свидетельствуют, что в результате интенсивной пластической деформации, реализующейся при МА реакционных смесей в планетарной шаровой мельнице, образуются механокомпозиты, в которых происходит значительное диспергирование реагентов, увеличивается площадь их контакта и создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений. В результате этих процессов часть подводимой при МА механической энергии аккумулируется образцом [17–19]. Для некоторых МА-составов СВС удается определить эту аккумулированную энергию, используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии [14].

Кроме того, очевидно, что на самых ранних этапах активации происходит разрушение оксидных слоев и адсорбированных пленок на частицах исходных порошков, которые являются серьезным диффузионным барьером для начала взаимодействия. Это особенно существенно для составов, содержащих алюминий.

Имеющиеся к настоящему времени данные по влиянию предварительной МА экзотермических систем свидетельствуют, что все эти факторы значительно увеличивают реакционную способность компонентов смеси и, в частности, снижают температуру начала химического взаимодействия реагентов, в некоторых случаях — на сотни градусов [14–16, 20]. Установлено, что величина такого снижения температуры зависит от состава конкретной системы, природы компонентов и условий МА (длительности, энергонапряженности и типа используемого активатора).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления исходных реакционных смесей состава $Al + 2.13B$ использовались: алюминий (марки ПА-4, 98 % Al) и аморфный

бор (марки Б-99А, 99.3 % В). Небольшое превышение содержания бора в смеси по сравнению со стехиометрическим количеством обусловлено неизбежными потерями этого компонента за счет налипания на стенки барабанов и шары мельницы во время МА.

Механическую активацию исходных реакционных смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [21]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см³. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 м·с⁻² (40g). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами заполняли аргоном. После МА образцы выгружали из барабанов в боксе с аргоновой средой.

Время активации изменялось от 1 до 12 мин. При продолжительности МА, превышающей 12 мин, активированные образцы при выгрузке на воздух из бокса с инертной средой, как правило, загораются, даже если барабаны мельницы были охлаждены до комнатной температуры. То есть эти образцы становятся пиррофорными.

Основным конструкционным элементом экспериментальной установки для проведения реакции в режиме динамического теплового взрыва (ТВ) является специализированный реактор, созданный на базе индукционной печи. Схема экспериментальной установки приведена в [22]. Скорость нагрева и температура печи контролировались с помощью блока управления печи. Для контроля температуры и записи термограмм ТВ использовались вольфрам-рениевые термопары (ВАР5/ВР20) диаметром 100 мкм. Сигнал от термопары поступал на аналого-цифровой преобразователь ЛА-2USB-14 и далее на компьютер.

Перед нагревом образцов и после ТВ реактор продувался аргоном. В предварительных экспериментах было установлено, что в этом случае окисление образцов не происходит. Скорость нагрева образцов 40 ± 2 °С/мин.

Реакционные смеси после МА и продукты теплового взрыва исследовались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии. Рентгенограммы снимались на дифрактометрах ДРОН-4,0 и D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Электронно-микроскопическое изучение проведено на сканирующих микроскопах ТМ-1000 и S-3400 N

(Hitachi).

Для определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметров решеток Al в МА-образцах и AlB_2 в продуктах ТВ использовались рентгенограммы, снятые на дифрактометре D8 ADVANCE на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Съемка проводилась на однокоординатном детекторе Lynx-Eye с никелевым фильтром. Диапазон съемки $2\theta = 10 \div 90^\circ$ с шагом 0.02° и временем накопления 35.4 с. Параметры элементарной ячейки и размеры ОКР определяли с использованием программы для профильного и структурного анализа Topas 4.2. При описании профиля линии инструментальный вклад рассчитывался методом фундаментальных параметров. Уширение рефлексов за счет размера кристаллитов и микронапряжений моделировалось функциями соответственно Лоренца и Гаусса, с применением метода Double-Voigt, реализованного в программе Topas 4.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1,а приведена микрофотография частиц исходного алюминия марки ПА-4. Частицы аморфного бора имеют ультрадисперсные размеры (100 ÷ 200 нм).

В результате исследования изменения морфологии активированных образцов состава Al + 2.13В установлено, что уже при 1 мин МА наблюдается измельчение частиц алюминия и начинается образование неплотных механокомпозигов алюминия с бором. В дальнейшем количество таких частиц растет, повышается их плотность. Размеры основной фракции этих агломератов увеличиваются до 50 ÷ 100 мкм. Однако даже после 10 ÷ 12 мин МА примерно половина объема образца состоит из отдельных, более мелких композигов (рис. 1,б).

Установлено, что в результате активации снижается интенсивность линий алюминия на рентгенограммах, увеличивается их ширина. При временах МА, превышающих 8 мин, кроме линий Al на рентгенограммах, как правило, присутствует и очень слабая по интенсивности линия от AlB_2 , образующегося уже в ходе активации. На рис. 2 приведена рентгенограмма образца после 9 мин активации. При дальнейшем увеличении времени предварительной активации интенсивность линии образующегося во время МА диборида алюминия даже уменьшается, увеличивается ее ширина. Это может свидетельствовать о диспергировании AlB_2 .

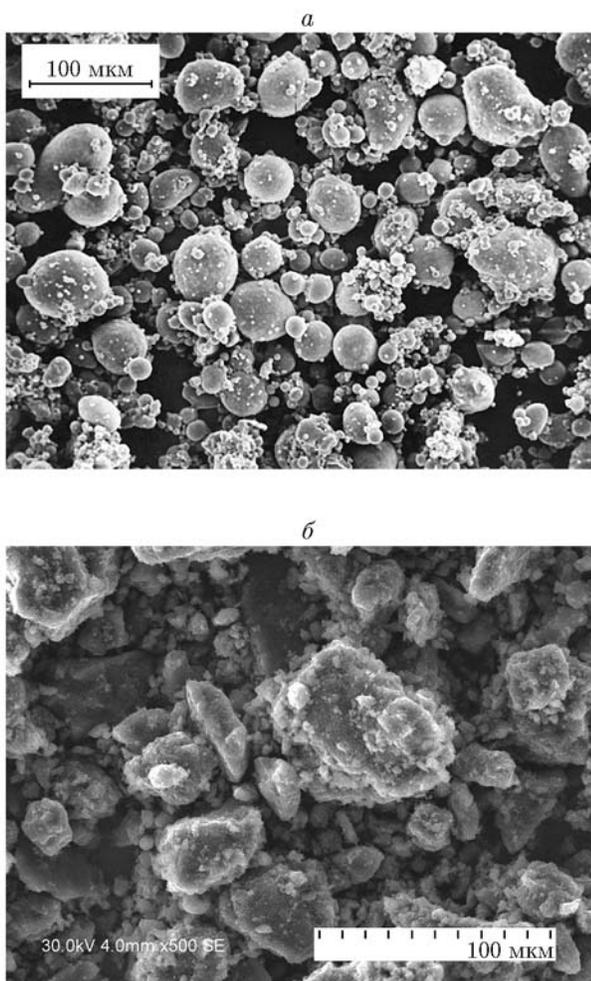


Рис. 1. Микрофотографии частиц порошка исходного алюминия (а) и шихты состава Al + 2.13В после 10 мин МА (б)

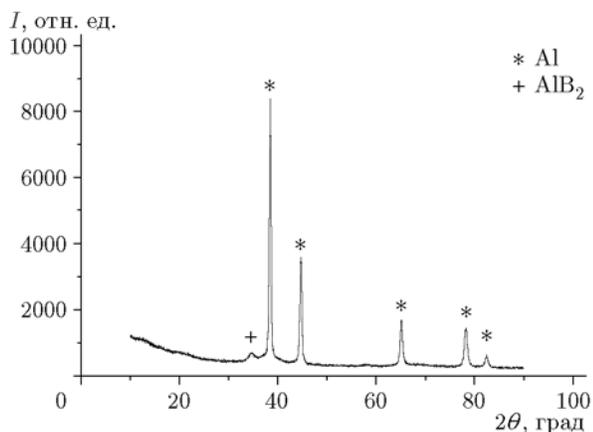


Рис. 2. Рентгенограмма образца состава Al + 2.13В после 9 мин МА

На рис. 3 приведен график зависимости изменения размеров областей ОКР алюминия от времени МА в образцах исследуемого состава. Видно, что наибольшее снижение размеров ОКР наблюдается уже на самых ранних стадиях активации (при 1 ÷ 2 мин МА). При увеличении времени активации размеры ОКР алюминия изменяются не так значительно.

На рис. 4 приведена зависимость параметра кристаллической решетки алюминия от времени предварительной МА исследуемого состава. Начиная с 2 мин МА наблюдается явное снижение значения этого параметра. Уменьшается и объем кристаллической решетки алюминия от 66.40 до 66.29 Å³.

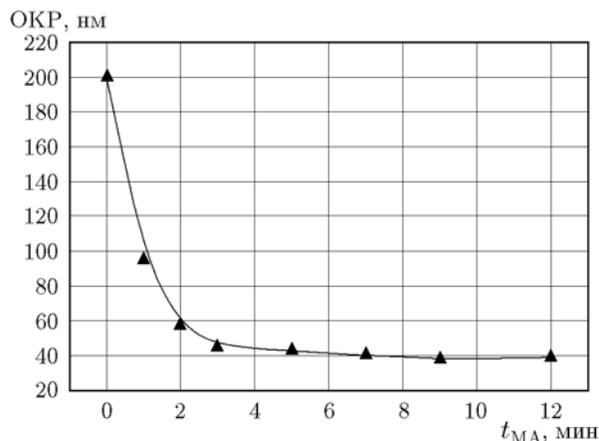


Рис. 3. Зависимость размеров ОКР алюминия от времени МА состава Al + 2.13В

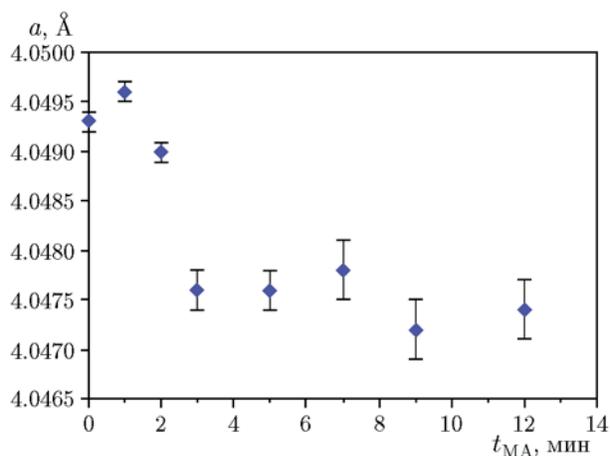


Рис. 4. Изменение параметра решетки Al в результате МА смеси Al + 2.13В

Одной из возможных причин снижения параметра решетки Al в МА-образцах исследуемой системы могло бы быть образование твердого раствора бора в алюминии. Известно, что при значительном различии атомных радиусов компонентов ($r_B = 0.091$ нм, $r_{Al} = 0.143$ нм [8]) в образующихся твердых растворах может реализоваться твердорастворное сжатие решетки [23]. Оно является одним из основных факторов упрочнения твердых растворов. Но сведения о растворимости бора в алюминии отсутствуют. Согласно [8, 9] в системе Al—B со стороны Al существует эвтектика при температуре 659 °С. Положение эвтектической точки соответствует 0.055 ат. % В. Отсюда следует, что твердофазное растворение бора в алюминии практически отсутствует.

Установлено, что для систем, в которых атомные радиусы легирующего элемента и металла-растворителя существенно различаются, расширить концентрационные границы твердых растворов не удается и механохимическим методом [24]. В то же время химические соединения металлов с такими элементами (карбиды, бориды и т. п.) вполне могут быть синтезированы при МА.

С другой стороны, снижение параметров кристаллической решетки металлов в результате интенсивной пластической деформации (ИПД) установлено уже в ряде работ. Например, в результате ИПД кручением параметры решетки и объемы элементарных ячеек меди и никеля уменьшаются. В наноструктурированной меди, полученной равноканальным угловым прессованием, также наблюдается уменьшение параметров решетки по всем кристаллографическим направлениям [25]. Возможной причиной обнаруженного эффекта является появление внутри зерен полей сжимающих напряжений, создаваемых неравновесными границами зерен при получении наноструктурированных материалов этими методами ИПД [25].

Известно, что при МА в планетарных шаровых мельницах основным видом ИПД является удар со сдвигом [17]. Отсюда можно сделать вывод, что наблюдающееся снижение параметра решетки алюминия в активированных образцах системы Al—B обусловлено только ИПД алюминия. Но выяснение более обоснованных причин этого явления требует проведения дополнительных исследований.

Очевидно, что предварительная МА ис-

ходных порошковых смесей, которая приводит к существенному изменению морфологии и микроструктуры образцов, а также к аккумулярованию части подводимой механической энергии, должна влиять и на основные параметры последующего взаимодействия реагентов. Для ТВ основными параметрами являются температура иницирования (T_{ign}), максимальная температура реакции (T_{max}), индукционный период ТВ и фазовый состав продуктов.

На рис. 5 приведены термограммы ТВ в образцах исследуемого состава, без предварительной МА и после 2 и 12 мин активации. На термограмме исходной смеси без МА при температуре 660 °С имеется протяженный изотермический участок, соответствующий плавлению алюминия. Экзотермическая реакция алюминия с бором, приводящая к ТВ, начинается только после полного расплавления Al и длительной выдержки при этой температуре.

После 2 мин МА исходной шихты изотермический участок, соответствующий плавлению алюминия, уже отсутствует (рис. 5, б). При этой температуре наблюдается только небольшой перегиб и сразу происходит ТВ.

При дальнейшем увеличении времени предварительной МА характер термограмм не изменяется, но снижаются температура иницирования и максимальная температура ТВ. На рис. 5, в приведена термограмма ТВ после 12 мин МА исходной шихты. Температура иницирования ТВ здесь равна 550 °С.

Из данных на рис. 5 также следует, что время индукции ТВ сокращается примерно в три раза при увеличении продолжительности МА от нуля до 12 мин.

На рис. 6 приведены зависимости температуры иницирования ТВ (T_{ign}) и максимальных температур реакции (T_{max}) от времени МА исследуемого состава, полученные в результате обработки соответствующих термограмм. Каждая экспериментальная точка на этих графиках определена как среднеарифметическое $3 \div 4$ измерений. Погрешность измерений температуры (± 15 °С) соответствует размеру точек на данных графиках.

Видно, что значения T_{ign} снижаются всего на $100 \div 110$ °С при увеличении времени МА исходной шихты от 0 до 12 мин. Но несмотря на такое небольшое снижение, происходит существенное изменение как характера термограмм, так и механизма начальных стадий вза-

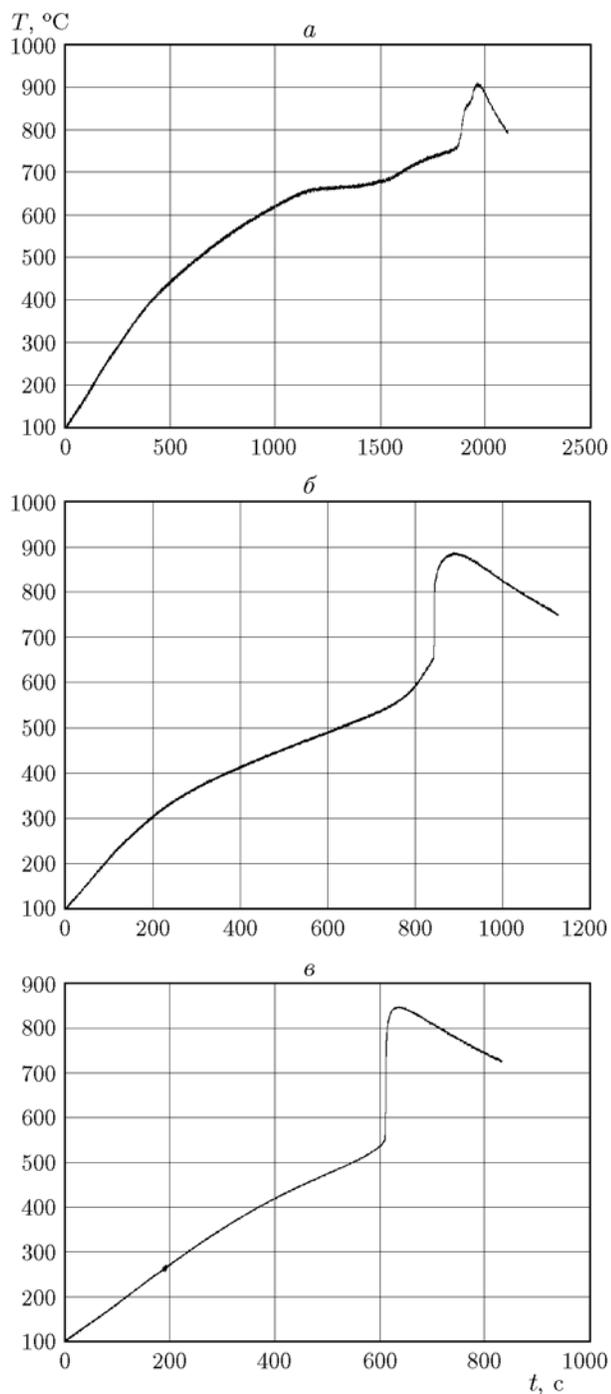


Рис. 5. Термограммы ТВ в образцах состава Al + 2.13B без МА (а), после 2 мин МА (б) и после 12 мин МА (в)

взаимодействия реагентов. Начиная с 3-минутной активации ТВ инициируется уже при температурах ниже температуры образования самой легкоплавкой эвтектики в системе Al—B (659 °C [9]). То есть при этих временах пред-

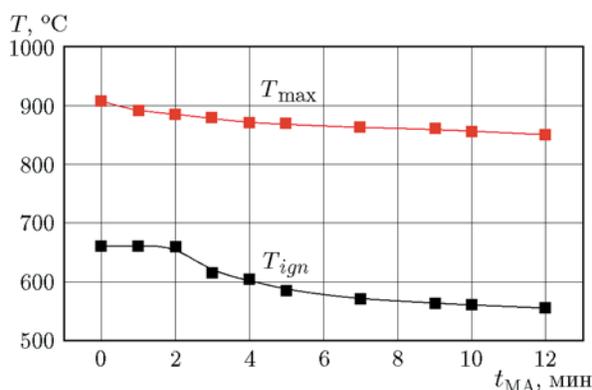


Рис. 6. Зависимость температуры инициирования и максимальной температуры ТВ от времени МА

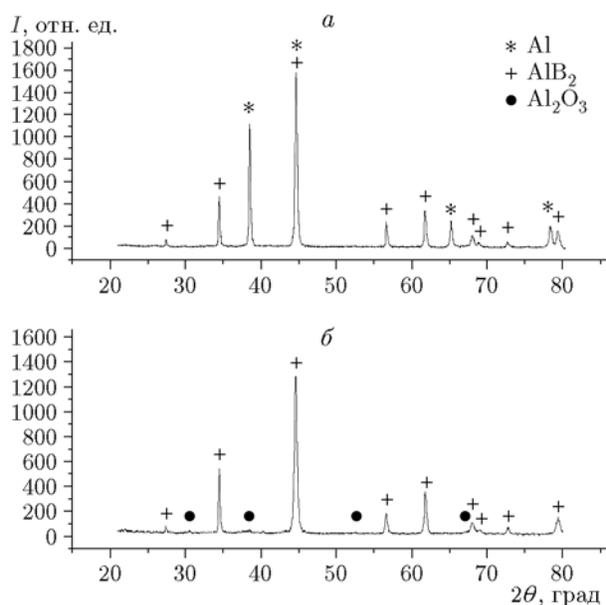


Рис. 7. Рентгенограммы продуктов ТВ состава Al + 2.13B без предварительной МА (а) и после 3 мин МА (б)

варительной МА исходной шихты взаимодействие начинается между твердыми реагентами. При увеличении времени МА снижаются и значения максимальной температуры реакции — от 900 до 850 °C. Для данной системы это снижение обусловлено началом образования небольших количеств AlB_2 уже во время МА. Как показано на рис. 2, после 9 мин МА присутствие этого диборида обнаруживается даже методом рентгенофазового анализа.

Изменяется и фазовый состав продуктов ТВ при увеличении времени предварительной МА. Как показано на рис. 7,а, продукты

реакции в образце без МА состоят из AlB_2 и непрореагировавшего алюминия. Увеличение времени МА приводит к быстрому снижению интенсивности линий Al на рентгенограммах продуктов ТВ. Установлено, что начиная с $3 \div 4$ мин МА продукты реакции состоят только из AlB_2 с небольшой примесью Al_2O_3 (рис. 7,б). Оксид алюминия кристаллизуется из аморфного Al_2O_3 , всегда присутствующего на частицах исходного порошка алюминия.

В результате исследования продуктов ТВ на сканирующем электронном микроскопе установлено, что при продолжительности предварительной МА, превышающей 2 мин, внешний вид частиц образующегося AlB_2 практически не отличается от морфологии исходных механокомпозитов. На рис. 8 приведена фотография продуктов ТВ, полученных после 10-минутной МА исходной шихты. Сравнение этой фотографии с приведенной на рис. 1,б фотографией исходных механокомпозитов, образующихся при такой же продолжительности МА, свидетельствует, что продукты ТВ практически неотличимы от исходных механокомпозитов и представляют собой совершенно неспеченный порошок, состоящий из частиц по форме и размерам идентичных частицам исходных механокомпозитов. Следов плавления в продуктах ТВ не обнаружено. Эти данные позволяют предположить, что в образцах, активированных больше 2 мин, твердофазное взаимодействие реагентов происходит не только в начале реакции, но и на более поздних ста-

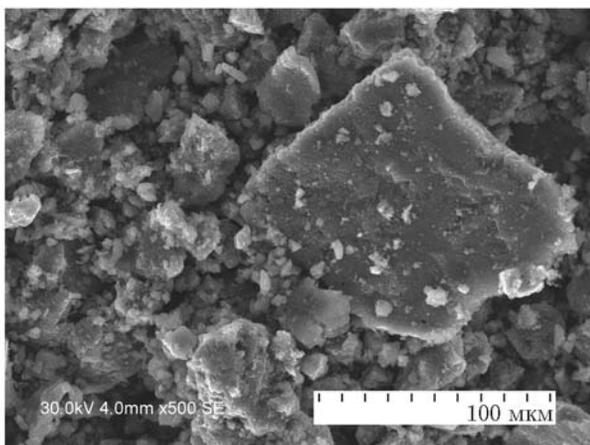


Рис. 8. Микрофотография частиц AlB_2 , образующихся в результате ТВ в составе Al + 2.13В после 10 мин МА

диях ТВ. Подтверждением этого предположения может служить и сравнение температуры плавления диборида алюминия с максимальными температурами ТВ. Температура плавления AlB_2 равна 1655 ± 50 °С [8]. Значения максимальной температуры ТВ не превышают 900 °С (см. рис. 6). Таким образом, приведенные данные могут свидетельствовать о реализации твердофазного режима ТВ в МА-образцах на масштабном уровне механокомпозитов. Вопрос о механизме взаимодействия на масштабном уровне наноразмерных зерен реагентов внутри механокомпозитов требует дополнительного исследования.

Известно, что наибольший интерес для повышения скорости горения высокоэнергетических составов представляют нанодисперсные порошки [4]. Поэтому были проведены эксперименты по дополнительной МА полученного диборида алюминия с целью повышения его дисперсности. Для этих экспериментов была приготовлена укрупненная партия AlB_2 методом вакуумного отжига активированных в течение 5 мин образцов исследуемого состава. Из МА-состава прессовались цилиндрические заготовки диаметром 12 мм и длиной $30 \div 35$ мм до относительной плотности $0.55 \div 0.6$. Полученные заготовки загружались в вакуумную печь (форвакуум) и нагревались до температуры $750 \div 800$ °С. Установлено, что и в этом случае образуется монофазный AlB_2 с небольшой примесью оксида алюминия. Масса укрупненной партии лимитируется только объемом вакуумной печи.

Исследовано влияние времени дополнительной МА на размеры ОКР, параметры решетки и морфологию AlB_2 . Установлено, что значения ОКР исходного AlB_2 зависят от индексов дифракционного отражения. Это свидетельствует о различии размеров кристаллитов в различных кристаллографических направлениях. Механическая обработка AlB_2 в течение $1 \div 2$ мин приводит к равноосности его кристаллитов. На рис. 9 представлены данные о зависимости размеров ОКР диборида алюминия от времени МА, рассчитанные по линии (010). Согласно этим данным размер ОКР диборида алюминия уже через 1 мин МА снижается от 118 ± 3.4 до 33 ± 0.8 нм, увеличение времени обработки до 9 мин приводит к снижению размера до 9 ± 0.2 нм.

Рис. 10 иллюстрирует изменение параметров гексагональной плотноупакованной решетки

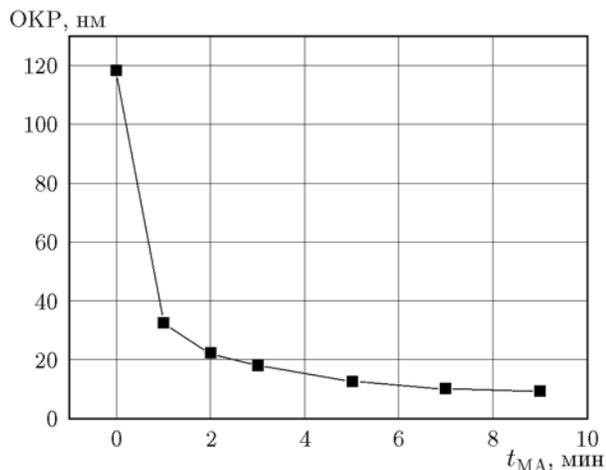


Рис. 9. Зависимость размеров ОКР AlB_2 от времени МА

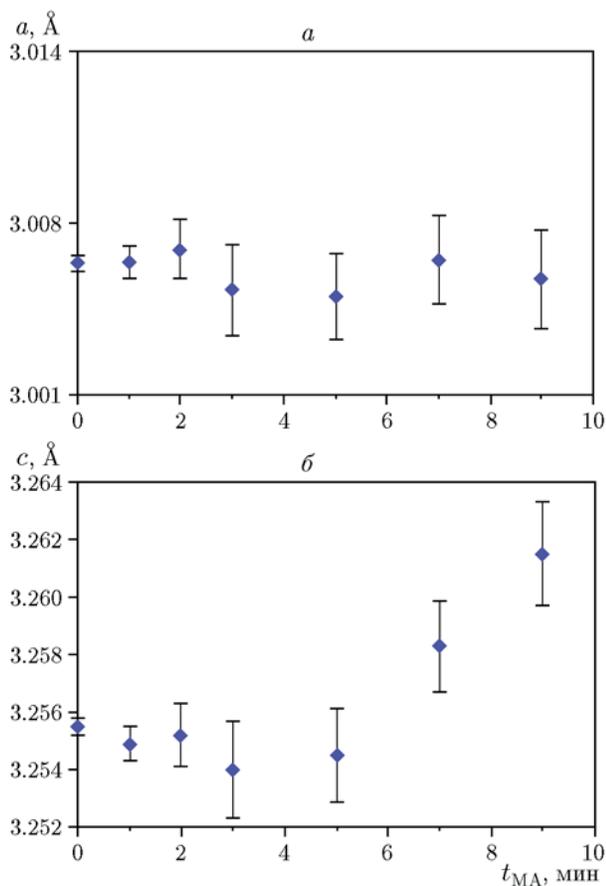


Рис. 10. Изменение параметров кристаллической решетки AlB_2 в зависимости от времени МА

ки AlB_2 от времени обработки. Из этих данных следует, что параметр a практически не зависит от продолжительности МА (рис. 10,а), а параметр c увеличивается при времени обработки больше 5 мин (рис. 10,б).

Известно, что в результате интенсивной деформации, реализующейся при МА, происходит накопление дефектов. Считается, что изменение параметров кристаллической решетки обусловлено полями упругих напряжений, создаваемых этими дефектами. В результате элементарная ячейка сильно искажается, испытывая анизотропное расширение [25]. В отсутствие релаксации напряжений наблюдается изменение плотности кристаллической решетки. Рентгенографически установлено, что после МА объем элементарной ячейки AlB_2 увеличивается от 25.479 ± 0.02 до $25.520 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$.

Электронно-микроскопические исследования показали, что дополнительная МА диборида алюминия приводит к существенному изменению его микроструктуры. Уже после 1 мин МА плотные частицы исходного AlB_2 практически полностью отсутствуют. Наблюдается существенное диспергирование этих частиц. При дальнейшем увеличении времени МА начинается образование рыхлых агломератов из мелких частиц субмикронных размеров. На рис. 11 приведена микрофотография продуктов, образующихся после 3-минутной МА исходного диборида алюминия. Все частицы на этой микрофотографии являются неплотными агломератами более мелких частиц. Увеличение времени МА не приводит к существенному

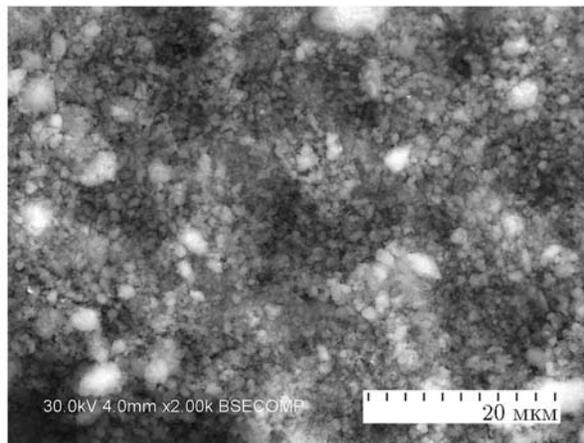


Рис. 11. Микрофотография AlB_2 после 3 мин МА

изменению микроструктуры при исследовании образцов на сканирующем электронном микроскопе. Но согласно приведенным выше данным размер ОКР этих МА-образцов уменьшается до 9 ± 0.2 нм.

ВЫВОДЫ

1. Определены параметры предварительной механической активации смесей алюминия с бором и последующей самораспространяющейся реакции в режиме теплового взрыва, позволяющие получать монофазный диборид алюминия с небольшой примесью оксида алюминия.

2. Дополнительная механическая обработка AlB_2 в планетарной шаровой мельнице приводит к уменьшению значений областей когерентного рассеяния до нанометровых размеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Combustion** of boron-based solid propellants and solid-fuels / К. К. Kuo, R. Pein (Eds). — Boca Raton: CRC Press, 1993.
2. **Gany A.** Combustion of boron-containing fuels in solid fuel ramjets // Intern. J. Energ. Mater. Chem. Propul. — 1993. — V. 2, N 1-6. — P. 91–112.
3. **King M. K.** Boron particle ignition in hot gas streams // Combust. Sci. Technol. — 1974. — V. 8. — P. 255–273.
4. **Гусейнов Ш. Л., Федоров С. Г.** Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах. — М.: Торус пресс, 2015.
5. **Hsia H. T.-S.** Air-augmented combustion of boron and boron-metal alloys // AFRT-TR-71-80. — 1971.
6. **Mota J. M., Abenojar J., Velasco F., Criado A. J.** Borides and vitreous compounds sintered as high-energy fuels // J. Solid State Chem. — 2004. — V. 177. — P. 619–627.
7. **Whittaker M. L.** Synthesis, characterization and energetic performance of metal boride compounds for insensitive energetic materials: MSc Thesis / Univ. of Utah. — Available at: <http://content.lib.utah.edu/cdm/ref/collection/etd3/id/2012> (accessed November 5, 2015).
8. **Кислый П. С., Неронов В. А., Прихна Е. А., Бевза Ю. В.** Бориды алюминия. — Киев: Наук. думка, 1999.
9. **Диаграммы** состояния двойных металлических систем: справочник / под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996.
10. **Гусейнов Ш. Л., Федоров С. Г., Тузов А. Ю., Малашин С. И., Драчев А. И., Киселев М. Р., Певченко Б. В., Воронько О. В.** Нанодисперсные бориды алюминия, полученные плазменной переконденсацией микронных порошков алюминия и бора // Рос. нанотехнологии. — 2015. — Т. 10, № 5-6. — С. 79–85.
11. **Agaogullari D., Gokce H., Duman I., Ovecoglu M. L.** Aluminum diboride synthesis from elemental powders by mechanical alloying and annealing // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — V. 32. — P. 1457–1462.
12. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринава А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.
13. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринава А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.
14. **Корчагин М. А.** Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 77–86.
15. **Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Ditenberg I. A., Tyumentsev A. N., Lyakhov N. Z.** High temperature synthesis of single-phase Ti_3Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture // Powder Technol. — 2013. — V. 335. — P. 606–613.
16. **Рогачев А. С., Мукасьян А. С.** Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. — М.: Физматлит, 2012.
17. **Авакумов Е. Г.** Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986.
18. **Ломовский О. И., Болдырев В. В.** Механохимия в решении экологических задач. — Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006.
19. **Suryanarayana C.** Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. — 2001. — V. 46. — P. 1–184.
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. **А.с. № 975068 СССР.** Планетарная мельница / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. // БИ. — 1982. — № 43.
22. **Корчагин М. А., Булина Н. В.** Сверхдиабатический режим теплового взрыва в механи-

- чески активированной смеси вольфрама с сажей // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 112–121.
23. Колобов Ю. Р., Каблов Е. Н., Козлов Э. В., Конева Н. А., Поварова К. Б., Грабовецкая Г. П., Бунтушкин В. П., Базылева О. А., Мубояджан С. А., Будиновский С. А. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. — М.: Изд. дом МИСиС, 2008.
24. Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З. Механохимический синтез в металлических системах. — Новосибирск: Параллель, 2008.
25. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы. — М.: ИКЦ Академкнига, 2007.

Поступила в редакцию 5/VII 2017 г.
