

УДК 541.182.024

УСПЕХИ ФИЗИКОХИМИИ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ СРЕД

Тананаев И. В., Федоров В. Б., Калашников Е. Г.

Дан обзор физико-химических свойств ультрадисперсных сред, как частного случая энергонасыщенных сред. На основе единого подхода объясняются размерные зависимости температур плавления, полиморфных переходов, спекания; коэффициента диффузии; химической активности ультрамалых частиц. Описаны методы получения ультрадисперсных порошков и методы формирования ультрадисперсной структуры в металлах и сплавах.

Библиография — 96 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	193
II. Физико-химические свойства энергонасыщенных сред	195
III. Методы получения ультрадисперсных порошков металлов и соединений	203
IV. Энергонасыщенные среды как материалы современной техники	207

I. ВВЕДЕНИЕ

К энергонасыщенным средам относятся среды, в которые тем или иным способом введена избыточная энергия, соизмеримая с внутренней энергией равновесной конденсированной среды. Энергонасыщенная среда может быть сформирована в результате диспергирования вещества, пластической деформации твердых тел, закалки метастабильной структуры или пересыщенного раствора в сплавах, облучения твердых тел потоком нейтронов или жестким γ -излучением и т. п.

На практике чаще реализуются комбинации таких процессов. Независимо от способа получения дисперсной системы, ее избыточная энергия определяется либо поверхностной энергией, либо образованием метастабильных растворов (в частности, повышением предельной растворимости инертных газов в малых частицах). На нижнем пределе размеров частиц дисперсных систем (< 5 нм), т. е. в ультрадисперсных (УД) средах, вклад этих видов энергии сравним с внутренней энергией, так что определению энергонасыщенных сред удовлетворяют, в частности, УД среды.

Охлаждение расплава с достаточно большой скоростью (до 10^6 К/с) позволяет зафиксировать метастабильные структуры (фазы), пересыщенные твердые растворы, а также системы с диспергированными фазовыми составляющими.

Деформация металлов и сплавов приводит к появлению дислокаций, дисклиний, вакансий и, тем самым, к насыщению избыточной энергией, если время релаксации достаточно велико.

Облучение твердого тела нейтронами, потоком заряженных частиц или жестким электромагнитным излучением вызывает образование радиационных дефектов: вакансий и междоузельных атомов, скоплений вакансий, атомов примеси (при облучении нейтронами или за счет ионного внедрения), что также приводит к энергонасыщению.

Все подобные состояния являются неравновесными. В одних случаях — это метастабильные состояния (когда система находится в промежуточном минимуме энергии), в других — кинетически заторможенные. Здесь нас будут интересовать только такие состояния, для которых время релаксации достаточно велико, так что локальное равновесие успевает установиться и, в ряде случаев, при описании таких систем применим термодинамический подход. Основные особенности таких сред будут обсуждены на примере УД сред.

Ультрадисперсные среды (УДС) представляют собой особые состояния конденсированных веществ — макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами примерно до 10 нм. Необычные свойства УД систем могут быть обусловлены как особенностями отдельных ультрамалых частиц, входящих в ансамбль, так и их коллективным поведением, определяемым характером взаимодействия между ними. В УДС особое значение приобретают поверхностные состояния, поскольку в ультрамалой частице число атомов на поверхности становится соизмеримым с числом атомов в объеме и соответственно вклад поверхностной энергии в общую энергию частицы становится сравнимым с вкладом объемной энергии. Так, для жидких капель алюминия при 10^3 К доля избыточной (поверхностной) энергии по сравнению с объемной возрастает от 9 до 45% при уменьшении размера частицы от 10 до 2 нм [1]. Развитая поверхность оказывает влияние на решеточные и электронные подсистемы УДС, изменяя спектры различных элементарных возбуждений, чувствительных к изменению симметрии и граничных условий. Взаимодействие частиц в системе определяет те физические свойства УДС, которые обусловлены корреляцией электронных и фононных состояний системы. Наконец, наличие большой избыточной энергии в ультрамалых частицах приводит к усилению их химической активности, что, с одной стороны, должно учитываться при их получении (проблема «пассивации»), а с другой — может быть использовано в различных технологических процессах.

Основами физикохимии УДС можно считать известные работы по теории гетерофазных флуктуаций [2], физико-химической механике материалов [3], термодинамике «малых» систем [4, 5], а также фундаментальные положения термодинамики и статистической физики [6].

В последнее десятилетие активно изучались свойства ультрадисперсных частиц и порошков (УДП) металлов [7, 8, 9], исследовались свойства кластеров в ультратонких каналах и, в частности, в порах цеолитов [10], развивались плазмохимические методы получения УДП [11–14] и методы термического разложения твердых веществ [15], исследовались новые свойства ультрадисперсных углеродных материалов [16, 17], развивалась термодинамика метастабильных состояний и методы формирования ультрадисперсных структур в компактных телах в условиях синтеза и при пластической деформации [17–21], развивалась технология получения жаропрочных аморфных сплавов [22], изучались физико-механические свойства материалов с ультрадисперсной структурой [23].

Одним из существенных дополнений физико-химического анализа метастабильных (ультрадисперсных) систем в методическом плане является необходимость учета, помимо состава, физико-химических и механических свойств, также структурных особенностей продуктов взаимодействия. Среди структурных особенностей материала важное значение приобретает его дисперсность. Трехчленную формулу классического физико-химического анализа: «состав — структура — свойство» имеет смысл дополнить еще одним членом — «дисперсность». Необходимость такого дополнения очевидна особенно в материалах с дисперсностью на ниж-

них пределах размеров структурных фрагментов. Таким образом, в сжатом виде расширенная формула физико-химического анализа [24] примет следующий вид:

Состав	Структура	Дисперсность	Свойство
Атомный, молекулярный (массовый) от 0 до 100%	по данным методов: рентгено-структурного, спектроскопического (ИК, ЯМР, ЯГР, ЭПР и др.), а также определение дефектов структуры (дислокации, дефекты, ассоциации дефектов)	от моноатомной или молекулярной до монокристалла, включая коллоидное состояние	все измеримые свойства (физика, термодинамика, механика, сопротивление, твение материалов)

Введение дисперсности в основную формулу физико-химического анализа предполагает прежде всего накопление соответствующих экспериментальных данных. С этой целью используются современные методы экспериментальной физики: рентгено-, электронно- и нейтронно-структурный анализ, оже-, фотоэлектронная, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов, ядерный и электронный магнитные резонансы, ядерный гамма-резонанс, методы кристаллохимии.

Размерные эффекты физико-химических свойств, резко проявляющиеся в ультрадисперсных системах, находят применение в практике различных технологических процессов. Так например, формирование из порошков системы ультратонких каналов позволяет использовать капиллярные эффекты в процессах низкотемпературной пайки. Ультрадисперсные порошки могут служить основой при создании паст для неразъемных соединений разнородных материалов, а также при разработке композиционных материалов с повышенными физико-механическими свойствами для получения безвольфрамовых твердых сплавов, специальных оптических и других материалов. Применение УДС в качестве добавок в процессах порошковой металлургии (например, при спекании) резко снижает энергию активационных процессов. Перспективны и электрофизические свойства порошков чистых металлов и их соединений (нитридов, карбидов, боридов и др.), которые могут быть использованы как сверхпроводящие и полупроводниковые материалы, так и в качестве геттеров, катализаторов и фильтров с повышенными характеристиками. Формирование устойчивой ультрадисперсной структуры в компактных материалах приводит к увеличению их прочности вплоть до теоретической, повышенным значением твердости и вязкости разрушения.

Применение энергонасыщенных и, в частности, УД сред уже сегодня является одним из важнейших условий развития новой техники в различных отраслях народного хозяйства. Актуальность этой проблемы является причиной развития интенсивных исследований как в СССР, так и за рубежом (ФРГ, Япония, США, Франция, Швеция и др.).

Решение задач, связанных с технологическим освоением энергонасыщенных сред, обеспечивающим непосредственный «выход в материалы», не представляется отдаленной перспективой. Именно поэтому в настоящее время необходимо комплексное развитие этого направления исследований.

II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ СРЕД

1. Термодинамика малых систем.

Минимальный размер частицы с признаками фазы

В области теории в последние годы плодотворно развиваются термодинамический и статистико-механический подходы к изучению УДС. При термодинамическом подходе возникают трудности, связанные с предельным переходом к малым системам. Классическая термодинамика и статистическая физика перестают «работать» при уменьшении размеров частиц до 1 нм. Введение в описание дисперсности в термодинамическом плане приводит к тому, что энергия системы перестает быть линейной однородной функцией своих переменных [5]; появляется дополнитель-

ная степень свободы — размер частиц, входящих в ансамбль, или иначе, дисперсность. В диаграммах состояния, по принятым критериям, это требует дополнительной координаты. Следовательно, физико-химический анализ неорганических материалов значительно усложняется, особенно в случае многокомпонентных систем.

Неаддитивность термодинамических функций, обусловленная вкладом границы раздела фаз, в рамках гиббсовой термодинамики учитывается введением поверхностного натяжения σ , отнесенного к определенным образом выбранной разделяющей поверхности, и приводит к размерным эффектам I рода основных термодинамических величин. Распространение термодинамического подхода в область малых размеров частиц ($r < 5 \div 7$ нм), оправданное при рассмотрении ансамблей таких частиц, приводит к необходимости учета размерной зависимости $\sigma(r)$, и соответственно к размерным эффектам II рода основных термодинамических величин, характеризующих малую систему. Как будет показано, σ понижается с уменьшением r , что ведет к пониженным значениям лапласова давления p_L , т. е. к уменьшению доли поверхностной энергии, которую p_L характеризует, от объемной, в сравнении с результатом расчета при $\sigma = \text{const}$. Таким образом, если размерные эффекты I рода — результат принципиальной неаддитивности термодинамических функций, то эффекты II рода, проявляющиеся на их фоне, — следствие устранения этой неаддитивности, сближения объемных и поверхностных состояний в малой частице. Именно размерные эффекты II рода являются самой характерной особенностью физикохимии УДС. Их учет позволяет значительно расширить область применимости термодинамического описания на частицы малых размеров.

На основе термодинамического подхода Толмен [25] получил следующее выражение для $\sigma(r)$:

$$\ln \frac{\sigma(r)}{\sigma_s} = \int_0^r \left\{ \frac{2\sigma}{r^2} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right] \right\} dr / \left\{ 1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right] \right\} \quad (1)$$

где σ_s — поверхностное натяжение плоской межфазной границы, $\delta = r_e - r$ — разность радиусов эквимольной поверхности и поверхности натяжения. В общем случае зависимость $\delta(r)$ неизвестна. Нахождение зависимости $\delta(r)$ требует статистико-механического расчета профилей плотности и давлений межфазной области для реальной сферической структуры, соответствующей заданному пересыщению. Такие расчеты достаточно сложны и требуют выбора какого-либо «единого уравнения состояния», с помощью которого, задав пересыщение пара, можно вычислить параметры давления равновесной с ним макроскопической конденсированной фазы при данной температуре, рассчитать профиль плотности сферического образования и найти положение эквимольной поверхности, а из профиля основных давлений — положение поверхности натяжения. Кроме того статистико-механический расчет требует принятия определенных допущений, связанных с описанием межфазной области.

В работе [26] предложен следующий способ замыкания выражения Толмена (1). Разность эквимольного объема $V_e = 4\pi r_e^3/3$ и объема натяжения $V = 4\pi r^3/3$ соотносятся с дисперсией эквимольного объема:

$$(\overline{\Delta V_e^2})^{1/2} = (kT\kappa_T V_e)^{1/2}, \text{ т. е. } V_e - V = a(kT\kappa_T V_e)^{1/2} \quad (2)$$

где a — фактор поправки, κ_T — изотермическая сжимаемость. Выражая r_e из (2) через r , получим зависимость $\delta(r)$ вида:

$$\delta(r) = \frac{r_0}{6^{1/3}} \left\{ 1 + \left[1 + 6 \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \right]^{1/2} \right\}^{2/3} - r, \quad r_0 = \left(\frac{9kT\kappa_T a^2}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (3)$$

Интегрируя (1) с учетом (3), получаем явный вид выражения для $\sigma(r)$:

$$\frac{\sigma(r)}{\sigma_s} = \left(\sqrt{1+y} + \frac{\sqrt{y}}{3} \right)^{1/3} (\sqrt{1+y} - \sqrt{y}); \quad y = \frac{1}{6} \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \quad (4)$$

В области малых размеров ($r \ll r_0$) формула (4) дает физически оправданную линейную зависимость $(\sigma(r)/\sigma_s) = r/r_0 + \dots$, а наклон прямой определяется характерным размером r_0 . При больших $r \gg r_0$ стремление σ к σ_s описывается аппроксимацией:

$$\frac{\sigma(r)}{\sigma_s} = 1 - \frac{2}{3} \left(\frac{2}{3} \frac{r_0}{r} \right)^{3/2} + \dots$$

т. е. влияние малых искривлений на поверхностное натяжение $\sim r^{-3/2}$, что находится в полном соответствии с результатами статистико-механических расчетов [27].

Поскольку соотношение (2) содержит неизвестный множитель a , то параметр r_0 может быть найден только из сравнения с экспериментальными данными по зависимости $\sigma(r)$. Однако такой экспериментальный материал отсутствует. Другой возможностью является обращение к данным по спинодали вещества. В основе этой методики [28] лежит предположение о том, что на границе устойчивости однородной исходной фазы, т. е. на спинодали, определяемой условием $\left(\frac{\partial p_0}{\partial v_0} \right)_T = 0$, обращается в нуль как радиус r поверхности натяжения критического зародыша новой фазы, так и соответствующее этой поверхности натяжение σ . Здесь v_0 — объем, приходящийся на одну молекулу пара.

Радиус поверхности натяжения критического зародыша конкурирующей фазы удовлетворяет уравнениям:

$$\begin{cases} p_1 - p_0 = \frac{2\sigma}{r} \\ \mu(p_1, T) = \mu_0(p_0, T) \end{cases} \quad (5)$$

$$\quad (6)$$

где 1 и 0 — индексы параметров жидкости и пара соответственно. С углублением в метастабильную область при $p_0 \rightarrow p_2$ (давлению на спинодали) размер критического зародыша $r \rightarrow 0$, но уменьшение $\sigma(r) \sim r$ приводит к конечной величине левой части (5). При аппроксимации (4) в область малых размеров получаем выражение:

$$(p_1 - p_0) \big|_{p_0 \rightarrow p_2} = \frac{2\sigma}{r} \bigg|_{r \rightarrow 0} = \frac{2\sigma_s}{r_0} \quad (7)$$

Зная $p_2(T)$, разность давлений в левой части (7), определим из (6). Для двух бесконечно близких состояний равновесия критического зародыша с метастабильным паром можно записать:

$$d\mu_1(p_1, T) = d\mu_0(p_0, T)$$

или при постоянной температуре:

$$\int_{p_s}^p v_1 dp_1 = \int_{p_s}^{p_0} v_0 dp_0 \quad (8)$$

Индекс s относится к величинам на бинодали. Пренебрегая сжимаемостью жидкости ($v_1 = v_{1s} = \text{const}$) и считая пар идеальным газом ($v_0 p_0 = p_s v_{0s}$), из (8) с учетом (5) получим:

$$\frac{2\sigma}{r} = \frac{p_s v_{0s}}{v_{1s}} \ln \frac{p_0}{p_s} - (p_0 - p_s) \quad (9)$$

Если в (9) пренебречь последним слагаемым и заменить $p_s v_{0s}$ на kT , то можно получить известное уравнение Кельвина: $\ln(p_0/p_s) = 2\sigma v_{1s}/kT$. Приближение идеального газа в метастабильной области достаточно грубо, однако, предложенная в [29] связь изотермы идеального газа не с той далекой областью истинной изотермы, где они действительно близки, а с точкой конденсации, значительно снижает погрешность аппроксимации.

Приравняв p_0 в (9) к p_2 , с учетом (7), получим для параметра $r_0(T)$ выражение вида:

$$r_0 = 2\sigma_s / \left[\frac{p_s v_{0s}}{v_{1s}} \ln \frac{p_2}{p_s} - (p_2 - p_s) \right] \quad (10)$$

Если в (3) $r=0$, то $\delta_0 = (2/3)^{1/3} r_0$.

Таким образом, в рамках флуктуационного подхода, дополненного спинопальной методикой, возможен не только замкнутый расчет зависимости $\sigma(r)$, но и оценка минимального спинопального диаметра конкурирующей фазы $2\delta_0$.

Проблема нахождения минимального размера зарождающейся фазы связана с фундаментальной проблемой определения размерной границы применимости термодинамического описания малых систем. Строгое определение понятий термодинамики возможно лишь в пределе $N, v \rightarrow \infty$, $N/v \rightarrow \text{const}$, т. е. в случае большой системы. Применение понятий термодинамики малых систем оправдано лишь при рассмотрении не отдельной малой частицы, а ансамбля, состоящего из n тождественных частиц. При $n \rightarrow \infty$ ансамбль становится макроскопической системой, как бы ни были малы составляющие его подсистемы, и применение термодинамического подхода становится вполне законным. Рассмотрим, каков минимальный размер новообразования, отклонения от гомогенности, который позволял бы говорить о появлении новой фазы. Как уже было показано, последовательное расширение идей Гиббса — Толмена в область малых размеров приводит к граничному условию $\sigma=0$ при исчезновении поверхности натяжения ($r=0$). Радиус эквимольарной поверхности при этом отличен от нуля и равен δ_0 . Поскольку именно этот радиус наиболее точно характеризует размер физической неоднородности, то естественно считать его минимальным, за пределами которого разделение системы на различные фазы теряет смысл. Условие исчезновения поверхности натяжения соответствует исчезновению ядра новообразования, т. е. вся малая «частица» при этом является интерфазной, так что это уже не частица новой фазы, а кластер. Это же условие иначе можно назвать спинопальной границей устойчивости гомогенной фазы относительно появления в ней зародыша конкурирующей фазы, поскольку работа зародышеобразования при этом также обращается в нуль. Таким образом проводится четкая граница между гомогенными и гетерогенными состояниями.

2. Изменение фононного спектра с уменьшением частиц

Естественна попытка описания свойств ультрамалой частицы средствами статистической физики. Если атомы в кластере могут совершать колебания около положений равновесия, а кластер в целом вращаться и двигаться поступательно, то статистическая сумма может быть представлена в виде произведения трансляционной $Z_{\text{тр}}$, вращательной $Z_{\text{вр}}$ и колебательной $Z_{\text{кол}}$ частных статистических сумм:

$$Z(N, T) = Z_N^{\text{тр}}(T) Z_N^{\text{вр}}(T) Z_{\text{кол}}(N, T) e^{-\frac{U_0(N)}{kT}} \quad (11)$$

Здесь $U_0(N)$ — минимальное значение потенциальной энергии кластера. Для вычисления $Z_N^{\text{тр}}(T)$ требуется только знание массы кластера; $Z_N^{\text{вр}}(T)$ — момента инерции кластера (т. е. нужно иметь представление о форме кластера); $Z_{\text{кол}}(N, T)$ — частот ν_i нормальных колебаний системы, которые могут быть найдены из выражения для потенциальной энергии системы:

$$U(N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U(r_{ij}) \quad (12)$$

где $U(r_{ij})$ — потенциал взаимодействия между атомами типа Леннарда — Джонса или Морзе.

Разлагая $U(N)$ в ряд по степеням декартовых координат малых смещений атомов из положений равновесия и ограничиваясь гармоническими членами, рассчитывают величины сил, действующих на атомы, и записывают уравнения движения атомов. Переходя от декартовых к нормальным координатам, получают систему $3N - 6$ независимых уравнений, детерминант которой и дает частоты $3N - 6$ мод. Знание спектра нормальных колебаний (фононного спектра) дает возможность вычислить $Z_{\text{кол}}(N, T)$, а затем и термодинамические характеристики кластера [30].

Используются также прямые механические методы (молекулярной динамики) расчета свойств кластеров. В этом случае для каждого атома записывается система обычных уравнений движения под действием сил $\bar{F}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \nabla U(r_{ij})$, где $U(r_{ij})$ также парный потенциал взаимодействия.

Объем вычислений лавинообразно нарастает с увеличением числа частиц, поэтому возможности метода определяются возможностями применяемых ЭВМ [31]. К машинным методам относится также метод Монте-Карло [32].

В работах [33–35] показано, что в фононном спектре малых частиц появляются низкочастотные моды, отсутствующие в спектрах больших кристаллов. Эти «мягкие» моды связаны с поверхностными колебаниями и при варьировании размера кластера изменяются немонотонно — спектр зависит от геометрии равновесной конфигурации. Термодинамические характеристики также изменяются немонотонно. «Мягкие» поверхностные моды приводят к повышенным значениям теплоемкости для малых частиц при низких температурах, что следует из вида колебательной части статистической суммы:

$$Z_{\text{кол}}(N, T) = \prod_{i=1}^{3N-6} \exp\left(-\frac{h\nu_i}{2kT}\right) [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^{-1} \quad (13)$$

Изменение в низкочастотной части спектра фононов обусловлено тем, что наибольшая длина волны упругих колебаний не должна превышать удвоенный максимальный размер кристалла и определяется формой тела, граничными условиями и скоростями волн. Плотность частотного спектра малого куба с ребрами размера a можно записать в виде [30]:

$$g(\nu) = 4\pi a^3 \omega^{-3} \nu^2 - a^2 \omega^{-2} \nu - 0,125 a \omega \quad (14)$$

где $\omega^{-3} = \omega_e^{-3} + 2\omega_i^{-3}$ — средняя скорость (определенная через скорости продольных ω_e и поперечных ω_i колебаний); а общее число таких нор-

мальных колебаний $3N = \int_{\nu_{\text{мин}}}^{\nu_{\text{макс}}} g(\nu) d\nu$. Для большого кристалла вторым и третьим членом в $g(\nu)$ можно пренебречь, $\nu_{\text{мин}} = 0$. Тогда $\nu_{\text{макс}}^3 = 9N\omega^3/4\pi a^3$, а дебаевская частота $\theta = h\nu_{\text{макс}}/k$. В случае малой частицы следует учитывать низкочастотное обрезание спектра ($\nu_{\text{мин}} \neq 0$) и тогда, в силу известной связи

$$E = \int_{\nu_{\text{мин}}}^{\nu_{\text{макс}}} h\nu g(\nu) [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1} d\nu \quad (15)$$

получаем зависимость теплоемкости $C_v = (\partial E / \partial T)_v$ от размера через $\nu_{\text{мин}}$, а при изменении межатомных расстояний и через $\nu_{\text{макс}}$. В [36] показано, что температура Дебая θ для малой сферической частицы зависит от радиуса R :

$$\theta \approx \theta_{\infty} + \theta_{\infty} (2G\sigma\kappa - 3\omega/16\nu_{\text{макс}})/R \quad (16)$$

где $G = -\partial \ln \theta_{\infty} / \partial \ln v$ — постоянная Грюнайзена, κ — изотермическая сжимаемость, а σ — поверхностное натяжение. Разумеется, речь идет о

качественном описании явлений. Для частиц золота с $R=10$ нм $\theta=0,966\theta_\infty$, а при $R=1$ нм $\theta=0,92\theta_\infty$. В эксперименте [37] наблюдается та же тенденция.

3. Фазовые переходы в ультрамалых частицах

Если размер кластера превысит величину минимального спиноподобного диаметра, возникает частица новой фазы. Морфология относительно крупных частиц металлов не отличается от многогранников Вульфа, для очень мелких частиц отклонения становятся существенными. Частицы ГЦК — металлов размером до 20 нм имеют додекаэдрическую и икосаэдрическую форму. Додекаэдрическую частицу можно представить в виде комбинации пяти тетраэдров. Двадцать тетраэдров с общей вершиной дают другую стабильную конфигурацию — икосаэдр. Наличие у таких частиц осей симметрии пятого порядка, не свойственных массивным кристаллам, позволяет ожидать, что при определенном размере такой многократно сдвойникованной частицы должно произойти полиморфное превращение — появится структура, характерная для больших частиц данного металла. Ведь многократным двойникованием тетраэдров нельзя получить сплошную «застройку», между некоторыми двойниками будут возникать щели, заполненные аморфной фазой, или напряжения, распределенные по всей частице. В работе [33] теоретически рассмотрена стабильность малых частиц металлов размером 1,5–1,6 нм. Найдено, например, что частицы золота, серебра и меди диаметром менее 10,7; 7,6 и 6,8 нм соответственно имеют икосаэдрическую структуру, а большие — нормальную ГЦК-структуру. Аэрозольные частицы большинства веществ размером ≥ 20 нм действительно обладают структурой массивного кристалла [30]. Таким образом, после того, как растущая частица достигает определенного размера, происходит фазовый переход от икосаэдрической к обычной структуре.

Расчеты методами молекулярной динамики [38] зависимости полной энергии от температуры показывают, что диаграмма температура — энергия содержит участок, соответствующий нагреванию, горизонтальное плато, соответствующее фазовому переходу, и участок, соответствующий переохлажденным состояниям жидкости. Это говорит о том, что понятия «твердое» и «жидкое» применимы и к очень малым частицам. Измерения на УДП показывают, что частицы с $R \sim 5$ нм плавятся при 200–400 К [37, 39, 40]. Это относится также и к полиморфным переходам. Примером могут служить переходные металлы: W, Mo и Nb. Они в массивных образцах имеют ОЦК-решетку (β -фаза), а в тонких пленках (и малых частицах) наблюдается ГЦК-структура (α -фаза) [41].

Запишем выражение для химических потенциалов расплава (L), α - и β -фаз с учетом размеров фрагментов соответствующей фазы из n атомов:

$$\mu_L = \mu_\beta^0 + \lambda \left(1 + \frac{T}{T_{\text{пл}}^0} \right) + \frac{2}{3} \alpha_L \sigma_L v_L^{2/3} n^{-1/3} \quad (17)$$

$$\mu_\beta = \mu_\beta^0 + \frac{2}{3} \alpha_\beta \sigma_\beta v_\beta^{2/3} n^{-1/3}$$

$$\mu_\alpha = \mu_\beta^0 - \lambda_{\alpha\beta} \left(1 - \frac{T}{T_{\alpha\beta}^0} \right) + \frac{2}{3} \alpha_\alpha \sigma_\alpha v_\alpha^{2/3} n^{-1/3}$$

Здесь α_i ($i=L, \alpha, \beta$) — коэффициенты формы, σ_i — поверхностная энергия, v_i — объем на атом: в расплаве, α - или β -фазах соответственно; λ и $T_{\text{пл}}^0$ — теплота и температура плавления, а $\lambda_{\alpha\beta}$ и $T_{\alpha\beta}^0$ — теплота и температура α - β -перехода массивного образца. Из равенства μ_L и μ_β на линии равновесия получим зависимость температуры плавления частицы от размера n , формы α_β и плотности ρ_β :

$$\frac{T_{\text{пл}}^0 - T_n}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{2m_0^{2/3}}{3\lambda} \left(\frac{\alpha_\beta \sigma_\beta}{\rho_\beta^{2/3}} - \frac{\alpha_L \sigma_L}{\rho_L^{2/3}} \right) n^{-1/3} \quad (18)$$

Здесь m_0 — масса атома, T — температура плавления частицы из n атомов. Поскольку $\rho_\beta \approx \rho_L$, $\sigma_\beta > \sigma_L$, и обычно $\alpha_\beta > \alpha_L$ (имеется огранка), то $T_n < T_{\text{пл}}^0$ — температура плавления ультрамалых частиц понижается.

Аналогично, из равенства на линии равновесия μ_β и μ_α , получим

$$\frac{T_{\alpha\beta}^0 - T_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}^0} = \frac{2m_0^{2/3}}{3\lambda_{\alpha\beta}} \left(\frac{\alpha_\alpha \sigma_\alpha}{\rho_\alpha^{2/3}} - \frac{\alpha_\beta \sigma_\beta}{\rho_\beta^{2/3}} \right) n^{-1/3} \quad (19)$$

Так как $\alpha_\alpha \approx \alpha_\beta$, $\sigma_\alpha \approx \sigma_\beta$, а $\rho_\beta < \rho_\alpha$, то разность в скобках отрицательна и температура полиморфного перехода ультрамалой частицы $T_{\alpha\beta}$ выше, чем $T_{\alpha\beta}^0$ массивного образца. Отсюда ясно, что в некотором интервале температур при утоньшении пленки β -фаза может переходить в α -фазу, метастабильную по отношению к массивной равновесной системе, что и наблюдается в экспериментах с пленками W, Mo и Nb [41].

Что касается механизма плавления частиц, то автор работы [30], например, считает наиболее приемлемой кластерную модель, согласно которой любой монокристалл при нагревании до предплавильных температур дробится на кластеры, разделенные аморфными прослойками атомов. По мере повышения температуры увеличивается толщина аморфных прослоек и в момент плавления происходит разрыв связей между кластерами. В работе [40] рентгенографически показано, что частицы свинца с $r \sim 10$ нм при плавлении дробятся на кластеры с длиной ребра ~ 7 постоянных решетки, при повышении температуры расплава на 300 К размеры кластеров уменьшаются всего в полтора раза и только при температуре перехода жидкость — пар приобретают структуру газа.

В работах [42, 43] изучалась размерная зависимость диффузии в малых частицах. Между энергией активации диффузии θ и температурой плавления вещества T_m установлена связь: $\theta = \alpha T_m$ [44]. Если полагать, что эта связь сохраняется для одного и того же вещества и в УД состоянии, т. е. для частиц радиуса r также справедливо соотношение $\theta_r = \alpha T_r$, то, исключая фактор α , получим $\theta_r = \theta T_r / T_m = \theta - \theta \Delta T / T_m$, а коэффициент диффузии в частице радиуса r будет равен:

$$D_r = A \exp \left(-\frac{\theta_r}{kT} \right) = A \exp \left(-\frac{\theta}{kT} \right) \exp \left(\frac{\theta}{kT} \frac{\Delta T}{T_m} \right) = D \exp \left(\frac{\theta}{kT} \frac{\Delta T}{T_m} \right)$$

Экспериментальные значения температур плавления частиц должны быть подставлены в эту формулу. Поскольку при уменьшении размера частиц $\Delta T = T_m - T_r$ растет, то D_r также увеличивается и для размеров 10 нм отличается от коэффициента диффузии D в макрофазе на несколько порядков [43].

4. Энергонасыщенность и реакционная способность среды

Очень важной особенностью УД сред является их высокая химическая активность. Это также связано с высокой энергонасыщенностью дисперсных частиц, в частности, из-за вклада поверхностной энергии. Действительно [45], константа равновесия в замкнутой системе определяется выражением $K_p = \exp(-\Delta\Phi^0/RT)$, где изменение потенциала Гиббса в стандартном состоянии равно:

$$\Delta\Phi^0 = \Phi_2^0 - \Phi_1^0 = \sum_j \nu_j^1 \Phi_{Bj}^0 - \sum_i \nu_i^2 \Phi_{Ai}^0$$

Эта формула справедлива для равновесия по отношению к реакции $\sum_i \nu_i^2 A_i \rightleftharpoons \sum_j \nu_j^1 B_j$ при заданных P и T . Если исходные вещества и продукты дисперсны, то изменение термодинамического потенциала равно:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi^0 + \sum_j \nu_j^1 \Delta\Phi_j^1 - \sum_i \nu_i^2 \Delta\Phi_i^2$$

где суммирование проводится по дисперсным реагентам. В пересчете на одну дисперсную частицу из n атомов $\delta\Phi = \alpha\sigma v^{2/3}n^{2/3}$. Пусть реакция запрещена в стандартных условиях ($\Phi_2^0 > \Phi_1^0$). Если в дисперсной системе окажется, что $\Phi_2^0 + \sum_i v_i' \Delta\Phi_i' < \Phi_1^0 + \sum_i v_i \Delta\Phi_i$, то реакция становится возможной, а константу равновесия реакции можно вычислить по формуле:

$$K_p = K_p^{(\infty)} \exp \left[\left(\sum_i v_i \Delta\Phi_i - \sum_i v_i' \Delta\Phi_i' \right) / RT \right]$$

В случае более высокой дисперсности продуктов реакции, чем исходных реагентов, энтропийный фактор будет способствовать усилению смещения процесса в сторону образования продуктов, так как $\Delta\Phi^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$.

Чрезвычайно высокая реакционная способность УДП приводит к тому, что они взаимодействуют даже с инертными газами. В работе [46] найдено, что на свежесформированных поверхностях твердых тел при их дроблении происходит значительная необратимая адсорбция не только кислорода, оксида азота и продуктов диссоциации, находящихся в контакте с ней жидкостей, но и инертных газов при обычном давлении и температуре. Молекулы газа образуют с поверхностями твердых частиц прочные связи, энергия которых оценивается на основе термических данных в 2–4 кДж/моль.

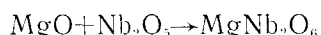
В работе [47] была показана возможность пассивации металлов инертными газами в условиях холодной плазмы тлеющего разряда. Например, одновременная бомбардировка поверхности алюминия ионами аргона и водорода из плазмы приводит к необратимому проникновению атомов этих газов не только в поверхностный слой (5–10 нм), но и в объем металла и образованию метастабильного твердого раствора замещения металл – инертный газ. При этом концентрация поглощенного аргона может составлять несколько процентов.

Экспериментально установлено, что предельная концентрация растворенного аргона в алюминии c_0 составляет 0,3 ат. % при 400 К. При большей концентрации происходит распад метастабильного раствора с образованием газонаполненных пузырьков. Параметр решетки практически линейно растет с увеличением содержания инертного газа от 0,40496 нм для чистого Al до 0,40533 нм для Al, содержащего 0,3 ат. % Ag. Если описывать такой макроскопический раствор в регулярном приближении и принимать, что свободная энергия аргона в растворе равна свободной энергии ионов аргона, получим, что при $T=400$ К и $c_0=0,003$ энергия смещения ΔH равна $1,5 \times 10^6$ Дж/г-атом.

Если раствор представляет собой систему малых частиц, то равновесная концентрация повышается. Используя соотношение Оствальда – Фрейндлиха и полагая концентрацию Ag в макроскопическом растворе равной 0,003 при $T=400$ К, а поверхностное натяжение границы макроскопический раствор – газ равным ~ 1 Дж/м², получим для частиц радиусом 10; 3 и 2 нм значения концентрации аргона 0,54; 2,20 и 6,10 ат. %, а избыточной энергии растворения соответственно 0,76; 3,66 и 8,10 в единицах $\Delta H/\Delta H_m$, где $\Delta H_m=10,68$ Дж/моль – теплота плавления алюминия. Таким образом, раствор образуется с огромной затратой энергии. При его релаксации (распаде) эта избыточная энергия смещения будет выделяться и на нижней границе УДС она может значительно превышать теплоту плавления алюминия. В работе [48] из порошков, полученных электрическим взрывом проводников ($r=0,03$ –1,3 мкм), прессовали таблетки (диаметром 6 мм и высотой 1,2 мм) и нагревали со скоростью ~ 200 К/мин в атмосфере инертного газа (под давлением 0,13 Па). При 720–820 К таблетка из медного порошка начинала ярко светиться и ее температура повышалась до 1200 К. Таблетки алюминия саморазогревались до 940 К, что соответствует температуре плавления. Это значит, что для порошков указанной дисперсности избытка энергии

достаточно для поддержания самораспространяющегося процесса спекания и даже плавления.

Известен целый ряд работ, в которых экспериментально наблюдалось повышение химической активности энергонасыщенных сред. В [49] сообщается, что в двухслойных оксидных гетероструктурах самопроизвольно протекают реакции типа:



при температурах на 800–1000 К ниже обычных для реакций в массивном состоянии. В работах Болдырева и сотрудников на многих примерах продемонстрирована активация твердофазных реакций под воздействием механического размола [50], ударной волны [51], рентгеновского излучения [52] и потока протонов [53]. Наконец, в последние годы выявлена высокая биологическая активность высокодисперсных порошков металлов на всех уровнях: от общих показателей метаболизма организма, до влияния на активность отдельных биологических систем и биомакромолекул [54, 55]. Установлена антимикробная активность порошков некоторых металлов. Прогресс здесь сдерживался из-за отсутствия удовлетворительных способов введения металлов в организм. Возможным решением является введение нужных металлов в организм в виде УД порошков, тем более, что и их активность возрастает с уменьшением размеров. Однако эта тема выходит за рамки данного обзора и не будет здесь детально обсуждаться.

III. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ

1. Механические способы диспергирования твердых металлов

Для получения ультрадисперсных порошков могут быть использованы процессы механического диспергирования твердых тел, разложения, осаждения и восстановления химических соединений, конденсации паров металлов. Часто применяются комбинации этих процессов.

Для производства крупнодисперсных материалов в порошковой металлургии широко применяется механическое дробление в шаровых, стержневых и другого типа мельницах или в дезинтеграторах [56], а также метод электрогидравлического удара. Однако по достижении определенной дисперсности, наступает динамическое равновесие между процессами диспергирования и коагуляции частиц. Для получения частиц микронных размеров необходимо проводить помол при очень низких температурах, когда увеличивается хрупкость материала [57], применять методы ультразвукового диспергирования [58] или добавлять поверхностно-активные вещества, снижающие поверхностную энергию и прочность частиц.

Распыление расплавов жидкими или газообразными струями, ультразвуком [59] или другими способами также может применяться для получения порошков, но и в этих случаях образуются крупнодисперсные порошки.

По-видимому, упомянутые методы могут применяться только как промежуточный этап при получении УД порошков. Воздействие ультразвуком может использоваться как метод обработки уже готовых УДП (для разрушения конгломератов, смешивания, уплотнения прессовок).

Существует, однако, такой вид механического воздействия, которое создает условия как для синтеза целевых продуктов (алмазов), так и для их диспергирования. Это — действие ударной волны [60]. Алмазы получают путем ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при 20–40 ГПа и длительности ударной волны 10–20 мкс. В работе [61] изучена структура и состав получающихся порошков. Средний размер частиц алмазов составлял ~4 нм.

2. Физические методы получения УД порошков на основе процессов испарения и конденсации

Наиболее простым и естественным представляется процесс получения УД порошков металлов путем испарения металлов и конденсации их паров. Именно таким способом были получены УДП в ранних работах [62]. Установки, использующие принцип испарения — конденсации, могут различаться: способом ввода испаряемого материала; способом ввода энергии, потребной для испарения металла; характером рабочей среды; организацией процесса конденсации; системой сбора порошка.

Металл, либо испаряется из тигля, либо через специальное устройство подается к системе нагрева в виде порошка, проволоочки или струи жидкости.

Энергию в испаряемый металл можно ввести пропусканьем электрического тока через проволочку [63], индукционным нагревом ВЧ [64] и СВЧ токами [65], электродуговым разрядом в плазме [66], лазерным импульсом света и т. д.

Процессы испарения и конденсации могут происходить в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа (в частности, в плазменной струе).

При получении УД порошков процесс конденсации — определяющий этап. Физические основы теории конденсации металлов достаточно разработаны [67, 68], предложены методы расчета распределения по размерам частиц аэрозоля металлов [67, 69, 70]. В работе [70] выполнено численное решение уравнений кинетики объемной конденсации для такой модели: парогазовая смесь в зоне конденсации движется в канале постоянного сечения $118,7 \text{ мм}^2$ с постоянной скоростью 150 м/с , осевой градиент температуры за счет охлаждения потока — 200 К/мм , давление в канале постоянно и равно атмосферному, пограничный слой не учитывается; расход аргона $3,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($6,24 \text{ кг/час}$), расход испаряемого порошка вольфрама 2 кг/ч . Эти значения параметров соответствуют характеристикам реальной установки. Кинетический анализ показал, что теоретически возможно получение порошка вольфрама со средним размером частиц $3\text{--}5 \text{ нм}$ (без учета коагуляции). Длина зоны коагуляции (90 мм) гораздо меньше длины зоны нуклеации ($\sim 4 \text{ мм}$), что позволяет предохранить образовавшийся порошок от коагуляции, например, удаляя его из зоны конденсации.

В обзоре [71] детально обсуждены методы конденсации. Парогазовая смесь при температуре $5000\text{--}10\,000 \text{ К}$ может просто поступать в камеру большого сечения, заполненную охлажденным инертным газом, где и произойдет конденсация. Более совершенны установки, в канал которых поступают две коаксиальные струи, причем приосевая струя содержит парогазовую смесь, а периферийная кольцевая струя — холодный поток инертного газа. В результате турбулентного смешения температура паров металла понижается, пересыщение увеличивается и происходит быстрая конденсация. Однако ширина зоны конденсации в таком устройстве изменяется вдоль продольной координаты, что и приводит к широкой функции распределения частиц по размерам. Тем не менее, за счет тщательного анализа и учета особенностей процесса турбулентного смешения неизотермических коаксиальных струй в канале [73] удастся существенно уменьшить толщину температурного слоя и получить УДП узкого фракционного состава. Таким способом в установке лабораторного типа [71] были получены УДП меди, алюминия, железа, никеля и других металлов. Средний размер частиц полученных порошков, в зависимости от вида материала и режима работы установки, составлял $7\text{--}20 \text{ нм}$ при производительности $40\text{--}50 \text{ г/ч}$.

Если парогазовая смесь направляется в канал с охлаждаемой стенкой, то у поверхности канала устанавливаются гидродинамический, температурный и концентрационный пограничные слои. При турбулентном режиме толщина пограничного слоя, а следовательно, и зоны конденсации, пропорциональна продольной координате в степени $0,2$ [71]. Воз-

никающие частицы под действием сил термофореза перемещаются поперек пограничного слоя к стенке. Градиент температуры в пограничном слое ($\sim 10^5$ К/м) выше, чем в струйных слоях, и это даст возможность получать частицы меньших размеров (менее 1 мкм). Однако осаждающиеся частицы накапливаются на поверхности стенки, частично коагулируют и спекаются в агломераты. Наращивание слоя частиц на стенке канала увеличивает термическое сопротивление слоя и температуру внешнего слоя, что, в свою очередь, способствует спеканию частиц с образованием корки и наростов. Для предотвращения этого явления приходится применять специальные приемы очистки поверхности.

По-видимому, наиболее благоприятные условия конденсации паров металлов (для получения УД порошков с узким распределением по размерам) возникают при адиабатическом расширении в сопле Лаваля [71, 72]. При достаточно быстром расширении смеси создается градиент температур $\sim 10^8$ К/с [13], пары металла, например алюминия, почти мгновенно конденсируются и образуются УДП со средним размером частиц 50–60 нм. Температура стенок сопла должна превышать температуру плавления металла, чтобы избежать осаждения частиц порошка на стенках и появления металлической корки.

Для сбора получаемого УДП обычно применяют специальные фильтры или центробежное осаждение. В некоторых установках частицы либо осаждают на вращающийся барабан или бесконечную ленту с последующей очисткой поверхности скребком, либо улавливают жидкой пленкой.

3. Химические методы получения УД порошков

К химическим методам относятся: осаждение, восстановление оксидов и других соединений до металлов, термическое разложение веществ. Основными условиями получения дисперсных порошков химическими методами являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы в сочетании с малой скоростью их роста. Эти условия обеспечиваются подбором температуры, при которой химическая реакция идет достаточно интенсивно, а перенос через газовую фазу еще заторможен.

Процесс осаждения проводят в растворе, газовом потоке или плазме. Например, диоксид титана получают методом осаждения в результате гидролиза сульфата титанила при нагревании. Свежий осадок имеет аморфный вид. Преобразование в форму рутила достигается последующим прокаливанием до 1000–1300 К [74]. Известны способы получения осаждением порошков железа, кобальта, никеля и сплавов палладия (библиография в [71]). Размер частиц в таких порошках колеблется от 5 нм до 3 мкм.

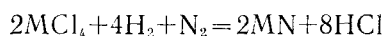
При восстановлении оксидов и галогенидов обычно используют водород или оксид углерода. При 750–1600 К этим способом получают порошки железа, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена и вольфрама со средним размером частиц 0,1 мкм [75].

При термическом разложении карбониллов, форминатов, оксалатов и других соединений в интервале температур 500–700 К получают порошки никеля, железа, хрома, меди и др. Имеются обстоятельные обзоры по этим методам [7, 74].

Общие недостатки методов получения УДП металлов в низкотемпературных процессах — образование сравнительно крупных частиц (0,03–10 мкм) и широкое распределение по размерам, высокое содержание примесей в порошке, а также сложная, многостадийная и неуниверсальная технология. Однако в ряде случаев именно такие процессы позволяют организовать крупномасштабное производство порошков.

Существенное увеличение дисперсности порошков может быть достигнуто ведением процесса при высоких температурах, в частности, в низкотемпературной плазме, генерируемой дуговым или индукционным разрядом. Таким способом можно получать практически все тугоплавкие карбиды, нитриды, бориды, оксиды и т. п., а также более сложные

соединения. Методом водородного восстановления хлоридов в потоке азотной плазмы при 1380 К получают УД порошок нитрида титана с размерами частиц менее 0,5 мкм. Термодинамический расчет систем $M-Cl-H-N$, где $M-Ti, Zr$ или Ni показывает, что при стехиометрическом соотношении исходных компонентов реакции:

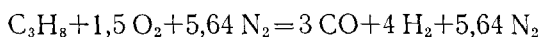


равновесие во всем диапазоне температур (400–3500 К) характеризуется наличием хлоридов, поэтому степень превращения MCl_4 в MN незначительна, но совместный избыток водорода и азота обеспечивает выход нитридов 100% в широком температурном интервале [12]. При совместном восстановлении $TiCl_4$ и термическом разложении углеводородов в азотной плазме получают карбонитриды титана, которые в области составов от $TiN_{0,98}$ до $TiC_{0,4}N_{0,6}$ однофазны и представляют собой ряд твердых растворов углерода в нитриде титана со структурой типа $NaCl$. Средний размер частиц таких порошков ~ 50 нм [76].

В плазме дугового разряда с использованием в качестве исходных веществ соответствующих хлоридов металлов и углеводородов получены карбиды титана, циркония, гафния, ванадия, вольфрама и других металлов [77, 78] со средним размером частиц 0,01–0,1 мкм.

С помощью водородного восстановления хлорида меди в потоке аргоновой плазмы электродугового разряда в работе [81] получен УД порошок меди. Термодинамический расчет для системы $Cu-Cl-H$ показал возможность получения меди с выходом, близким к 100%, в интервале температур 500–1800 К при условии более чем десятикратного против стехиометрии разбавления системы водородом. В установке получены порошки меди с размером частиц менее 0,1 мкм и относительно узкой фракцией распределения их по размеру.

В работе [82] исследован процесс восстановления монооксида никеля в высокоэнтальпийной струе газа, полученного при полном окислении пропана воздухом:



Термодинамический анализ показал, что при 1,2-кратном избытке восстановителя, в диапазоне температур 800–6000 К достигается полное восстановление оксида до металла. В эксперименте получен порошок никеля со средним размером частиц 0,1–0,4 мкм, содержащий 0,2–3% углерода и 1,5–6% кислорода.

Порошки карбида кремния могут быть получены из кварцевого песка и пропан-бутановой смеси [79] или из смеси силанов и галогенопроизводных углеводородов в водородной плазме при 2800–3800 К. Средний размер частиц 0,05–0,2 мкм.

УДП вольфрама получены при восстановлении трехоксида вольфрама в аргоно-водородной плазме [80].

К недостаткам методов термического разложения и восстановления относят невысокую селективность процесса — продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений [14].

В целом же, установки с низкотемпературной плазмой на сегодня являются одним из наиболее эффективных, производительных и универсальных средств получения УДП металлов и соединений.

4. Метод электрического взрыва проводников

Одним из вариантов метода испарения — конденсации является способ получения УДП электрическим взрывом проводников. Здесь мы выделяем этот метод ввиду его практической важности.

При электрическом взрыве проводников (ЭВП) материал проволоки под действием мощного импульса тока разрушается, при этом часть материала проволоки может испаряться, а другая часть — разлетаться в виде жидких капель [83]. В результате испарения за счет конденсации

в потоке быстрорасширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров, а отвердевшие капли дают более крупные частицы. Соотношение этих компонентов зависит от характера разрушения проводника, который определяется процессом введения энергии в проводник.

Величины, характеризующие электрический взрыв проводников, являются функциями параметров [84]:

$$E = CU_0^2 n^{-2} d^{-4} Z^{-1}, \lambda = l n^{-1} d^{-2} Z^{-1}, v = L^{1/2} C^{1/2} d^{-1}$$

где l — длина, d — диаметр, n — количество взрываемых проводников, Z — волновое сопротивление, L — индуктивность, C — емкость контура, U_0 — начальное напряжение на конденсаторе. С помощью этих переменных подбирают параметры взрыва.

В работе [63] описаны результаты исследования порошков меди, полученных при давлении инертного газа 200 Па. Размер сферических частиц меди существенно зависит от плотности введенной энергии и скорости ее ввода. Для меди, взорванной в воздухе, удастся получать порошок с максимумом распределения размеров в области 20 нм, а для алюминия в аргоне — в области 50 нм.

5. Метод сушки вымораживанием

Ультрадисперсные порошки металлов и соединений можно получать с помощью метода сушки вымораживанием. Из исходных материалов, в частности, солей металлов, приготавливают раствор необходимого состава, который быстро замораживают путем распыления в камеру с криогенной средой. Затем давление газовой среды над замороженными гранулами уменьшают таким образом, чтобы оно стало ниже равновесного для образовавшейся при охлаждении многокомпонентной системы, и материал нагревают при непрерывной откачке для возгонки растворителя. Полученный продукт состоит из тончайших пористых гранул одинакового состава. Прокаливанием гранул на воздухе можно получить оксиды; восстановлением — порошки металлов; селективным восстановлением — смесь оксидов и металлов. Так получены УД композиции Pb — 10% MgO, W—S, W—25% Re, Cu—ThO₂, Cu—W NiZnFe₂O₄ и др. с размером частиц 10–60 нм [85, 86].

Из раствора паравольфрамата аммония методом восстановления в водороде получают мелкозернистый порошок вольфрама с частицами 0,2–0,8 мкм, причем продукт приобретает совершенно новую структуру [87]. Известно, что паравольфраMAT аммония имеет гидратированные кристаллические формы, каждая из которых дает характерную картину рентгеновской дифракции. Однако когда рентгенодифракционному анализу был подвергнут паравольфраMAT, полученный сушкой вымораживанием, не было обнаружено вообще никаких дифракционных линий.

Таким же способом из растворов хлорида и нитрида никеля получают субмикронные никелевые порошки.

IV. ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ СРЕДЫ КАК МАТЕРИАЛЫ СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКИ

1. Материалы с ультрадисперсной структурой — частный вид композиционных материалов

Разрыв между требованиями современной техники к конструкционным материалам и возможностями обычных сплавов материаловеды пытаются устранить путем создания и применения композиционных материалов [24]. Сложность этой проблемы заключается в том, что различные элементы (например, металл и неметалл), объединенные в одной композиции, должны функционировать как единое целое. Указанные трудности длительное время не удавалось преодолеть и поэтому в про-

шлом предпочтение отдавалось материалам, состоящим из одного вещества.

Композиционные материалы могут быть трех основных видов: металл+металл; керамика+керамика; металл+керамика. Можно допустить, что компоненты либо не взаимодействуют, либо взаимодействуют друг с другом в процессе эксплуатации изделия. В первом случае мы имеем чисто механическую систему, поведение которой в рабочих условиях можно предвидеть на основе данных механики с учетом масштабного фактора. Во втором случае компоненты, слагающие композиционные материалы, взаимодействуют и образуют на межфазной границе новый продукт. Это происходит практически всегда, так как при использовании изделий неизбежно воздействие высоких температур, давления и других факторов. Для неорганических материалов, используемых при достаточно высоких температурах, первый случай можно не учитывать.

При взаимодействии «внутри» композиционного материала могут образовываться химические соединения, соответствующие полному набору возможных степеней окисления металла, в том числе субсоединения, сложные соединения, образующиеся при комбинации керамика+керамика и металл+металл (интерметаллиды), а также фазы переменного состава типа твердых растворов. Таким образом, «спектр» компонентов композиционного материала во много раз усложнится с началом работы соответствующего изделия при высоких температурах. Это затрудняет возможность точно рассчитать характер поведения и ресурс изделия на различных стадиях работы, поэтому ограничиваются обычно определением зависимости свойств, в частности прочностных характеристик материала, от интенсивности взаимодействия во времени. Такие феноменологические данные собраны сейчас для целого ряда композиционных материалов и количество их быстро увеличивается. Обобщение этого опыта пока отстает от практики. Постепенно намечается тенденция перехода на «молекулярный уровень» при рассмотрении механизмов взаимодействия компонентов композиционных материалов, несмотря на большую сложность этих вопросов.

Особо следует отметить, что точка зрения, согласно которой состав продуктов взаимодействия в композиционных материалах предопределяется данными соответствующих диаграмм состояния, не может быть полностью принята, так как композиционные материалы являются, как правило, неравновесными системами. Поэтому к современной методике их физико-химического анализа следует добавить еще и кинетику. Композиционные материалы — это «живущие» системы и при исследовании их в процессе работы вопросы кинетики становятся основными. Диаграммы состояния в рассматриваемом случае приобретут свое всеильное значение, если сами они будут строиться по данным экспериментальных исследований с учетом кинетики. Вопрос о целесообразности получения «кинетических» диаграмм состояния не нов [88], но он не нашел широкого практического воплощения. Возможно, это происходит потому, что физико-химический анализ применяется до сих пор главным образом с ориентацией на вещество как таковое, когда нет особой необходимости изучать кинетику соответствующих процессов. Кроме того при рассмотрении композиционных материалов нельзя не учитывать дисперсность исходных и получающихся в процессе работы веществ и материалов.

Обычно полагают, что композиционные материалы — это системы искусственные, составленные из соответствующих макрокомпонентов: матрица — компактный материал (металл или керамика) сколь угодно больших размеров; армирующий материал — волокна или нити, керамические или металлические, лучше всего в монокристаллическом состоянии. Так как резкой границы между макро- и микросостоянием провести нельзя, по нашему мнению можно расширить понятие композиционных материалов, включив в эту категорию материалы с компонентами атомной или молекулярной дисперсности, но поставив условные границы между отдельными группами.

Каждый из названных видов композиционных материалов целесообразно разделить на три группы, в которых компоненты разнятся по своей дисперсности:

1) композиционный материал, составленный из двух частей («блоков») сколь угодно большого размера, каждая из которых имеет самостоятельные функции. В этом случае место контакта между блоками ничтожно мало по сравнению с самими блоками и при высоких рабочих температурах (не превышающих температур их плавления) поведение соответствующего изделия можно рассматривать как функцию поведения его составных частей, «события» на межфазной границе имеют подчиненное значение, последняя существует лишь как средство сцепления блоков;

2) композиционные материалы, в которых дисперсность армирующих частиц относительно высока: тонкие монокристаллические нити, короткие (1–5 мм) волокна, мелкие кристаллы. Здесь каждый компонент не может вести себя независимо, а масса межфазных образований может оказаться сопоставимой с массой исходных компонентов. Поведение этого наиболее распространенного классического типа композиционных материалов ($\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Mg}+\text{MgO}$ и др.) следует рассматривать в известном температурном интервале, как систему, являющуюся обычно предметом физико-химического анализа;

3) композиционные материалы на уровне смешения компонентов атомного или молекулярного размера. Это обычные химические соединения типа АВ, AB_2 , A_2B и других, вплоть до двойных солей и комплексных соединений, а также фазы переменного состава. Обычные материалы из таких компонентов не относятся к разряду композиционных, но в принципе это не совсем правильно, так как могут иметь место такие внешние воздействия на материал (например, радиационные, всякого рода дефектообразующие), когда составляющие его атомы или молекулы будут вести себя «независимо» и влиять на рабочие свойства материала.

Предложенная классификация носит, возможно, спорный характер, но она охватывает все типы композиционных материалов, если их классифицировать по величине частиц компонентов. Кроме того, нельзя не учитывать, что при достаточно высоких температурах (например, близких к температурам плавления компонентов) взаимная их диффузия будет происходить так быстро, что изделие из композиционного материала типа 2 начнет функционировать как изделие из композиционного материала типа 3. Всегда нужно учитывать, насколько подобное превращение одного типа материала в другой допустимо с точки зрения эксплуатации изделия.

2. Связь энергонасыщенности, структуры и механических свойств материалов

Особенности ультрадисперсных частиц, обсуждавшиеся в предыдущих главах, проявляются и в компактных материалах с ультрадисперсным строением. В этом случае степень дисперсности определяется средними размерами бездефектных областей (структурных фрагментов) и углами разориентации между ними. Главным при этом является вопрос о связи ультрадисперсной структуры с физико-механическими свойствами материалов.

В таких материалах можно выделить три уровня структурной организации [21]: зерна размером 10^3 – 10^4 нм, углы разориентации — 1 – 90° ; субзерна размером 50 – 10^3 нм, углы разориентации $5'$ – 3° ; блоки размером 3 – 100 нм, углы $5'$ – $5''$. Энергонасыщенность такой структуры зависит от размеров элементов структуры и энергии границ раздела. Энергия границ, рассчитанная по Шокли — Риду, например для никеля, изменяется от $0,0014$ ($\theta = 30''$) до $1,1$ Дж/м² ($\theta = 57^\circ$) [21].

Аналогичные расчеты избыточных значений химического потенциала для золота показывают, что при размерах структурных фрагментов $4,5$ нм и большеугловых границах между ними состояние структурных

фрагментов соответствует состоянию макросистемы при температуре плавления, а при размерах ~ 10 нм и большеугловых границах — состоянию макросистемы при температуре, равной $0,6 T_{пл}$. Поскольку при такой температуре в металлах активно протекают релаксационные процессы (типа рекристаллизации), можно ожидать, что дисперсная система с указанными параметрами не будет стабильной.

В случае малоугловых границ аналогичное состояние достигается при размерах структурных фрагментов ~ 3 нм. Очевидно, можно говорить о предельно достижимом уровне дисперсности поликристаллической системы.

Согласно известной диаграмме Одингга, наибольшую прочность имеют материалы или с малой плотностью дислокаций (монокристаллы), или материалы с плотностью дислокаций $10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$. На прочностные свойства металлов влияет не только плотность дислокаций, но и характер их распределения по объему. Термодинамически выгодно распределение дислокаций в виде сеток границ блоков. Связаны размеры блоков L с плотностью дислокаций ρ , в предположении, что все дислокации лежат на границах между блоками, соотношением [89]:

$$L = (a/\rho)^{1/2}$$

где a — параметр, порядка единицы, определяющий степень регулярности распределения дислокаций. При $\rho = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ размеры блоков находятся в пределах 4–5 нм.

Качественно связь между структурой и прочностными характеристиками оценивается соотношением Холла — Петча [90], согласно которому прочность металла пропорциональна $L^{-1/2}$, где L — размер зерен для материалов с крупнозернистой структурой и размер блоков для материалов с сильно развитой фрагментацией структуры.

Изменяя субструктуру материалов (размер структурных фрагментов и величины углов разориентации), можно управлять их физико-механическими свойствами [90, 91]. Например, прочность стали У-8 увеличивается от 1,4 ГПа до 2,8–3,2 ГПа при уменьшении структурных фрагментов от 30 до 10 нм. Предел текучести молибденового сплава ЦМ-6 увеличивается от 400 до 750 МПа при уменьшении зерна от 160 до 1 мкм. С измельчением субструктуры увеличивается и ударная вязкость. Так, для стали 45 она изменяется от 0,62 до 1,5 кДж/м² при уменьшении зерна от 60 до 6 мкм.

Важным является и то обстоятельство, что наряду с увеличением прочности сохраняется и достаточный запас пластичности, так как при этом понижается температура хладноломкости. Например, для молибдена она снижается от 600 до 415 К с уменьшением зерна от 7,3 до 1,2 мкм.

В работе [23] показано, что температура перехода от вязкого к хрупкому разрушению (температура хладноломкости) является структурно-чувствительной характеристикой и снижается с уменьшением размеров элементов субструктуры. Образование и рост трещин критического размера в УД материале затруднены из-за малого размера структурных фрагментов и наличия большого количества границ, поэтому вязкость разрушения в УД материале повышена.

Снижение температуры хладноломкости и повышение вязкости разрушения — важная задача в отношении большинства конструкционных материалов и, особенно, тугоплавких материалов, интерметаллидов и керметов. Возможности традиционных методов (металлургических, термических, термомеханических) в этом смысле практически исчерпаны. Для решения задач дальнейшего повышения физико-механических характеристик материалов необходимо искать новые методы формирования ультрадисперсной структуры.

3. Формирование высокодисперсных состояний при синтезе карбида титана в режиме объемного горения

Рассмотрим механизм формирования дисперсной структуры при синтезе карбида титана в неизотермических условиях. В работах [17, 91, 94, 95] на примерах систем Ni—C, Al—Si и других было показано, что наличие в исходной системе ультрадисперсных компонентов приводит к реализации диаграмм метастабильных состояний. Так, температура образования эвтектики в системе Zr—C снижается на 500 К при использовании в качестве углеродного материала кокса с избыточной энергией около 8,4 кДж/моль.

В работе [92] исследована система Ti—C. Это система с промежуточной фазой карбида титана (далее обозначено σ). Разделим диаграмму состояния на две области Ti+ σ и σ +C. Термодинамические потенциалы сплавов в левой и правой областях будут иметь вид:

$$\Phi^{\text{Ti}+\sigma} = (1-x)\Phi_{\text{Ti}}^0 + x\Phi_{\text{C}}^0 + (x/x_0)\Delta\Phi^\sigma,$$

$$\Phi^{\sigma+\text{C}} = (1-x)\Phi_{\text{Ti}}^0 + x\Phi_{\text{C}}^0 + [(1-x)/(1-x_0)]\Delta\Phi^\sigma$$

Термодинамический потенциал σ -фазы оценим по методике [93]:

$$\Delta\Phi^\sigma = x(1-x)W_0 + (1-x)(1-2x)W_1 + x(1-2x)W_2 +$$

$$+ RT\{A_1x + A_2x^2 + (1-x)\ln[(1-x)/(1-2x)] - x\ln[x/(1-2x)]\}$$

где для карбида титана: $A_1=0,62$, $A_2=-0,32$, $W_0=-368\cdot 10^6$ Дж/кмоль, $W_1=117\cdot 10^6$ Дж/кмоль, $W_2=92\cdot 10^6$ Дж/кмоль. Подстановка дает $\Delta\Phi^\sigma = (92\cdot 10^3 - 1,9T)$ Дж/кмоль.

Жидкую фазу будем описывать в приближении регулярных растворов:

$$\Phi^L = (1-y)\Phi_{\text{Ti}}^L + y\Phi_{\text{C}}^L + RT[y\ln y + (1-y)\ln(1-y)] + y(1-y)\Delta L$$

где ΔL — параметр взаимодействия в жидком растворе, $\Phi_{\text{Ti}}^L = \Phi_{\text{Ti}}^0 + \Delta H_{\text{Ti}}(1-T/T_{\text{Ti}})$, $\Phi_{\text{C}}^L = \Phi_{\text{C}}^0 + \Delta H_{\text{C}}(1-T/T_{\text{C}})$, а температуры и энтальпии плавления компонентов соответственно имеют значения $T_{\text{Ti}}=1940$ К, $T_{\text{C}}=4000$ К, $\Delta H_{\text{Ti}}=15,47\cdot 10^6$ Дж/кмоль, $\Delta H_{\text{C}}=104,5\cdot 10^6$ Дж/моль.

Для простоты будем считать, что область гомогенности стянута в линию около $x=0,5$; потенциал образования $\Delta\Phi^\sigma$ в точке конгруэнтного плавления отнесем к $x=0,5$; областью растворимости углерода в титане (α -раствора) и влиянием давления пренебрежем, данные по плавлению углерода возьмем при $P=10^7$ Па.

Используя условие $\Phi^{\sigma+\text{C}} = \Phi$ на правой эвтектике равновесной диаграммы ($x=0,643$, $x_0=0,5$, $T_0=3049$ К), получим $\Delta L = -258,6\cdot 10^6$ Дж/кмоль. Оценим теперь снижение правой эвтектики из-за дисперсности углерода. В этом случае в условии $\Phi^{\sigma+\text{C}} = \Phi^L$ слева следует добавить слагаемое $\Delta H_{\text{изб}}(x-x_0)/(1-x_0)$, отражающее вклад избыточной энергии. Тогда при $x-y$ получим уравнение:

$$[(1-x)/(1-x_0)]\Delta\Phi^\sigma + [(x-x_0)/(1-x_0)]\Delta H_{\text{изб}} = (1-x)\Delta H_{\text{Ti}}(1-T/T_{\text{Ti}}) +$$

$$+ x\Delta H_{\text{C}}(1-T/T_{\text{C}}) + RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] + x(1-x)\Delta L$$

Задаваясь рядом значений $\Delta H_{\text{изб}}$ и отыскивая минимум $T=T(x)$, находим положения эвтектики для различных углеродных материалов (УМ). Оценки дают смещение правой эвтектики вниз по температуре на 540 К для кокса, 1200 К для сажи и 1800 К для «аморфного» углерода, с одновременным сдвигом по оси концентраций вправо.

Поскольку образующаяся карбидная фаза также дисперсна, то оценивая избыточную энергию σ -фазы, из условия $\Phi^\sigma = \Phi^L$ можно определить и снижение температуры конгруэнтного плавления, а затем построить, как описано, в [91], всю диаграмму метастабильных состояний, включая и левую часть (с учетом дисперсности титана).

Особенности диаграммы $M - C$ определяют механизм взаимодействия мелкокристаллических смесей металла с УМ. При взаимодействии Ti с несовершенными формами углерода вначале на границе $Ti - C$ образуются зародыши карбидной фазы, которые будут давать титан — карбидную эвтектику. Ввиду дисперсности Ti и карбида, температура титан — карбидной эвтектики будет понижена. Металл, проникая в каналы УМ, скапливаясь в микропорах и реагируя с углеродом, дает новые зародыши TiC , а Ti и TiC дают метастабильную эвтектику. Фронт этой эвтектики перемещается в сторону несовершенных УМ, оставляя за собой совершенные формы, т. е. происходит «переработка» УМ. При достижении $T \geq T_e$ правой метастабильной эвтектики, за счет саморазогрева смеси начинается такой же процесс переработки УМ, но уже карбид-углеродной эвтектикой, с одновременным выпадением карбидной фазы. Именно эта стадия определяет выход карбида. В основе подобных процессов лежит явление, открытое авторами работы [16]. Каналов реакций много, но система стремится снизить свою энергию, поэтому основным и является процесс переработки несовершенных форм УМ.

Поскольку новая фаза появляется у линий метастабильных равновесий, она оказывается сильно переохлажденной, происходит как бы «самозакалка» и из-за заторможенности при низких температурах релаксационных процессов формируется ультрадисперсная структура. Подобным же образом удается получить УДС в неравновесных процессах горения порошковых экзотермических смесей при синтезе интерметаллидов, карбидов с металлической связкой и других материалов [94, 20].

4. Формирование ультрадисперсной структуры при пластической деформации никелида титана

Одним из методов интенсивного воздействия на твердые тела является сочетание высокого давления и сдвиговых деформаций. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в этом случае происходят физические и химические процессы, которые невозможно инициировать другими способами.

В работах [18, 96] исследована тонкая структура никелида титана, сформированная при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций, некоторые физико-механические свойства интерметаллида и устойчивость структуры при нагревании. В качестве исходного образца взята лента $TiNi$, толщиной 200 мкм, отожженная при 770 К в течение 1 ч.

Анализ рентгеновских спектров показывает, что дифракционные отражения уширяются и сливаются в одно диффузное отражение при переходе от центра к периферии образца; при увеличении угла поворота наковален эти различия в структуре выражены еще более четко. Это связано с увеличением дисперсности и дефектности структуры. Размеры структуры примерно равны 3–1,5 нм.

Электронно-микроскопические исследования показали, что при малых степенях деформации зернистая структура материала близка к исходной, т. е. происходит деформация внутри структурных фрагментов, при этом четкие границы между ними сохраняются. При больших деформациях происходит диспергирование в область когерентного рассеяния рентгеновских лучей уменьшается.

Микротвердость образцов с увеличением деформации и давления возрастает и достигает 9 ГПа — почти на порядок выше микротвердости материала в отожженном состоянии.

* *
*

Энергонасыщенные среды обладают целым рядом ценных физико-химических свойств, которые и определяют возможные области их технологического применения.

Такие свойства УД порошков как пониженные температуры фазовых переходов, повышенные коэффициенты диффузии в частицах, пониженные температуры спекания и др. делают их особо привлекательными для синтеза материалов с особыми свойствами методами спекания, реакционного спекания, горячего прессования и горячего изостатического прессования; для приготовления паст для низкотемпературной пайки и сварки и др.

Целый ряд полезных применений находит химическая активность УДП, в том числе как биологически активных препаратов.

Не менее ценными оказываются свойства энергонасыщенных твердых тел (металлов и сплавов). Это — повышенная прочность, твердость, ударная вязкость и пониженный порог хладноломкости для материалов с ультратонкой структурой фрагментации.

Разработан целый ряд технологий и накоплен опыт конструирования и эксплуатации экспериментальных установок по получению УДП металлов и соединений. Накоплен также опыт по хранению, транспортировке, смешиванию, компактированию УДП.

Все это ставит в повестку дня проблему технологического освоения энергонасыщенных сред в промышленности и народном хозяйстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаев И. В., Федоров В. Б., Морохов И. Д., Малюкова Л. В. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1984, т. 20, с. 1026.
2. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
3. Ребиндер П. А. Избр. тр. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979.
4. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
5. Hill T. L. Thermodynamics of Small Systems/Ed. by Benjamin W. A. N. Y.: Ins. Publ., Pt I, 1963; Pt II, 1964.
6. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1972.
7. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
8. Морохов И. Д., Петин В. И., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф. Успехи физ. наук, 1981, т. 133, с. 653.
9. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
10. Богомолов В. Н. Успехи физ. наук, 1978, т. 124, с. 171.
11. Грабис Я. П., Хайдеманс Г. М., Рашимане Д. М., Миллер Т. Н. В сб.: Высокотемпературный синтез и свойства тугоплавких соединений. Рига: Зинатне, 1979, с. 42.
12. Троицкий В. Н. В сб.: Синтез в низкотемпературной плазме. М.: Наука, 1980, с. 4.
13. Фришберг И. В., Кватер Л. И., Кузьмин Б. П., Грибовский С. В. Газофазный метод получения порошков. М.: Наука, 1978.
14. Цветков Ю. В., Панфилов С. А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980.
15. Болдырев В. В. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1976, № 4, с. 108.
16. Елютин В. П., Костилов В. И., Маурах М. А., Березин И. А., Дмитриев И. А. В кн.: Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия, 1974, с. 190.
17. Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Хакимова Д. К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978.
18. Федоров В. Б., Курдюмов В. Г., Хакимова Д. К., Татьяна Е. В., Белоусов О. К. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 885.
19. Федоров В. Б., Хакимова Д. К., Петруничев В. А., Демидова И. Н., Селиева О. Г., Калина И. В. Порошковая металлургия, 1981, № 9, с. 10.
20. Федоров В. Б., Хакимова Д. К., Калашников Е. Г., Белов В. В., Чебурахин Е. И. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 163.
21. Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Морозов И. Д., Тюркин Ю. В. Поверхность. Физика, химия, механика. 1983, № 4, с. 123.
22. Быстрозакаленные металлы/Под ред. Кантора Б. М.: Металлургия, 1983.
23. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наук. думка, 1975.
24. Тананаев И. В. Вестник АН СССР, 1972, № 2, с. 21.
25. Tolmen R. C. J. Chem. Phys. 1949. V. 17, № 3. P. 333.
26. Федоров В. Б., Малюкова Л. В., Калашников Е. Г. Журн. физ. химии, 1985, т. 59, с. 1598.
27. Falls A. H., Seriven L. E., Davis H. T. J. Chem. Phys. 1981. V. 75, p. 3986.
28. Ермаков Г. В. Теплофизика высоких температур, 1978, т. 16, с. 294.
29. Ермаков Г. В., Семенова Н. М. Там же, 1979, т. 17, с. 552.
30. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
31. Rao M., Berne B. J., Kalos M. H. J. Chem. Phys. 1978, v. 68, p. 1325.

32. Замалин В. М., Норман Г. Э., Филинов В. С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.
33. Burton J. J. Proc. IV Int. Conf. Sinter and Relat. Phenomena; Notre Dame Indiana, 1975, Sintering and Catalysis. Material science research, v. 10, N. Y. 1975, p. 17.
34. Hoar M. R., Pal P. Adv. Phys., 1971, v. 20, p. 161.
35. Hoar M. R., Pal P. Ibid., 1975, v. 24, p. 645.
36. Couchman P. R., Kanasy F. E. Phys. Letters, 1977, v. 62A, p. 59.
37. Buffat P., Borel J.-P. Phys. Rev., A: Gen. Phys., 1976, v. 13, p. 2287.
38. Kristinsen W. D., Jensen E. J., Cofferill R. M. J. J. Chem. Phys., 1973, v. 60, p. 4161.
39. Wronsky C. R. W. Brit. J. Appl. Phys., 1967, v. 18, p. 1731.
40. Sambles J. R. Proc. Roy. Soc. London, 1971, v. 234A, p. 339.
41. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979.
42. Гольдинер М. Г., Сапожников В. Б. Физика твердого тела, 1982, т. 24, с. 2511.
43. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н. В кн.: Физикохимия и технология дисперсных порошков, Киев: ИПМ, АН УССР, 1984, с. 121.
44. Balluffi R. W., Blakely J. M. Thin solid films, 1975, v. 55, p. 363.
45. Лидоренко Н. С., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 1114.
46. Ходаков Г. С. Там же, 1966, т. 168, с. 158.
47. Гуревич М. Е., Згура В. С., Ларионов Л. Н. Порошковая металлургия, 1982, № 9, с. 57.
48. Иванов Г. В., Яворовский Н. А., Котов Ю. А., Давыдович В. И., Мельников Г. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, с. 873.
49. Олевский С. С., Голубовский А. А., Толстихина А. Л., Сергеев М. С. Там же, 1981, т. 257, с. 674.
50. Авакумов Е. Г., Дьяков В. Е., Стругова Л. И., Болдырев В. В., Корюков Ю. С., Девятова Л. Б. Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук, 1974, с. 26.
51. Болдырев В. В., Зарко Э. Е., Дерибас А. А. Химия высоких энергий, 1967, т. 1, с. 177.
52. Скорик А. И., Болдырев В. В., Комаров В. Ф. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 1258.
53. Болдырев В. В., Обливанцев А. Н. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, с. 826.
54. Федоров Ю. И., Бурлакова Е. Б., Ольховская И. П. Там же, 1979, т. 248, с. 1277.
55. Кухтина Е. Н., Глуценко Н. Н., Федоров Ю. И. Биохимия, 1982, т. 47, с. 678.
56. Кулу П. А., Летуневич С. М. Тр. Таллин. политехнического ин-та, 1982, № 531, с. 63.
57. Metallmahlung bei tiefen Temperaturen. «Verfahrenstechnik», 1983, В. 17, № 10, S. 4.
58. Байрамашвили И. А., Джобава Дж. Ш., Каландадзе Г. И., Ломидзе Г. П., Лоладзе Ш. А., Солоев Ю. И. Сообщ. АН ГССР, 1983, т. 111, № 3, с. 573.
59. Шейхалиев Ш. М., Попель С. И. Порошковая металлургия, 1983, № 10, с. 18.
60. Ададуров Г. А., Гольданский В. И. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 1810.
61. Ставер А. М., Губарева Н. В., Лямкин А. И., Петров Е. А. Физика горения и взрыва, 1984, № 5, с. 100.
62. Ген М. Я., Зискин М. С., Петров Ю. И. Докл. АН СССР, 1959, т. 127, с. 366.
63. Котов Ю. А., Яворовский Н. А. Физика и химия обработки материалов, 1978, № 4, с. 24.
64. Кулагин И. Д., Сорокин Л. М. В кн.: Генераторы низкотемпературной плазмы. М.: Энергия, 1969, с. 308.
65. Блинов Л. М., Володько В. В., Гонтарев Г. Г. и др. Там же, с. 345.
66. Коротеев А. С. Электродуговые плазмотроны. М.: Машиностроение, 1980.
67. Лушников А. А., Сутугин А. Г. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 385.
68. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
69. Ген М. Я., Сторожев В. Б. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, с. 1970.
70. Рыкалин Н. Н., Федоров В. Б., Корценштейн Н. М., Петрунчиков В. А. Порошковая металлургия, 1984, № 5, с. 34.
71. Сухович Е. П., Унгурус И. А. Изв. АН ЛатвССР, 1983, № 4, с. 63.
72. Фукс Н. А., Сутугин А. Г. Высокодисперсные аэрозоли. М.: ВИНТИ, 1969.
73. Сухович Е. П. Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1978, № 8, с. 91.
74. Veale C. R. Fine Powders. Preparation, Properties and Uses. N. Y.: Halsted Press Division John Wiley and Sons, 1973.
75. Коноков Г. Х., Аникин В. Н. В сб.: Тр. МИСИС, № 131, М., 1981, с. 48.
76. Троицкий В. Н., Гребцов Б. М., Гуров С. В. В кн.: Высокотемпературный синтез и свойства тугоплавких соединений. Рига: Зинатне, 1979, с. 51.
77. Макаренко Г. Н., Миллер Т. Н. В кн.: Карбиды и сплавы на их основе, Киев: Наук. думка, 1976, с. 5.
78. Алексеев Н. Б., Благовещенский Ю. В., Звиададзе Г. Н., Тагиров И. К. Порошковая металлургия, 1980, № 8, с. 1.
79. Крапивина С. А., Кузнецова В. А. В кн.: Тугоплавкие соединения, Киев: ИПМ АН УССР, 1981, с. 165.
80. Дейнека С. С., Звиададзе Г. Н., Тагиров И. К. и др. В кн.: Дисперсные порошки и материалы на их основе, Киев: ИПМ АН УССР, 1982, с. 63.
81. Куркин Е. Н., Троицкий В. Н., Торбов В. И., Гуров С. В. Порошковая металлургия, 1984, № 11, с. 23.
82. Алексеев Н. В., Гречиков М. И., Шорин С. Н. Там же, 1984, № 11, с. 19.
83. Мартынюк М. М. Журн. техн. физики, 1974, т. 13, с. 1262.

84. Азаркевич Е. И., Котов Ю. А., Седой В. С. Там же, 1975, т. 45, с. 175.
85. Ozaki Yoshiharu. Kagaku Kogaku, 1982, v. 46, № 10, p. 535.
86. Pochrig F. K., Wright T. R. J. Vac. Sci. and Techn., 1972, v. 9, № 6, p. 1368.
87. Tithen D. Пат. США № 3997331; См. перевод в кн.: Новые процессы и материалы порошковой металлургии/Под ред. Явербаума Л. Х. М.: Металлургия, 1983.
88. Бочвар А. А. Металловедение. М.: Металлургиздат, 1956.
89. Kuhlmann-Wilsdorf D., J. H. Van der Merwe Mater Sci. and Eng., 1982, v. 55, p. 79.
90. Сверхмелкое зерно в металлах. М.: Металлургия, 1973.
91. Федоров В. Б., Гурский М. А., Калашников Е. Г., Лаповок В. Н., Шоршоров М. Х., Трусов Л. И. Порошковая металлургия, 1981, № 3, с. 56.
92. Федоров В. Б., Калашников Е. Г., Зенин А. А., Тюркин Ю. В., Рогацкин В. С. В кн.: Физикохимия и технология дисперсных порошков. Киев: ИПМ АН УССР, 1984, с. 50.
93. Федоров В. Б., Шипков Н. Н., Шиняев А. Я. Журн. физ. химии, 1974, т. 18, № 6, с. 1374.
94. Федоров В. Б., Калашников Е. Г., Хакимова Д. К., Чебурахин Е. Н., Шоршоров М. Х. В кн.: Проблемы технологического горения, т. II, Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1981, с. 74.
95. Гусев О. В., Рослякова Т. Л., Шоршоров М. Х., Федоров В. Б. Физика и химия обработки материалов, 1980, № 3, с. 73.
96. Жорин В. А., Федоров В. Б., Хакимова Д. К., Татьянин Е. В., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 6, с. 1447.

Ин-т общей и неорганической химии
АН СССР, Москва;

Ин-т металлургии АН СССР, Москва;

Ульяновский государственный
педагогический институт