

# Механохимический синтез интерметаллических соединений

**Т.Ф.Григорьева, А.П.Баринова, Н.З.Ляхов**

*Институт химии твердого тела и механохимии  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, факс (383)232–2847*

Рассмотрено современное состояние исследований в области изучения процессов механохимического синтеза в бинарных металлических системах. Показано, что этим методом можно синтезировать интерметаллические соединения и твердые растворы в концентрационных границах равновесных диаграмм состояния многих бинарных систем. Отмечено, что механохимический подход наиболее перспективен для получения интерметаллических соединений в системах с большими разностями температур плавления и плотностей исходных компонентов, фаз с нанометровым размером зерна, а также метастабильных фаз. Выявлены основные факторы, влияющие на концентрационные границы существования неравновесных твердых растворов, полученных механохимическим методом. На большом числе примеров показано, что процесс образования твердых растворов может состоять из нескольких стадий: на первой происходит образование наноразмерных слоистых композитных структур с одновременным диспергированием исходных компонентов (возникновение большой площади контакта исходных компонентов); на второй синтезируются интерметаллические соединения в наноразмерных слоистых композитах; которые на третьей стадии растворяются в металле-растворителе с образованием твердого раствора.

Библиография — 397 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	52
II. Механохимический синтез интерметаллических соединений и твердых растворов в концентрационных границах равновесных диаграмм состояния бинарных систем	53
III. Механохимический синтез неравновесных фаз в биметаллических системах с отрицательной энталпийей смешения компонентов	54
IV. Механохимический синтез пересыщенных твердых растворов в системах с положительной энталпийей смешения компонентов	57
V. Квазикристаллы и аморфные сплавы	59
VI. Фазовые и структурные превращения в ходе механохимического синтеза интерметаллических соединений	61

## I. Введение

Интерметаллические соединения могут существовать только в кристаллическом виде, в них нельзя выделить отдельные молекулы, их невозможно без потери индивидуальности расплавить или растворить, они не существуют в газовой фазе, кроме того, их физико-химические свойства существенно отличаются от свойств составляющих компонентов.<sup>1–3</sup> По химическим свойствам интерметаллиды определенного состава отличаются не только от образующих их металлов, но и от интерметаллидов того же элементного состава с иным соотношением компонентов.<sup>4,5</sup>

В настоящее время нет общей теории, которая позволила бы выявить факторы, обеспечивающие стабилизацию тех

или иных интерметаллических соединений. Поиск таких факторов осуществлялся следующим образом: устанавливалась группа систем, устойчивость интерметаллических фаз в которых можно было бы связать с влиянием определенного фактора, после чего анализировалось влияние этого фактора в других системах, где оно не столь очевидно. Таких факторов найдено три: электронная концентрация — отношение общего числа валентных электронов ( $e$ ) к общему числу атомов в элементарной ячейке ( $a$ ); тенденция к максимальному заполнению пространства (т.е. к формированию предельно плотных упаковок или структур с высоким координационным числом (к.ч.)); различие электроотрицательностей компонентов. Роль последнего фактора невелика, в явном виде он проявляется только в небольшой группе фаз Цинтля<sup>6</sup> — соединений активных металлов (щелочных, щелочноземельных, магния и алюминия) с германием, оловом, свинцом и висмутом.<sup>7,8</sup>

ЮМ-Розери показал,<sup>9</sup> что фазы с одинаковой электронной концентрацией ( $e/a$ ) имеют близкие кристаллические структуры. Для фаз с электронной концентрацией  $3/2$ , так называемых  $\beta$ -фаз, в различных системах характерна одна из трех структур: объемно-центрированная кубическая (ОЦК) (системы Cu–Zn, Cu–Al, Cu–Sn), типа  $\beta$ -Mn (Cu–Si, Ag–Al, Au–Al) и гексагональная (Ag–Zn, Cu–Si, Ag–Sn). Фазы с электронной концентрацией  $21/13$  имеют сложную кубическую структуру  $\gamma$ -латуни, а при  $e/a = 7/4$  образуются  $\epsilon$ -фазы с гранецентрированной плотно упакованной (ГПУ)

**Т.Ф.Григорьева.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН.

Телефон: (383)217–0958, e-mail: root@solid.nsk.su

**А.П.Баринова.** Научный сотрудник той же лаборатории.

**Н.З.Ляхов.** Член-корреспондент РАН, директор того же института.

Телефон: (383)232–8683, e-mail: lyakhov@solid.nsk.su

Область научных интересов авторов: механохимия, химия твердого тела, реакционная способность твердых тел.

Дата поступления 24 апреля 2000 г.

структурой. Фазы  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\epsilon$  получили название электронных соединений. При благоприятном размерном факторе решающую роль в образовании и устойчивости определенной кристаллической структуры играет электронная концентрация (точнее, число электронов в элементарной ячейке).

Наиболее многочисленный класс интерметаллидов составляют соединения со структурными типами  $MgZn_2$ ,  $MgCu_2$  и  $MgNi_2$  — так называемые фазы Лавеса. Для этих соединений, помимо трех указанных выше стабилизирующих факторов, большое значение имеет отношение атомных радиусов компонентов. Особенность структур фаз Лавеса состоит в том, что меньшие по размеру атомы ( $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ ) группируются в тетраэдры, связанные друг с другом. Способом связи тетраэдров и различаются структуры  $MgZn_2$ ,  $MgCu_2$  и  $MgNi_2$ . Большие по размеру атомы магния находятся в пустотах сетки тетраэдров. Возникает весьма плотная упаковка: к.ч. большого атома оказывается равным 16. Это превышает значение к.ч., соответствующего максимальной плотности упаковки одинаковых шаров, равное 12. Меньшие атомы в этой структуре имеют к.ч. 12.<sup>6</sup>

Устойчивость твердых растворов, как одного из типов интерметаллических соединений, определяют перечисленные выше факторы.<sup>7</sup> При близкой электроотрицательности элементов и благоприятном размерном факторе основным параметром, влияющим на предельную растворимость, является электронная концентрация. Количественная теория растворимости многовалентных элементов в металлах группы меди основана на представлении о заполнении первой зоны Бриллюэна электронами в гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре кристалла.<sup>8</sup> Теоретически (с учетом электронной концентрации) существование твердого раствора возможно в широких концентрационных границах, однако получение такого раствора в этих границах будет определяться в основном размерным фактором. Эмпирически установлено, что если диаметр атома растворенного элемента отличается более чем на 14–15% от диаметра атома растворителя, то размерный фактор неблагоприятен и область существования твердого раствора ограничена.<sup>9</sup> Надежного теоретического обоснования порогового значения 15% до сих пор не дано. Количественный расчет проведен в рамках модели упругих шаров. Кинг<sup>10</sup> рассчитал размерные факторы для 469 твердых растворов замещения и подтвердил указанное пороговое значение.

Таким образом, для термодинамически равновесных интерметаллических фаз эмпирическим путем установлены основные факторы, влияющие на их образование и устойчивость.

Основными методами получения равновесных интерметаллических соединений являются сплавление с последующей гомогенизацией и спекание, а интерметаллидов с высокой энталпийей образования — самораспространяющийся высокотемпературный синтез. В последние годы активно развивается еще один метод синтеза интерметаллических соединений — механохимический. Этот метод перспективен для синтеза как равновесных, так и метастабильных фаз, пересыщенных твердых растворов и аморфных фаз, он позволяет получать интерметаллиды из компонентов с очень высокими температурами плавления и кипения (например,  $MoSi_2$ ), а также из компонентов с большой разностью этих температур (например, в системе  $Mg-Ti$  температура кипения магния ниже температуры плавления титана). Используя механохимический метод, можно вводить в бинарную систему третий компонент для придания интерметаллидам особых свойств.

Особенностью веществ, полученных механохимическим методом, является их высокая дисперсность (в большинстве случаев это наноразмерные частицы). Это влияет на физико-химические свойства таких веществ. В настоящее время одна из основных задач исследований в области механохимического синтеза заключается в выявлении факторов, определяю-

щих образование и стабильность фаз, получаемых этим методом.

В настоящем обзоре систематизированы экспериментальные данные по проблемам механохимического синтеза в металлических системах, опубликованные за последние 15 лет. Более ранние публикации, как правило, цитируются при обсуждении общих вопросов деформации металлов и массопереноса в твердом теле.

## II. Механохимический синтез интерметаллических соединений и твердых растворов в концентрационных границах равновесных диаграмм состояния бинарных систем

Анализ литературных данных показывает, что механохимическим методом могут быть синтезированы все основные группы интерметаллических соединений. Это электронные соединения: фазы  $\epsilon$  и  $\beta$  в системах  $Zn-Ag$  (см.<sup>11</sup>) и  $Cu-Zn$ ,<sup>12</sup> фазы  $\gamma$  в системе  $Cu-Zn$ ,<sup>13</sup> фазы  $\epsilon$  и  $\eta$  в системе  $Cu-Sn$ ,<sup>14</sup> фазы  $\eta$  ( $Cu_2Sb$ ) и  $\delta$  ( $Cu_{4,5}Sb$ ) в системе  $Cu-Sb$ ,<sup>15</sup> а также фазы Лавеса  $Fe_2Ti$ ,<sup>16</sup>  $Mg_2Ni$ ,<sup>17–19</sup>  $Mg_2Cu$ ,<sup>19</sup>  $MgZn_2$ ,<sup>19</sup>  $Fe_2Tb$ .<sup>20</sup> Наиболее перспективен механохимический подход к синтезу интерметаллических соединений в тех случаях, когда применение традиционных металлургических методов затруднено, в частности, при синтезе силицидов тугоплавких металлов. Например, температура плавления молибдена ( $2620^{\circ}C$ ) практически равна температуре кипения кремния ( $2600^{\circ}C$ ), а плотности этих элементов различаются более чем в 4 раза (соответственно  $10.2$  и  $2.308 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Еще больше различаются эти параметры у кремния и вольфрама ( $T_{\text{пл}}(W) \approx 3400^{\circ}C$ ;  $\rho(W) = 19.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Взаимодействие таких элементов возможно только за счет реактивной диффузии при очень высоких температурах в течение длительного времени, но даже в этих условиях трудно получить монофазные системы.<sup>4</sup>

К настоящему времени механохимическим методом синтезированы силициды молибдена,<sup>21–27</sup> вольфрама,<sup>28</sup> тантала.<sup>22, 29, 30</sup> Стехиометрический интерметаллид  $NbSi_2$  был получен этим методом после непрерывной активации в течение 65 мин.<sup>31, 32</sup> Механохимический синтез значительно упрощает процесс получения силицидов железа.<sup>26, 27, 33, 34</sup> Температуры кипения первых металлов в бинарных системах  $Mg-Ni$ ,  $Mg-Ti$ ,  $Mg-Si$ ,  $Al-Nb$ ,  $Al-Ru$ ,  $Sn-Nb$ ,  $Te-Cu$  ниже температур плавления вторых металлов, однако механохимический подход позволил синтезировать интерметаллиды  $Mg_2Si$ ,<sup>17, 35, 36</sup>  $Mg_2Ni$ ,<sup>37</sup>  $NbAl_3$ ,<sup>38</sup>  $Nb_3Sn$ ,  $Nb_6Sn_5$ ,<sup>39</sup>  $AlRu$ ,<sup>40</sup>  $Cu_2Te$ .<sup>41</sup>

Даже просто большая разность температур плавления исходных компонентов создает технологические сложности при синтезе интерметаллидов традиционными способами, поэтому такие интерметаллиды, как  $FeSn$ ,  $FeSn_2$ ,<sup>42–44</sup>  $Ti_3Al$ ,<sup>38, 45, 46</sup>  $TiAl$ ,<sup>45–51</sup>  $TiAl_3$ ,<sup>41, 45, 46, 52</sup>  $AlPd$ ,<sup>53</sup>  $Nb_3Ge$ ,  $Nb_5Ge_2$ ,<sup>39, 54</sup>  $ZrAl$ ,<sup>55</sup>  $Ni_3Sn_2$ ,<sup>56</sup>  $Ni_3Sn$ ,<sup>56</sup>  $Ni_2Al_3$ ,<sup>57</sup>  $NiAl$ ,<sup>57–65</sup>  $VAl_3$ ,<sup>58</sup>  $V_5Al_8$ ,<sup>59</sup>  $V_4Al_2$ ,<sup>60</sup>  $VAl_{10}$ ,<sup>61</sup> были получены механохимическим методом.

Важный в практическом отношении интерметаллид  $Cu-Hg$  получен механическим сплавлением меди и ртути,<sup>67, 68</sup> у которых очень большая разность температур плавления, кроме того пары ртути имеют высокое давление при повышенных температурах.

Репушкин с соавт.<sup>69</sup> изучал механохимический синтез алюминидов железа в системе  $Fe-Al$  и установил последовательное образование фаз  $Fe_2Al_5$  и  $FeAl$ , т.е. проследил стадийность синтеза интерметаллидов. Образование интерметаллидов в этой системе рассматривалось и в более поздних работах:  $Fe_3Al$  и  $FeAl$  — в статье<sup>70</sup>, а  $FeAl_3$  — в исследовании<sup>71</sup>.

Однако в некоторых случаях провести механохимический синтез до конца не удается, иногда требуется длительная (многочасовая) механохимическая активация. Установлено, что механохимическая обработка может значительно снизить температуру последующего термического синтеза. Так, предварительная механохимическая активация порошков молибдена и кремния в течение 2 ч позволяет получить интерметаллид  $\text{MoSi}_2$  при  $800^\circ\text{C}$ .<sup>72,73</sup> После механохимической обработки порошков вольфрама и кремния температура синтеза  $\text{WSi}_2$  составляет  $950^\circ\text{C}$ .<sup>28</sup> При получении  $\beta\text{-FeSi}_2$  удалось уменьшить продолжительность предварительной активации (50 ч), заменив ее кратковременной механохимической обработкой и последующим отжигом при  $700^\circ\text{C}$ ,<sup>74</sup> при использовании традиционных методов синтеза необходим длительный отжиг при  $982^\circ\text{C}$ ,<sup>75</sup> однако и в этом случае требуемой гомогенности  $\beta\text{-FeSi}_2$  достичь не удается. Кратковременный отжиг неравновесных систем, полученных при механохимической активации, также приводит к образованию интерметаллидов, например  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{FeAl}_3$ ,<sup>76</sup>  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,<sup>76,77</sup>  $\gamma\text{-TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_3$ ,<sup>51,52</sup> и соответствующих соединений в системе  $\text{Co}-\text{Ti}$ .<sup>78</sup>

Особого внимания заслуживают системы с высокими теплотами образования интерметаллических соединений. Предварительная механохимическая активация таких систем способствует последующему развитию в них самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Новый подход, включающий механохимическую активацию и самораспространяющийся высокотемпературный синтез, расширяет круг систем, в которых может быть осуществлен последний,<sup>79</sup> раздвигает концентрационные границы его проведения,<sup>79,80</sup> позволяет существенно увеличить скорость такого синтеза и провести его в твердофазном режиме.<sup>79,81</sup> Таким образом были синтезированы интерметаллиды  $\text{NiTi}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiGe}$ ,<sup>79–81</sup>  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,<sup>82</sup>  $\text{FeSi}_2$ ,<sup>75</sup>  $\text{NbAl}_3$ ,<sup>83</sup>  $\text{FeAl}$ ,<sup>84–87</sup>  $\text{MoSi}_2$ .<sup>86,88,89</sup>

В системах с непрерывными и очень большими областями растворимости механохимическим методом были синтезированы равновесные твердые растворы. Так, Павлюхин с соавт.,<sup>90</sup> изучая условия протекания ускоренной диффузии в бинарных металлических системах при механохимической активации в центробежных планетарных мельницах, получил твердые растворы в системе  $\text{Fe}-\text{Cr}$ . Впервые возможность механического сплавления твердых растворов, состоящих из хрупких компонентов, проверили Дэвис и Кох.<sup>91</sup> Они исследовали механическое сплавление германия с кремнием (составы с 72 и 50 ат. % Si). Кремний и германий изоморфны, и параметры их решеток практически линейно зависят от концентрации второго элемента. Измеренный параметр решетки германия имел завышенное значение по сравнению с тем, которое следовало бы ожидать на основании правила Вегарда, но это отклонение практически исчезает у образцов, содержащих более 72 ат. % Si. При меньших концентрациях кремния отклонение параметра решетки не исчезает даже после отжига.

Юриковым с соавт.<sup>92,93</sup> был исследован процесс образования интерметаллических соединений и твердых растворов в системах  $\text{Fe}-\text{Cr}$  и  $\text{Fe}-\text{Si}$  под действием высокого давления — на сдвоенных наковальнях Бриджмена с вращающейся центральной частью. Большое число твердых растворов получено на наковальнях Бриджмена Неверовым с соавт.<sup>94,95</sup>

В системе  $\text{Fe}-\text{Co}$  при механическом сплавлении смесей, содержащих менее 80 ат. % Co, образуются твердые ОЦК-растворы, а при содержании 90 ат. % Co — твердые растворы с ГЦК-структурой.<sup>96–99</sup> В этой системе размер блоков ОЦК-фазы составляет 10–30 нм, а ГЦК-фазы — 40–70 нм. С помощью шаровой планетарной мельницы были получены монофазные твердые растворы в системе  $\text{Fe}-\text{Ni}$ .<sup>100</sup>

В высоконенергетической шаровой мельнице удалось получить все фазовые композиции в системе  $\text{Fe}-\text{Mn}$ , но

концентрационные границы областей твердых растворов оказались значительно расширенными по сравнению с границами на равновесной диаграмме состояния. Размеры частиц составили 20–80 нм.<sup>101</sup>

О механохимическом синтезе нанокристаллических твердых растворов с ОЦК-структурой с использованием высоконенергетических мельниц сообщалось в работах<sup>102–106</sup>. Авторы предполагают, что твердый раствор алюминия в железе становится частично упорядоченным при длительной активации. Нанокристаллические твердые растворы железа, содержащие 4 мас. (8 ат.%) Al, были получены в шаровой высоконенергетической мельнице Spex 8000 (фирма Spex, США) в течение временных интервалов от 10 до 60 мин.<sup>107</sup>

Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует, что механохимический синтез равновесных интерметаллических соединений наиболее эффективен в случае большой разницы температур плавления и плотностей исходных компонентов, высоких температур синтеза и при необходимости получения фаз с нанометровым размером зерна.<sup>†</sup> Более широко этот метод используют для предварительной подготовки к последующему термическому синтезу или для проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

### III. Механохимический синтез неравновесных фаз в биметаллических системах с отрицательной энталпийей смешения компонентов

Механохимический синтез неравновесных фаз может успешно конкурировать с такими методами их получения, как сверхбыстрая закалка и осаждение из газовой фазы. Практический интерес к метастабильным веществам (т.е. системам с избыточной свободной энергией) обусловлен их высокой реакционной способностью, области применения таких фаз разнообразны. Очевидно, что химическая активность метастабильных фаз сильно зависит от дефектности кристаллической структуры, которая, в свою очередь, определяется степенью неравновесности фазы. Поэтому основной задачей при получении метастабильных фаз является достижение максимального концентрационного отклонения от состояния равновесия при сохранении кристаллической структуры исходной фазы. Как отмечено выше, в равновесных системах максимальная концентрация легирующего (растворимого) элемента в твердом растворе определяется электронной концентрацией и разностью атомных радиусов, которая не должна превышать 15%. Анализ литературных данных показывает, что при механохимическом синтезе происходит «смена приоритетов» и изменение этих параметров: во-первых, важное значение приобретает взаимное соответствие кристаллических структур компонентов, во-вторых, размерный фактор для достижения существенных концентрационных отклонений сдвигается в область 15–28%.

Бинарные металлические системы, в которых ход механохимического синтеза неравновесных фаз определяется разностью атомных радиусов, приведены в табл. 1. Видно, что в системах, в которых ограничение растворимости одного элемента в другом обусловлено размерным фактором и разность атомных радиусов составляет 15–25%, механохимическим методом могут быть синтезированы метастабильные твердые растворы со значительным отклонением от состояния равновесия по концентрации. Концентрации таких твердых растворов превышают как низкотемпературные (во всех приведенных случаях), так и высокотемпературные ( $\text{Cu}-\text{Hg}$ ,  $\text{Ni}-\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}-\text{Sn}$ ) равновесные границы. Для системы  $\text{Cu}-\text{Sn}$  эти концентрации также выше концентраций

<sup>†</sup> Термин «нанометровый размер зерна», встречающийся во многих современных публикациях, обычно относится к размерам областей когерентного рассеяния.

**Таблица 1.** Разность атомных радиусов ( $\Delta R$ ), концентрации равновесных ( $C$ ) и пересыщенных твердых растворов ( $c$ ), полученных механохимическим методом в различных системах.

Система	$\Delta R$ , %	$C$ , ат.% второго элемента	$c$ , ат.% второго элемента	Ссылки	
				I	II
Cu–Sn	19	11.25 (852°C)	~0	10	108–111
Cu–Hg	20	5 (657°C)	0	17	111–113
Cu–In	23	10.8 (574°C)	>1	11	114–116
Ni–Sn	21	10.4 (1130°C)	0	17.7	117–119
Ni–In	25	14.5 (908°C)	0	14.5	117–119
Fe–Sn	20	9.8 (900°C)	>2	32	120–124
Ni–Bi	30	0.5 (>500°C)	0	3	125, 126

**Примечание.** Приняты следующие обозначения: I — концентрация при высоких температурах, II — концентрация при комнатной температуре.

твердых растворов, полученных методом быстрой закалки, которые достигают только 8 ат.% Sn (рис. 1). Тиайнен и Шварц<sup>56</sup> получили пересыщенные твердые растворы олова на основе  $\alpha$ -никеля с параметром решетки  $a = 0.3699$  нм, что на 5% больше параметра решетки чистого никеля.

При дальнейшем увеличении разности атомных радиусов предельная неравновесная концентрация уменьшается. В системе Ni–Bi при разнице атомных радиусов в 30% энталпия образования твердых растворов, рассчитанная по

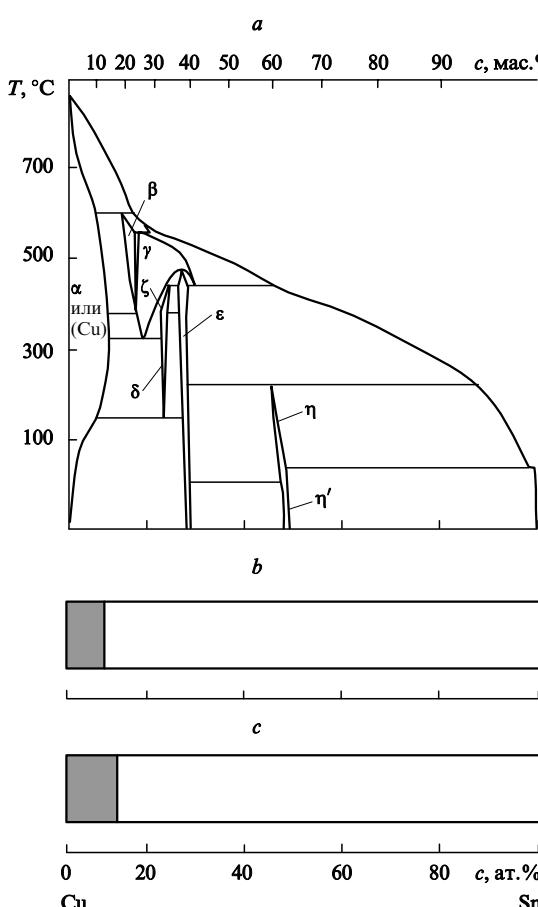
методу Миедемы,<sup>127–129</sup> имеет небольшое по абсолютной величине отрицательное значение. Согласно равновесной диаграмме состояния,<sup>108</sup> в этой системе существуют два интерметаллических соединения — с содержанием висмута 78.08 (NiBi) и 91.44 мас.% (NiBi<sub>3</sub>), а растворимость висмута в твердом никеле не превышает 0.5 ат.%.<sup>125</sup> Механохимическим методом были синтезированы твердые растворы висмута в никеле с концентрацией висмута до 3 ат.%.<sup>126</sup>

В системах, где предельная растворимость определяется электронной концентрацией, превысить разрешенное в этой кристаллической структуре содержание легирующего элемента очень трудно. В системе Cu–Al разность атомных радиусов составляет 11%, с учетом электронной концентрации в равновесных условиях при комнатной температуре предельное содержание алюминия в меди может достигнуть 20 ат.%. Механохимическим же методом получены твердые растворы с максимальным содержанием алюминия до 23 ат.%.<sup>111, 130, 131</sup>

Если между металлом-растворителем и ближайшим к нему интерметаллидом существует структурное соответствие, то при благоприятном размерном факторе образуется твердый раствор с весьма широкой концентрационной областью пересыщения. В системе Ni–Al существует структурное сходство между интерметаллическим соединением Ni<sub>3</sub>Al и металлом-растворителем никелем.<sup>132</sup> Согласно равновесной диаграмме состояния, предельная растворимость алюминия в никеле составляет 13.5 ат.% при 1100°C и 3.85 ат.% при 500°C, при комнатной температуре растворимость незначительна. Область гомогенности интерметаллического соединения Ni<sub>3</sub>Al простирается от 23 до 27.5 ат.% Al.<sup>108</sup> Механохимическим методом были синтезированы твердые растворы алюминия в никеле, содержащие до 28 ат.% Al.<sup>111, 133</sup>

Для системы Ni–Ga характерны такая же электронная концентрация, как и для системы Ni–Al, и благоприятный размерный фактор ( $\Delta R \approx 10\%$ ).<sup>134</sup> В равновесном твердом растворе галлия в никеле максимальное содержание галлия составляет 24.3 ат.%, при температуре перитектики 1210°C образуется  $\alpha'$ -фаза (Ni<sub>3</sub>Ga). Растворимость галлия в никеле сильно зависит от температуры, например, при 700°C она уменьшается до 15 ат.% Ga.<sup>135</sup> В системе имеется  $\beta$ -фаза — твердый раствор на основе интерметаллида NiGa. Область гомогенности  $\beta$ -фазы при высоких температурах находится в интервале концентраций галлия от 36 до 60 ат.%, а при низких температурах — от 48.3 до 53.3 ат.%. Фазы  $\alpha'$  и  $\beta$  образуют эвтектику при 1204°C и содержании галлия 29.4 ат.%. При 940 и 685°C происходят две перитектоидные реакции, в результате которых появляются новые фазы — соответственно  $\gamma$  и  $\delta$ . Низкотемпературная  $\gamma'$ -фаза, образующаяся из  $\gamma$ -фазы ниже 685°C, имеет состав Ni<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub> и характеризуется узкой областью гомогенности. Существует структурное сходство между  $\beta$ -никелем (ГЦК-структура) и фазой Ni<sub>3</sub>Ga (структурный тип Cu<sub>3</sub>Au), последующая фаза Ni<sub>3</sub>Ga кристаллизуется в структурном типе  $\gamma$ -Mn, который представляет собой деформированную структуру  $\beta$ -никеля, а NiGa кристаллизуется в структурном типе CsCl (ОЦК-структура).<sup>132</sup> Механохимическим методом были синтезированы твердые растворы галлия в никеле с концентрацией до 50 ат.% Ga,<sup>117, 133</sup> т.е. включая концентрационную область существования обеих структурно схожих фаз.

В системе Ni–Ge разность атомных радиусов металлов невелика,<sup>134</sup> но область существования твердого раствора, которая в данном случае определяется электронной концентрацией, заметно уже, чем в системе Ni–Ga. Согласно равновесной диаграмме состояния, предельная растворимость германия в никеле при 1161°C составляет 13.8 ат.%.<sup>125</sup> Следующая за твердым раствором  $\beta$ -фаза является твердым раствором на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Ge, она гомогенна в концентрационном интервале от 22.9 до 24.8 ат.% Ge и имеет кубическую структуру типа Cu<sub>3</sub>Au, которая однотипна со структурой  $\beta$ -никеля. Последующая  $\varepsilon$ -фаза представляет



**Рис. 1.** Равновесная диаграмма состояния системы Cu–Sn (a), предельные концентрации твердого раствора, полученные при использовании метода быстрой закалки (b) и механохимическим методом (c).

собой твердый раствор на основе  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  с гексагональной структурой никельарсенидного типа, которая существенно отличается от структуры предшествующей фазы. Механохимическим методом синтезированы неравновесные твердые растворы, область гомогенности которых простирается до концентрации 25 ат.%  $\text{Ge}$ .<sup>133</sup>

Известно, что в системе  $\text{Fe}-\text{Al}$  твердый раствор алюминия в  $\alpha$ -железе образуется в интервале концентраций алюминия от 0 до 25 ат.% (закаленные сплавы).<sup>132</sup> Дальнейшее добавление алюминия приводит к постепенному упорядочению твердого раствора. В благоприятных условиях, например при отжиге, упорядочение начинается уже при концентрации 18 ат.%  $\text{Al}$ , при 25 ат.%  $\text{Al}$  образуется интерметаллид  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , а при 50 ат.%  $\text{Al}$  —  $\text{FeAl}$ . Механохимическим методом получены твердые растворы алюминия в железе с содержанием алюминия до 50 ат.%.<sup>136–138</sup>

Таким образом, используя механохимический метод, можно значительно расширить концентрационный интервал существования твердых растворов в неравновесную область, если структурные типы ближайших к металлу-растворителю интерметаллических соединений схожи.

Метастабильные твердые растворы могут быть получены механохимическим синтезом из порошков металлов в различных системах. В их число входят системы с большой разностью температур плавления, плотностей исходных компонентов, с высокими температурами плавления получаемых интерметаллических соединений и узкими областями гомогенности равновесного химического соединения. При синтезе пересыщенных твердых растворов, как и при синтезе интерметаллидов, особое внимание привлекают системы с очень большой разностью температур плавления исходных компонентов. К этой группе относятся системы с вольфрамом ( $T_{\text{пл}} \approx 3400^\circ\text{C}$ ) и tantalом ( $T_{\text{пл}} = 3015^\circ\text{C}$ ), температуры плавления которых выше температур кипения многих металлов.

В системе  $\text{Ni}-\text{W}$  температура кипения никеля ( $2900^\circ\text{C}$ ) ниже температуры плавления вольфрама, и традиционным способом получить соединения из этих элементов очень трудно. В этой системе, согласно равновесной диаграмме состояния, существуют:  $\alpha$ -фаза — твердый раствор вольфрама в никеле с областями гомогенности от 0 до 35 ат.%  $\text{W}$  при  $900^\circ\text{C}$  и от 0 до 41.5 ат.%  $\text{W}$  при температурах от  $1000^\circ\text{C}$  до температуры плавления;  $\beta$ -фаза — интерметаллическое соединение  $\text{Ni}_4\text{W}$ ;  $\gamma$ -фаза — твердый раствор никеля в вольфраме, содержащий ~4 ат.%  $\text{Ni}$ .<sup>125</sup> Механохимическим методом из смеси этих металлов синтезированы твердые растворы вольфрама в никеле.<sup>139</sup>

Аналогичное соотношение температур плавления исходных компонентов имеет место и в системе  $\text{Fe}-\text{W}$ . Согласно равновесной диаграмме состояния в системе существуют два интерметаллида —  $\text{Fe}_2\text{W}$  и  $\text{Fe}_3\text{W}_2$ . При  $1520^\circ\text{C}$  растворимость вольфрама в железе достигает 33 мас. (13 ат.-%), а при комнатной — 8 мас. (3 ат.-%). Растворимость железа в вольфраме в твердом состоянии при  $1640^\circ\text{C}$  составляет всего 0.8 мас. (2.6 ат.%).<sup>125</sup> Механохимическим методом осуществлен твердофазный синтез, в результате которого в данной системе получены твердые растворы.<sup>140</sup>

В системе  $\text{Cu}-\text{Ta}$  энталпия смешения близка к нулю, разность атомных радиусов велика (~25%), исходные компоненты принадлежат к различным структурным типам, а кроме того, температура кипения меди почти на  $600^\circ\text{C}$  ниже температуры плавления tantalа. Согласно данным работ<sup>108, 141</sup>, твердофазная растворимость tantalа в меди практически отсутствует, и только в жидкой меди при  $1200^\circ\text{C}$  растворяется 0.009 ат.% Ta, интерметаллические соединения не образуются. Механохимическим методом получены пересыщенные твердые растворы tantalа в меди.<sup>142</sup>

В системе  $\text{Cu}-\text{Nb}$  разность температур плавления исходных компонентов также велика. Согласно равновесной диаграмме состояния в ней существуют только две фазы:

твердые растворы на основе меди ( $\alpha$ ) и на основе ниобия ( $\beta$ ). Растворимость ниобия в меди при  $1100^\circ\text{C}$  составляет 1.66 мас. (1.14 ат.-%), при  $20^\circ\text{C}$  — 0.2 мас. (0.13 ат.-%). Растворимость меди в ниобии при высоких температурах достигает ~2 ат.-%, при  $700^\circ\text{C}$  — 0.07 ат.-%.<sup>141</sup> Механохимическим методом получены твердые растворы с концентрацией каждого из компонентов до 10 мас. (7.05 ат.-%).<sup>143, 144</sup>

Механохимическим методом в системе  $\text{Ni}-\text{Nb}$  удалось достичь предельной растворимости, равной ~10 ат.-%, как ниобия в твердом растворе никеля (ГЦК-структура), так и никеля в твердом растворе ниобия (ОЦК-структура).<sup>145</sup> Для сравнения, отметим, что равновесная растворимость составляет 4.2 ат.% Nb (при  $987^\circ\text{C}$ ) и 3.5 ат.% Ni (при  $1000^\circ\text{C}$ ).<sup>146</sup>

Особый интерес в материаловедении представляют твердые растворы алюминия на основе различных металлов. По химическим свойствам эти вещества резко отличаются от исходных компонентов. Существенное влияние на свойства оказывает концентрация введенного алюминия. Герасимов с соавт.<sup>147</sup> наблюдал образование пересыщенных твердых растворов на основе  $\alpha$ -титана для составов  $\text{Ti}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x < 60$  ат.%). Образование растворов происходило даже в тех случаях, когда в качестве исходных компонентов брали равновесные фазы  $\text{Ti}_3\text{Al}$  и  $\text{TiAl}$ . Авторы полагают, что интерметаллиды могут распадаться, и в ходе механического сплавления устанавливается трибохимическое равновесие с образованием метастабильных фаз. Твердые растворы в системе  $\text{Ti}-\text{Al}$  были получены в шаровой планетарной мельнице при использовании композиций  $\text{Ti}_x\text{Al}_{100-x}$  ( $x = 75, 50$  и 35 ат.%). Ни для одной из рассмотренных композиций не наблюдалось аморфизации, во всех случаях фиксировалось образование твердых растворов: для  $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{25}$  и  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$  — гексагональный твердый раствор  $\text{Ti}(\text{Al})$ , для  $\text{Ti}_{35}\text{Al}_{65}$  — смесь гексагонального  $\text{Ti}(\text{Al})$  и кубического  $\text{Al}(\text{Ti})$  твердых растворов. Изменение условий активации приводит к изменению количественных соотношений гексагональной и кубической фаз.<sup>148</sup>

Известно, что равновесная концентрация алюминия в ниобии составляет менее 10 ат.% при  $1000^\circ\text{C}$ ,<sup>149</sup> при использовании механохимического метода значение концентрации увеличивается до 30 ат.% Al.<sup>150</sup>

В системе  $\text{Zr}-\text{Al}$ , содержащей до 15 ат.% Al, образуются пересыщенные растворы, при этом параметр  $a$  решетки циркония уменьшается от 0.3235 до 0.3200 нм, а параметр  $c$  — от 0.5196 до 0.5148 нм.<sup>‡</sup> После механохимической активации в течение 12 ч размер частиц составил ~12 нм.<sup>55</sup>

В системе  $\text{Al}-\text{Pd}$  при равновесной растворимости алюминия в палладии 15 ат.% механохимическим методом были получены твердые растворы с концентрацией до 50 ат.% Al.<sup>53</sup>

Механохимическим методом из порошков металлов синтезированы твердые растворы  $\text{Al}-10$  ат.% X (X = Ti, Zr, Hf).<sup>151</sup> В системе  $\text{Cu}-\text{Sb}$  получены пересыщенные твердые растворы, содержащие до 13 ат.% Sb, с размером зерна 10 нм,<sup>152</sup> а в системе  $\text{Fe}-\text{Sb}$  не удалось превысить концентрацию 2.1 ат.% Sb.<sup>153</sup> С использованием механохимического метода в системе  $\text{Fe}-\text{Tb}$  достигнута растворимость 36 ат.% Tb.<sup>20</sup> Метастабильные твердые растворы  $\text{W}-25$  мас. (25 ат.-%) Re с нанометровым размером зерна также были получены этим методом.<sup>154</sup>

Особую группу составляют системы, в которых отсутствие растворимости одного элемента в другом не связано ни с разностью атомных радиусов, ни с различиями структурных типов, а определяется, вероятнее всего, электронной концентрацией. Например, в системе  $\text{Ge}-\text{Sn}$  разность атомных радиусов составляет ~12%.<sup>134</sup> ГЦК-Структура герmania близка к тетрагональной структуре  $\beta$ -Sn,<sup>125</sup> однако

<sup>‡</sup> Здесь первые числа относятся к параметрам решетки циркония, а вторые — к параметрам решетки твердого раствора алюминия в цирконии.

равновесная растворимость германия в твердом олове лежит в концентрационном интервале 0.001–0.1% (см.<sup>125</sup>), и образования каких-либо интерметаллидов не отмечено. Механохимическим методом удалось синтезировать твердые растворы со значительным отклонением от состояния равновесия, содержащие 12–24 ат.% Sn.<sup>155</sup> Эти значения концентрации олова гораздо больше значений его концентрации в твердых растворах, полученных методом быстрой закалки.<sup>156</sup> Неравновесная растворимость германия в олове достигается, если размер частиц германия не превышает 10 нм.

В системе Ge–Al при одинаковом структурном типе исходных элементов и очень небольшой разности атомных радиусов (всего ~3%) не образуются интерметаллиды, при 424°C и 54 мас. (30.3 ат.-%) Ge появляется эвтектика, составляющие которой — два твердых раствора. Содержание германия в твердом растворе на основе алюминия уменьшается с 5.1 мас. (~2 ат.-%) при температуре эвтектики до 0.3 мас. (>0.1 ат.-%) при 20°C.<sup>125</sup> Закалкой из жидкого состояния получены метастабильные интерметаллические соединения,<sup>42, 157</sup> структурно близкие им метастабильные интерметаллиды синтезированы и механохимическим методом.<sup>158, 159</sup>

Анализ экспериментальных данных показал, что в системах, где атомный радиус легирующего элемента больше атомного радиуса металла-растворителя, равновесная растворимость больше, чем в системах с иным соотношением атомных радиусов. Например, растворимость алюминия ( $R = 0.143$  нм) в никеле ( $R = 0.124$  нм), железе ( $R = 0.126$  нм) и меди ( $R = 0.128$  нм) достигает десятков атомных процентов, в то время как растворимость железа, никеля и меди в алюминии близка к нулю. Применяя механохимический метод, удалось значительно расширить область существования подобных твердых растворов. Так, были получены метастабильные твердые растворы на основе алюминия с содержанием до 33 ат.% Cu (см.<sup>160</sup>) и до 10 ат.% Fe.<sup>161–163</sup> Авторы статьи<sup>164</sup> получили твердый раствор состава  $\text{Fe}_{10}\text{Al}_{90}$  в горизонтальной низкоэнергетической шаровой мельнице после 200-часовой активации. Средний размер синтезированных кристаллитов твердого раствора составил ~7 нм. Замечено, что в ходе активации механохимическому формированию твердого раствора предшествовало кратковременное образование интерметаллида  $\text{FeAl}_3$  из порошков железа и алюминия. Авторы работы<sup>165</sup> сравнили микроструктуру пересыщенных твердых растворов железа в алюминии, синтезированных механохимическим методом и быстрой закалкой, и показали, что сплавы состава  $\text{Al}_{98}\text{Fe}_2$ , полученные быстрой закалкой, представляют собой монофазные пересыщенные твердые растворы. При механохимическом синтезе на начальной стадии образуется пересыщенный твердый раствор, микроструктурные свойства которого близки к аналогичным свойствам закаленных сплавов, дальнейшая же активация ведет к уменьшению зерна и образованию аморфной фазы.

В системе Al–Mg механохимическим методом синтезированы пересыщенные твердые растворы с концентрацией магния до 45 ат.%, размер частиц составил 2–10 нм.<sup>166</sup>

В случае интерметаллидов с невысокой энталпийей образования или с энталпийей, близкой к энталпии смешения компонентов, пересыщенные твердые растворы могут быть получены не только в ходе механохимического синтеза из порошков исходных элементов, но и при механохимической активации интерметаллидов, приводящей к разупорядочению равновесных интерметаллических фаз, синтезированных другими методами. Например, с использованием механохимической активации интерметаллиды  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ,<sup>167</sup>  $\text{V}_3\text{Ga}$ ,<sup>168</sup>  $\text{Nb}_3\text{Au}$ ,<sup>169–171</sup>  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,<sup>172, 173</sup>  $\text{Cr}_{53}\text{Fe}$ ,<sup>174</sup>  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  (см.<sup>176</sup>) были превращены в твердые растворы с ОЦК-структурой, а  $\text{NbAl}_2$  (см.<sup>172</sup>) и  $\text{TiAl}_3$  (см.<sup>175</sup>) — в твердые растворы с ГЦК-структурой. В результате разупорядочения равновесных интерме-

таллидов появляются твердые растворы и в системе Ni–Al.<sup>177</sup>

Пересыщенные твердые растворы олова в железе со значительным отклонением от состояния равновесия могут быть получены с применением механохимической активации как монофазного интерметаллида, так и смеси интерметаллических соединений.<sup>178–180</sup>

Таким образом, в системах с отрицательной энталпийей смешения компонентов механохимический метод позволяет получить пересыщенные твердые растворы. Для большинства систем степень пересыщения зависит от разности атомных радиусов исходных элементов, их структурного соответствия и от электронной концентрации.

#### IV. Механохимический синтез пересыщенных твердых растворов в системах с положительной энталпийей смешения компонентов

Среди систем с положительной энталпийей смешения наиболее изучена система Fe–Cu. Энталпия смешения, рассчитанная по методу Миедемы,<sup>127–129</sup> составляет 22 кДж·моль<sup>-1</sup> при содержании каждого компонента по 50 ат.%. Полагают, что одной из причин несмешиваемости этих металлов в твердом состоянии являются различия их структурных типов: медь имеет ГЦК-решетку, а  $\alpha$ -железо — ОЦК-решетку. Однако известно, что при повышении температуры структурный тип железа меняется:  $\alpha$ -Fe (ОЦК) →  $\beta$ -Fe (ОЦК) при 770°C →  $\gamma$ -Fe (ГЦК) при 920°C. Поэтому возможность растворения при высоких температурах увеличивается. Равновесная растворимость железа в меди достигает 3.8 мас. (4.2 ат.-%) при 1094°C, меди в  $\gamma$ -железе — ~8 мас. (~7.1 ат.-%).<sup>108, 125</sup> Неравновесные при комнатной температуре твердые растворы можно получить методом закалки из паровой или жидкой фазы. Например, методом закалки из расплава получены твердые растворы на основе железа (ОЦК-решетка) в концентрационной области до 15 мас. (13.5 ат.-%) Cu и на основе меди (ГЦК-решетка) в области до 20 мас. (22 ат.-%) Fe.<sup>181</sup> Пересыщенные твердые растворы в более широком диапазоне концентраций получены осаждением из паровой фазы в вакууме на подложку при комнатной температуре. Показано,<sup>182</sup> что при содержании меди до 50 мас. (47 ат.-%) раствор имеет ОЦК-структуру, при содержании меди более 70 мас. (68 ат.-%) — ГЦК-структуру. Растворы с содержанием меди 50–70 мас.% не были получены. Закалкой из паровой фазы также синтезированы пересыщенные твердые растворы в широком диапазоне концентраций: твердый раствор на основе железа существовал до 40 мас. (37 ат.-%) Cu, а на основе меди с ГЦК-структурой — более 60 мас. (57 ат.-%) Cu.<sup>183</sup>

Бенджамин<sup>184</sup> первым сообщил о результатах механического сплавления компонентов в системе Fe–Cu. Он получил в высокоэнергетической лабораторной мельнице гомогенные смеси 80 мас. (82 ат.-%) Fe–20 мас. (18 ат.-%) Cu и 50 мас. (24 ат.-%) Pb–50 мас. (76 ат.-%) Cu. Металлографические исследования образца системы Cu–Fe подтвердили его гомогенность, также было замечено изменение цвета от красного (цвет меди) до серого (цвет стали). Образование твердых растворов на наковальне Бриджмена было показано Неверовым с соавт.<sup>94, 185</sup> Концентрация меди в железе достигала 40 мас.%, а железа в меди — 10 мас.%. Гусев показал,<sup>186</sup> что в шаровой центробежно-планетарной мельнице могут быть получены твердые растворы на основе меди (ГЦК-решетка), имеющие состав вплоть до  $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{60}$ , и твердые растворы на основе железа (ОЦК-решетка) — вплоть до состава  $\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{70}$ . Калошкин с соавт.<sup>187, 188</sup> также в шаровой планетарной мельнице из порошков железа и меди получил пересыщенный твердый раствор  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 20–80$ ). Механохимическая реакция образования твердых растворов заканчивалась в течение 30 мин. Доказано образование ГЦК-

фазы твердого раствора при  $x = 40\text{--}80$  ат.% Cu, ОЦК-фазы твердого раствора при  $x = 20$  ат.% Cu и смеси этих фаз при  $x = 30$  ат.% Cu. Баро с соавт.<sup>189</sup> при изучении структурных изменений в ходе механического сплавления зафиксировал образование твердых растворов в системе  $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$  ( $x = 5, 10$  и  $20$ ). Уениши с соавт.<sup>190</sup> путем механического сплавления твердого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x$  получил и монофазные составы с ОЦК- (при  $x < 40$  ат.%) и ГЦК- (для  $x > 40$  ат.%) структурами. Явари с соавт.<sup>191</sup> подтвердил данные о расширении параметров решетки в тех же композициях. Эккерт с соавт.<sup>192, 193</sup> получил твердые растворы  $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$  в шаровой мельнице SPEX 8000. Было показано, что монофаза с ГЦК-структурой существует при  $x \leq 60$ , с ОЦК-структурой — при  $x \geq 80$ , а в области  $60 \leq x \leq 80$  существуют твердые растворы с ГЦК- и ОЦК-структурами. Процесс образования твердых растворов начинается при достижении нанометрового размера зерна.

Джанг с соавт.<sup>194, 195</sup> также наблюдал образование твердых растворов в системе Cu–Fe и обнаружил небольшое количество  $\gamma$ -Fe (ГЦК-структура) во всех образцах, подвергшихся механохимической обработке более 10 ч. О получении пересыщенных твердых растворов в системе Cu–Fe в шаровых мельницах SPEX 8000 сообщается и в более поздних работах (см., например,<sup>196–206</sup>). Различными методами доказано, что в областях с содержанием меди более 80 и менее 60 мас.% образуются монофазные пересыщенные твердые растворы, а в областях с содержанием меди от 50–60 до 80 мас.% — две существующие фазы.

Таким образом, механохимическим методом можно получить пересыщенные твердые растворы во всей концентрационной области существования бинарной системы с большой положительной теплотой смешения исходных компонентов (рис. 2).

Система Cu–Co также имеет положительную энталпию смешения, равную для эквиватомного состава  $\sim 20$  кДж·моль<sup>-1</sup>. По данным различных авторов концентрация кобальта в твердом растворе на основе меди ( $\beta$ -фаза) при 1100°C изменяется от 5.2 до 8 мас. (от 5.6 до 8.5 ат.-%), а концентрация меди в твердом растворе на основе кобальта при той же температуре — от 12 до 14 мас. (от 11.2 до 13.1 ат.-%). При температурах ниже 500°C взаимная растворимость одного элемента в другом не превышает 0.1%.<sup>108</sup> Низкую взаимную растворимость можно объяснить различиями структурных типов этих элементов, однако известно, что  $\alpha$ -Co (ГПУ-структура) при 350–470°C переходит в  $\beta$ -Co, который, как и медь, имеет ГЦК-структуру. При незначительной разности атомных радиусов этих элементов вполне возможна их высокая взаимная растворимость. Методом быстрой закалки удалось растворить до 20 мас.% Co в меди и менее 25 мас.% Cu в кобальте. Механохимическим методом получены твердые растворы с ГЦК-структурой во всей концентрационной области существования этой бинарной системы.<sup>197, 199, 207–213</sup> Некоторыми исследователями установлено, что при механохимической активации в шаровых мельницах происходят фазовые превращения кобальта.<sup>214–216</sup>

Система Cu–Cr также характеризуется положительной энталпией смешения ( $\sim 20$  кДж·моль<sup>-1</sup> для эквиватомного состава). В этой системе, как и в предыдущей, разность атомных радиусов исходных металлов незначительна, но их структурные типы сильно отличаются (ОЦК- и ГЦК-структуры соответственно). Растворимость хрома в меди составляет от 1.25 до 0.5 мас. (от 1.5 до 0.6 ат.-%) при 1050°C и менее 0.03 мас.% при 400°C. Растворимость меди в хроме равна 0.16 ат.% при 1300°C и 0.085 ат.% при 1150°C.<sup>141</sup> Хром имеет несколько кристаллических модификаций:  $\alpha$ -Cr (ОЦК-структура),  $\beta$ -Cr и  $\gamma$ -Cr. Механохимическим методом получены пересыщенные твердые растворы со значительным отклонением от состояния равновесия.<sup>217–220</sup>

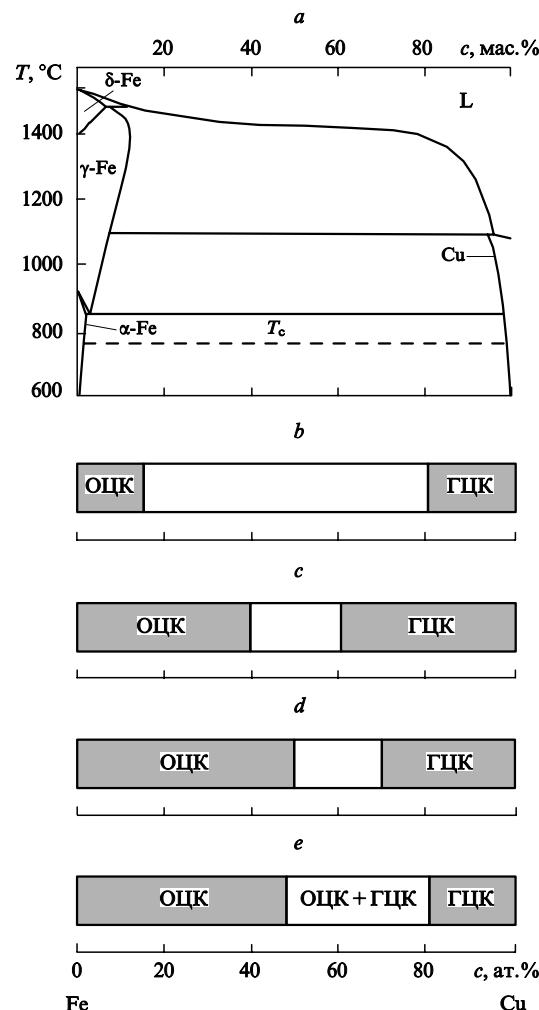


Рис. 2. Равновесная диаграмма состояния системы Fe–Cu (a) и области существования твердых растворов, синтезируемых методом закалки из расплава (b), закалки из паровой фазы (c), осаждения из паровой фазы (d), механохимическим методом (e).

В системе Cu–V атомные радиусы исходных металлов близки, а структурные типы различны (соответственно ГЦК- и ОЦК-структуры). Согласно равновесной диаграмме состояния, в системе образуются твердые растворы на основе меди ( $\alpha$ ) и на основе ванадия ( $\beta$ ). Максимальная растворимость ванадия в меди составляет 0.8 ат.% при 1120°C (при 20°C — 0.1 ат.%); максимальная растворимость меди в ванадии — 8 ат.% при 1530°C.<sup>141</sup> Обнаружена широкая область, в которой компоненты в жидком состоянии не смешиваются (интервал от 4.0 до 84.6 ат.% V). С помощью механохимической активации удалось получить твердые растворы как с ОЦК-, так и с ГЦК-структурой.<sup>218, 221</sup> Показано,<sup>221</sup> что для образования твердых растворов необходимо, чтобы размер частиц компонентов не превышал 30 нм.

В системе Cu–Ag оба компонента имеют ГЦК-решетку, разность атомных радиусов составляет  $\sim 11\%$ , температуры плавления близки, однако в соответствии с диаграммой состояния этой системы растворимость компонентов в твердом состоянии при температуре плавления эвтектики ( $\sim 780^\circ\text{C}$ ) ограничена. Растворимость серебра в меди при температуре эвтектики равна 8.0 мас. (4.9 ат.-%), а растворимость меди в серебре — 8.8 мас. (14.1 ат.-%). При закалке со скоростью охлаждения  $10^7$  град·с<sup>-1</sup> получен непрерывный ряд твердых растворов. При охлаждении с меньшими скоростями зафиксировать непрерывный ряд твердых растворов не удалось. Механохимическим методом в зависимости от

условий могут быть синтезированы твердые растворы с различным содержанием второго элемента во всей концентрационной области этой системы.<sup>42, 186, 222–225</sup>

В системе Pb–Al оба элемента также имеют ГЦК-структуру, разность их атомных радиусов составляет ~18%, оба металла достаточно легкоплавкие, однако имеют положительную энталпию смешения; они не образуют интерметаллидов, взаимная растворимость отсутствует. Механохимическим методом в этой системе получены пересыщенные твердые растворы.<sup>226</sup>

Для системы Fe–Ag характерна очень большая положительная энталпия смешения, исходные элементы имеют различные структурные типы (соответственно ОЦК и ГЦК), взаимная растворимость компонентов ограничена даже в жидким состоянии. Растворимость серебра в твердом железе не превышает 0.01%, а растворимость железа в твердом серебре — 0.0006%.<sup>125</sup> Механохимическим методом трудно синтезировать твердые растворы,<sup>227–230</sup> получены только очень тонкие дисперсии железа в матрице серебра со средним радиусом частиц железа в несколько нанометров.<sup>230</sup>

В системах с положительными энталпиями смешения низкая взаимная растворимость одного элемента в другом может быть связана с большой разностью атомных радиусов исходных элементов. Например, в системе Cu–Bi эта разность равна ~30%, и растворимость висмута в меди в твердом состоянии составляет всего 0.003 ат.% при 800°C, растворимость меди в висмуте совсем незначительна.<sup>231</sup> В работе<sup>232</sup> сообщается об образовании в этой системе метастабильного интерметаллида состава Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>. Механохимическим методом получены пересыщенные твердые растворы висмута в меди с концентрацией висмута до 4 ат.%, средний размер зерна составил ~10 нм.<sup>233</sup>

В системе Fe–In энталпия смешения также положительна, разность атомных радиусов равна ~23%. Взаимная растворимость в равновесном состоянии полностью отсутствует. Механохимическим методом получены твердые растворы индия в железе, в которых концентрация индия не очень велика.<sup>234</sup>

При механохимическом синтезе твердых растворов в системах с положительной энталпиией смешения и большой разностью атомных радиусов максимальная растворимость одного элемента в другом не очень велика по сравнению с аналогичной растворимостью в системах, где разность радиусов исходных элементов меньше, а структуры элементов в результате фазовых переходов при механохимической активации могут стать близкими.

Наибольший практический интерес представляет использование механохимического синтеза для получения интерметаллидов и твердых растворов в несмешиваемых системах с большой разностью температур плавления исходных веществ, особенно в системах, где температура плавления одного компонента выше температуры кипения другого. Например, в системе Mg–Ti, характеризующейся положительной энталпиией смешения (12 кДж·моль<sup>-1</sup>), разностью атомных радиусов ~9% и одним и тем же структурным типом компонентов, температура плавления титана на ~500°C превышает температуру кипения магния, поэтому традиционными способами получить твердые растворы сложно (их синтез возможен разве что осаждением из паровой фазы). Механохимическим методом удалось синтезировать твердые растворы титана в магнии с концентрацией до 20 мас.% Ti.<sup>235</sup> Моритака с соавт.<sup>236</sup> исследовал систему Ti–xMg ( $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 95$  ат.%). Механическое сплавление проведено в шаровой мельнице фирмы Frich (тип Р-7). Пересыщенные твердые растворы были зафиксированы при содержании магния ≥60 ат.%. В области от 70 до 80 ат.% Mg отмечено сосуществование твердых растворов и на основе титана, и на основе магния. Размеры кристаллитов и неравномерность искажений решеток твер-

дых растворов на основе магния были больше, чем в нанокристаллических твердых растворах на основе титана.

В системе Cu–W положительная энталпия смешения очень большая (35 кДж·моль<sup>-1</sup>), разность атомных радиусов составляет ~8%, структурные типы исходных металлов различны (соответственно ГЦК и ОЦК), а температура кипения меди ниже температуры плавления вольфрама. Механохимическим методом в этой системе синтезированы твердые растворы.<sup>237, 238</sup> Авторами работы<sup>239</sup> проведено механическое сплавление в системах Cu–5 мас. (1.9 ат.) W% и Cu–15 мас. (5.2 ат.)% W и показано, что существует неравновесная растворимость как меди в вольфраме, так и вольфрама в меди.

Таким образом, используя механохимический синтез в несмешиваемых в равновесном состоянии системах можно получать как метастабильные интерметаллические соединения, так и неравновесные твердые растворы. Наиболее значительное расширение концентрационных областей существования пересыщенных твердых растворов, полученных этим методом, по сравнению с областями существования аналогичных растворов, полученных методом закалки, достигается в системах, атомные радиусы исходных компонентов которых близки, а их структурные типы в результате фазовых переходов становятся схожими. Гораздо меньшая растворимость достигается, если несмешиваемость в равновесном состоянии «диктуется» разностью атомных радиусов исходных компонентов. В этом случае закалкой практически никогда не удается получить пересыщенный твердый раствор, а при использовании механохимического метода достигается некоторая растворимость, но она значительно меньше, чем в системах, где разность атомных радиусов невелика.

## V. Квазикристаллы и аморфные сплавы

Фолльштаедт и Кнапп<sup>240</sup> впервые использовали твердофазную диффузию для синтеза икосаэдрических фаз в системах Al–Ru и Al–Mn. Рутений имеет значительно более высокую, чем алюминий, температуру плавления, и сплав этих элементов трудно получить методом закалки. Поэтому актуален поиск новых методов синтеза таких сплавов. Образование икосаэдрической фазы в экспериментах по гетерофазной диффузии означает, что зародыши этой фазы формируются и растут легче, чем кристаллическая фаза соответствующего состава с более низкой свободной энергией в твердом состоянии. Это может быть обусловлено тем, что фрагменты с икосаэдрическим близким порядком в кристаллической структуре упакованы более упорядоченно. Учитывая результаты экспериментального изучения гетеродиффузии и полагая, что механизм образования аморфных сплавов и пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении также связан с процессом гетеродиффузии, Фолльштаедт и Кнапп предположили, что и икосаэдрическая фаза может быть получена методом механического сплавления. Независимо от них Иванов с соавт.<sup>241</sup> впервые синтезировал механохимическим методом икосаэдрические фазы Mg<sub>32</sub>(Zn, Al)<sub>49</sub> и Mg<sub>32</sub>(Cu, Al) из элементов, а также осуществил структурное превращение соответствующих кубических фаз Франка–Каспера в икосаэдрические путем механохимической активации. Синтез икосаэдрической фазы Mg<sub>32</sub>(Zn, Al)<sub>49</sub> из элементов включает промежуточную стадию, на которой возникает аморфная фаза, и на этом этапе, очевидно, образуются кластеры, обладающие близким икосаэдрическим порядком. Затем происходит формирование икосаэдрической фазы, которая оказалась довольно устойчивой и не изменялась в процессе дальнейшей обработки в шаровой мельнице. Авторами показано, что при механическом сплавлении порошков металлов синтез икосаэдрической фазы сопровождается образованием промежуточного аморфного состояния, и при механохимической обра-

ботке кубической фазы ряд рентгеновских рефлексов, относящихся к этой фазе, постепенно уширяется и исчезает, а остальные рефлексы сдвигаются в положение, отвечающее икосаэдрической фазе. Дифракционные рефлексы конечного продукта уширены по сравнению с аналогичными рефлексами закаленных образцов. При нагревании метастабильная икосаэдрическая фаза переходит в кубическую. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии этот переход сопровождается тремя экзотермическими эффектами. Первый из этих эффектов, вероятнее всего, соответствует отжигу дефектов в икосаэдрической фазе. Это подтверждается сужением дифракционных рефлексов, соответствующих данной фазе, после отжига образца при температуре первого экзотермического пика.

Эккерт с соавт.<sup>242</sup> синтезировал квазикристаллы Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Mn<sub>15</sub> из элементов путем механической активации в шаровой планетарной мельнице в течение 90 ч. Эта фаза также оказалась устойчивой к механохимической обработке: дифракционная картина практически не изменялась за 160 ч помола. В отличие от авторов предыдущей работы, Эккерт не наблюдал образования промежуточной аморфной фазы и предположил, что образование икосаэдрической фазы проходит по механизму гетеродиффузии за счет тепла, выделяющегося при диссипации кинетической энергии соударяющихся шаров. В более поздних работах (см., например, статью<sup>243</sup>) механохимическим методом была синтезирована икосаэдрическая фаза Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub> из смеси порошков металлов. В сплавах алюминия и молибдена после их механического измельчения наблюдалась локальная икосаэдрическая симметрия.<sup>244</sup>

Повышенный интерес к получению аморфных сплавов в твердофазных процессах начался, как известно, после публикации работы Шварца и Джонсона,<sup>245</sup> в которой было показано, что аморфные сплавы могут образовываться за счет гетеродиффузии в слоистом композите. Затем Шультц<sup>246</sup> получил объемный аморфный никель-циркониевый сплав, отжигая многократно прокатанный слоистый образец. Все это дало основание считать процесс получения аморфных сплавов методом механического сплавления твердофазным. За последнее десятилетие механическим сплавлением порошков элементов было синтезировано множество аморфных сплавов как в бинарных, так и в многокомпонентных металлических системах, в том числе в системах с большими разностями температур плавления и плотностей исходных компонентов. Например, было показано, что в системе Ni–Mg механохимическим методом могут быть получены аморфные сплавы (этот процесс сильно зависит от состава шихты). Кроме того, в композициях, богатых магнием, формированию аморфного сплава предшествует образование интерметаллического соединения Mg<sub>2</sub>Ni, в композициях же с высоким содержанием никеля аморфный сплав образуется сразу из порошков металлов, несмотря на то, что в этой концентрационной области, согласно равновесной диаграмме состояния, существует интерметаллид Ni<sub>2</sub>Mg.<sup>247</sup>

Наноразмерные аморфные сплавы получены также в системе Cu–Zr.<sup>248</sup> Синтезированы аморфные сплавы Al<sub>x</sub>–Zr<sub>100–x</sub>,<sup>249</sup> Fe<sub>50</sub>–Ta<sub>50</sub>,<sup>250</sup> Ni<sub>x</sub>Ta<sub>100–x</sub>,<sup>251</sup> Cu–Ti,<sup>252</sup> Fe<sub>75</sub>Zr<sub>25</sub>,<sup>253</sup> Fe<sub>66,6</sub>Zr<sub>33,3</sub>.<sup>254</sup> В системе Ti–Fe появлениею аморфных сплавов предшествовало образование пересыщенных твердых растворов  $\beta$ -Ti(Fe) и  $\alpha$ -Fe(Ti), а также интерметаллидов FeTi и Fe<sub>2</sub>Ti.<sup>255</sup> Аморфные фазы получены в системах Fe–6 мас. (11.3 ат.)% Si (см.<sup>256</sup>) и Se–As.<sup>257</sup> В системе Fe–Cr получены аморфные сплавы, содержащие только 28 мас. (26.5 ат.)% и 45 мас. (43 ат.)% Fe.<sup>258</sup> Много внимания исследователи уделяют многокомпонентным системам, в которых присутствуют бор, фосфор, кремний, углерод и другие элементы, например Ni<sub>50</sub>Pd<sub>40</sub>Si<sub>10</sub>,<sup>259</sup> YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C.<sup>260</sup> В последней системе образование нанокристаллической или аморфной фаз в большой степени определяется параметрами активации (аморфная фаза возникает только при очень дли-

тельной активации). Аморфные фазы состава Cu<sub>86–x</sub>Sn<sub>x</sub>P<sub>14</sub> ( $x = 2–15$ ) можно получить из порошков исходных элементов, причем время синтеза аморфной фазы зависит от содержания олова в смеси: при  $x = 4, 5, 8$  и 10 длительность активации соответственно составляет 28, 20, 12 и 32 ч.<sup>261</sup> Сплав Fe<sub>39</sub>Ni<sub>39</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>12</sub> может быть получен как в аморфном, так и в нанокристаллическом состоянии.<sup>262</sup> Из порошков исходных элементов синтезирован аморфный сплав состава (Zr<sub>0.65</sub>Al<sub>0.075</sub>Cu<sub>0.175</sub>Ni<sub>0.1</sub>)<sub>100–x</sub>Fe<sub>x</sub> ( $x \leq 20$ ).<sup>263</sup>

Об аморфизации интерметаллических соединений механохимическим методом впервые сообщил Ермаков с соавт.<sup>264–267</sup> Механическим измельчением он осуществил структурный переход интерметаллических соединений X–M, где X = Y, Gd, Tb, а M = Fe, Co, из кристаллического в аморфное состояние в широких концентрационных пределах. В конце 1980-х годов многие исследователи начали изучать этот процесс.<sup>268</sup> Была рассмотрена аморфизация интерметаллидов в системах Sn–Nb и Ge–Nb,<sup>39,269</sup> Cr–Ti, Cu–Ti, Fe–Ti, Mn–Ti, Co–Ti, Ni–Ti, Cu–Cr, Ni–Zr, Mn–Si,<sup>270</sup> Ni–Al.<sup>271,272</sup> Кох<sup>13</sup> впервые выделил процесс аморфизации интерметаллидов, назвав его не «механическим сплавлением» из исходных элементов, а «механическим помолом». В последнее десятилетие этот процесс исследуется очень широко. Аморфизация фаз Лавеса Fe<sub>2</sub>Sc и Fe<sub>2</sub>Y рассмотрена авторами статей<sup>273,274</sup>. Показано, что интенсивное механическое измельчение интерметаллида Fe<sub>2</sub>Sc ведет сначала к частичному химическому разупорядочению, а только затем к аморфизации, в то время как Fe<sub>2</sub>Y аморфизуется без предварительного разупорядочения. Работы<sup>275–277</sup> посвящены результатам изучения аморфизации интерметаллидов Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> и NiZr<sub>2</sub>. Скаков с соавт.<sup>278</sup> изучал процесс аморфизации в системе Ni–Nb. Путем механического измельчения была получена аморфная фаза состава Fe<sub>78</sub>P<sub>22</sub>.<sup>279</sup> Авторам исследования<sup>280</sup> удалось перевести пересыщенные твердые растворы на основе титана в аморфные фазы.

Процесс аморфизации при механическом измельчении для ряда систем носит циклический характер. Например, изучая структурную эволюцию элементных порошков при механическом измельчении смесей Co<sub>75</sub>Ti<sub>25</sub> и Co<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>, авторы работ<sup>281–283</sup> показали, что образование аморфных сплавов этих составов происходит за достаточно короткое время, но при дальнейшем механическом воздействии они превращаются в Co<sub>3</sub>Ti и CoTi (оба соединения имеют ОЦК-структуру). Эти интерметаллиды были термически стабильными и не превращались в другие фазы при нагревании до 1300 К, но при дальнейшем помоле снова давали аморфные составы Co<sub>75</sub>Ti<sub>25</sub> и Co<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>. Авторы работы<sup>284</sup> наблюдали переход аморфной фазы в нанокристаллическую в системе Fe<sub>77,5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>9,5</sub>B<sub>9</sub> и определили энергию активации нанокристаллического превращения.

Аморфные структуры можно также получить механохимическим методом, измельчая совместно интерметаллиды и порошки металлов. Так, аморфная фаза в системе Cu–Cd была получена измельчением равновесной  $\delta$ -фазы с порошком меди.<sup>285</sup> Отметим, что ни при механическом сплавлении порошков меди и кадмия, ни путем измельчения одной  $\delta$ -фазы аморфную структуру в этой системе получить не удалось.

Аморфные фазы в системах Mg–Ni и Mg–Ni–V были синтезированы при механическом измельчении сплава Mg<sub>2</sub>Ni соответственно с порошками никеля и ванадия.<sup>286</sup> Аморфная фаза получается при механическом помоле интерметаллида EuFe<sub>2</sub>, а также при его измельчении с порошками европия и железа.<sup>287</sup> Таким образом синтезировали и более сложные аморфные фазы. Аморфные составы Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>M<sub>0,1</sub> (где M = Ni, Ca, La, Y, Al, Si, Cu, Mn) могут быть получены механохимическим измельчением бинарной смеси интерметаллида Mg<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>M<sub>0,1</sub> и порошка никеля.<sup>288</sup>

Опубликовано достаточно много работ (см., например,<sup>289–295</sup>), в которых рассчитаны или экспериментально

найдены области существования аморфных сплавов, синтезированных механохимическим методом.

## VI. Фазовые и структурные превращения в ходе механохимического синтеза интерметаллических соединений

Механическое сплавление порошков металлов в аттриторах Бенджамин рассматривал как многократно повторяющийся процесс холодной сварки под давлением и дробление.<sup>184, 296, 297</sup> По его мнению, при первичном соударении шаров с частицей металла она расплощивается, т.е. увеличивается отношение площади поверхности частицы к ее объему, при этом, естественно, разрываются поверхностные пленки адсорбированных загрязнений. Расплощенные частицы металла контактируют между собой свежеобразованными поверхностями, и в результате образуется слоистый композит порошковых частиц (рис. 3). При продолжении процессов сварки и дробления слои в таком композите уточняются. Образование слоистых композитов установлено во многих системах.<sup>13, 230, 247, 298, 299</sup> Существует пять типичных стадий эволюции смеси порошков двух пластичных металлов (рис. 4).

Образование слоистых композитов из смесей порошков металлов сопровождается их интенсивным диспергированием. Об этом свидетельствуют результаты работ, посвященных деформированию металлов. При деформировании чистых металлов даже без использования активаторов и мельниц, первоначально возникает так называемая элементарная структура полос скольжения.<sup>300</sup> Она состоит из тонких линий скольжения, равномерно покрывающих поверхность кристалла. По мере развития пластической деформации появляются пачки полос скольжения, и деформация менее равномерно распределяется по объему кристалла. Более глубокое исследование показало, что уже на начальной стадии деформации кристалл разбивается на блоки, слабо разориентированные друг относительно друга. При электронно-микроскопическом исследовании тонкой фольги на этой стадии наблюдалось появление сеток дислокаций. Дальнейшее развитие пластической деформации приводило к огрублению дислокационной сетки. Появлялась неправильная ячеистая структура, причем плотность дислокаций на границе ячеек была существенно выше их средней плотности по объему. В этот период наблюдается рост разориентированных блоков.<sup>300</sup> Механизм образования ячеистой структуры во многом еще неясен, однако предполагают, что процессы полигонизации, связанные с переползанием и пере-

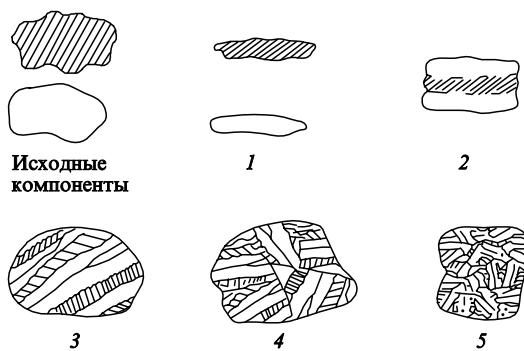


Рис. 4. Типичные стадии эволюции пластичных порошков в процессе механохимической активации.<sup>84</sup>

- 1 — пластическая деформация исходных частиц (расплощивание),
- 2 — образование новых контактов между исходными элементами,
- 3 — накопление дислокаций и дробление слоев на блоки, 4, 5 — последующие стадии перемешивания и диффузии с образованием продукта.

группировкой дислокаций, играют в этом механизме важную роль. Переползание дислокаций возможно только под действием очень больших напряжений или за счет диффузионного притока точечных дефектов,<sup>301</sup> поэтому формирование ячеистой структуры оценивают с учетом этих факторов. При достаточно высоких температурах (близких к температуре рекристаллизации) образование ячеистой структуры облегчается высокой скоростью миграции вакансий. В пластически деформируемом металле концентрация вакансий также велика, во всяком случае, как полагают, она того же порядка, что и равновесная концентрация точечных дефектов при температурах, близких к температуре плавления. Согласно Ван Бюрену,<sup>302</sup> после низкотемпературной деформации, при которой изменение линейных размеров образца составляет всего 10%, концентрация точечных дефектов достигает  $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Возможно, высокая концентрация точечных дефектов при низкотемпературной деформации является причиной формирования ячеистой структуры. Кроме этого, деформация при низких температурах способствует уменьшению размеров ячеек.<sup>303</sup> Высокоскоростное деформирование также влияет на размеры ячеек: оно вызывает появление исключительно мелких ячеек.<sup>303, 304</sup> Формирование ячеистой структуры с разориентацией соседних ячеек при больших степенях деформации наблюдается для хрома,<sup>303</sup> железа,<sup>305</sup> меди,<sup>306</sup> tantalа,<sup>307</sup> молибдена и его сплавов,<sup>308-312</sup> а также для ряда других металлов и сплавов.<sup>313-316</sup>

Таким образом, в ходе пластической деформации в кристалле происходит переориентация областей кристаллической решетки. Этот эффект установлен как для металлов, так и для сплавов в широком диапазоне температур, нагрузок и скоростей деформации. Величины углов разориентации между фрагментами зависят от степени деформации, они достигают десятков градусов; границы представляют собой или малоугловые стенки и сетки, или границы зерен деформационного происхождения.

Пластическая деформация, происходящая при совместном действии на смесь металлов высокого давления и сдвига, приводит к уменьшению размеров областей когерентного рассеяния по сравнению с аналогичными областями индивидуальных веществ, обработанных таким же образом.<sup>317-321</sup> Позитронное исследование структурных дефектов в металлах, подвергнутых воздействию высокого давления и сдвиговых деформаций, показало, что в этих образцах появляются вакансационные кластеры, размер которых достигает 0.5 нм. Кроме того, образец интенсивно насыщается дислокациями по мере увеличения степени деформации.<sup>319</sup>

Таким образом, пластическая деформация приводит к формированию неравновесных точечных дефектов и их клас-

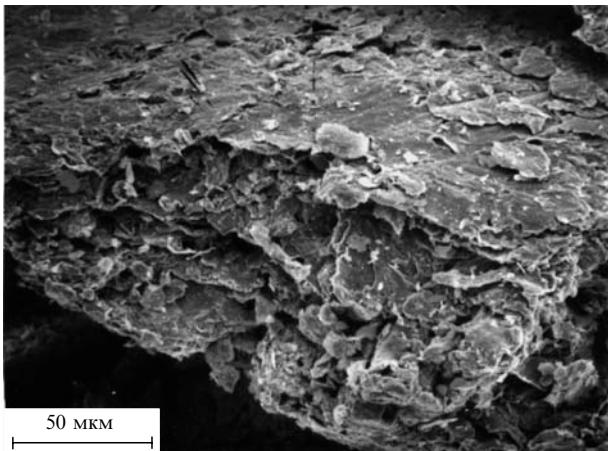


Рис. 3. Микрофотография поперечного среза плоского слоистого композита (система Ni—14 ат.% Al, механохимическая активация в течение 30 с).<sup>80</sup>

теров и к высокой плотности дислокаций; по мере увеличения степени деформации образуется ячеистая структура и происходит последующая фрагментация. При пластической деформации гетерогенных смесей блоки уменьшаются и происходит взаимодействие на границах разнородных блоков.

Более интенсивно процессы измельчения и образования слоистых композитов идут в шаровых планетарных мельницах, поскольку именно в них реализуется высокоскоростное деформирование при ударе со сдвигом. Динамика измельчения, микроструктура и размер образующихся частиц зависят как от условий механической обработки, так и от свойств самих металлов. Это показано на примерах меди, никеля, железа и герmania.<sup>320–326</sup>

Процесс, ведущий к уменьшению размера зерна в шаровых мельницах, включает три стадии.<sup>326</sup>

1. Первоначально деформация локализуется в полосах скольжения, состоящих из ряда дислокаций с высокой плотностью.

2. При некотором уровне деформации эти дислокации аннигилируют и рекомбинируют в малоугловые межзеренные границы, разделяющие индивидуальные зерна. Размер зерен, полученных таким образом, составляет 20–30 нм.

3. Ориентация отдельных кристаллических зерен по отношению к ближайшим соседним зернам становится полностью случайной.

Эти стадии типичны для деформационных процессов, в которых участвуют металлы с ОЦК-решеткой и интерметаллические соединения при высоких скоростях деформации.

Эккерт с соавт.<sup>327</sup> нашел, что минимальный размер зерна нанокристаллических металлов (обычно 6–22 нм) достигается, если конкурируют два процесса: сильная пластическая деформация, обусловленная механической обработкой в шаровой мельнице, и релаксация материала. Более того, найдено, что минимальный размер зерна металлов с ГЦК-решеткой находится в обратно пропорциональной зависимости и от температуры плавления.<sup>328, 329</sup> Фехт с соавт.<sup>328</sup> показал, что средний размер зерна металлов с ОЦК-решеткой уменьшается до 9 нм, а с ГПУ-решеткой — до 13 нм.

Начальной стадией механосинтеза в металлических системах является образование слоистых композитных структур, сопровождающееся одновременным диспергированием исходных компонентов до нанометрового размера зерен. Образование таких слоистых композитов приводит к увеличению площади контакта между исходными компонентами. Известно, что протекание гетерогенных твердофазных реакций возможно только на участках тесного соприкосновения реагирующих фаз; на этих участках образуется слой продукта, и дальнейшее протекание реакции зависит от механизма диффузии реагирующих веществ через этот слой. Основным способом переноса твердофазных веществ является диффузия, скорость которой зависит от подвижности дефектов кристаллической решетки (особенно велика их подвижность на поверхности кристаллов, даже при низких температурах).<sup>330</sup>

Павлюхин с соавт.<sup>90</sup> исследуя образование твердых растворов в системе Fe–Cr, показал возможность ускоренной диффузии в бинарных металлических смесях при их механической активации в центробежных планетарных мельницах. Используя метод мессбауэровской спектроскопии, авторы оценили коэффициент диффузии ( $D$ ) между сферическими частицами радиусом  $R$  в условиях активации. Полученное значение  $D \approx 10^{-5}–10^{-7}$  см $^2$ ·с $^{-1}$  на 7 порядков превышает коэффициент диффузии хрома в железе при 1600 К ( $10^{-12}–10^{-14}$  см $^2$ ·с $^{-1}$ ). Изменение микроструктуры сплава, обычно наблюдаемое на начальном этапе механического сплавления, не учитывалось при расчетах, но поскольку толщина слоев в процессе механического сплавления меняется весьма существенно, то и диффузионный путь не определяется только радиусом исходных частиц.

При пластической деформации металлов возможно существенное ускорение диффузии вследствие разложения и генерации дислокаций,<sup>331</sup> вдоль которых скорость диффузии в металлах на несколько порядков больше.<sup>332–339</sup> Кроме того, показано,<sup>340–345</sup> что существует линейная зависимость между коэффициентом диффузии и скоростью деформирования. Таким образом, при быстрой пластической деформации твердофазное растворение элементов может существенно ускориться. Если при этом образуются тонкие слоистые композиты, то массоперенос может облегчаться, с одной стороны, за счет коротких диффузионных расстояний, а с другой, — за счет ускорения диффузии при быстром пластическом деформировании.

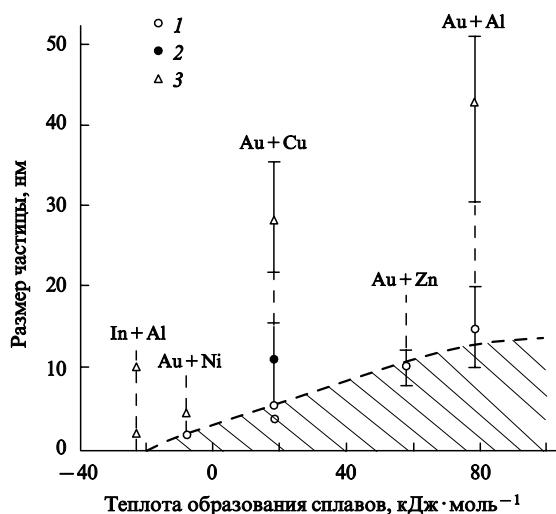
Клеменс<sup>346</sup> провел аналогию между механохимическим синтезом и твердофазными превращениями в слоистых плечевых системах. Он считает, что роль механической активации сводится к образованию композита из дисперсных частиц исходных компонентов и к облегчению диффузионного перемешивания в результате генерации неравновесных дефектов.

Фазообразование с учетом твердофазной диффузии рассматривал Хеллстрем.<sup>347</sup> Он проводил механическое смешение чистых порошков железа и хрома в шаровой мельнице в среде аргона. По мнению исследователя, при механическом воздействии образуется слоистая микроструктура из двух элементов, слои в процессе механической обработки уточняются. Поскольку эта система обладает значительной химической движущей силой, которая способствует диффузии между слоями, процесс осуществляется по механизму твердофазной диффузионной реакции. Аналогичного взгляда придерживается Шульц.<sup>348</sup> Он показал, что в системах Ni–Zr и Fe–Zr в результате механической обработки кристаллических исходных порошков в мельнице на начальной стадии образуются частицы с характерной слоистой структурой. Дальнейшая механическая обработка приводит к образованию композитов из ультратонких слоев, в которых и осуществляется твердофазная диффузия. По мнению Сэмвера,<sup>349, 350</sup> в ходе твердофазного диффузионного процесса образуются аморфные сплавы, этот процесс протекает при низкой температуре благодаря быстрой диффузии одного компонента в другой. Частицы компонентов в результате механического воздействия приобретают форму «многослойных сэндвичей», а движущей силой процесса является отрицательная теплота смешения. Кох с соавт.<sup>271</sup> также считает, что механохимические реакции идут с образованием ультрадисперсных композитных частиц и в этих частицах происходит твердофазная диффузия, движущей силой которой является отрицательная энталпия смешения.

Большинство авторов объясняют быстрый массоперенос в механохимических реакциях с отрицательной энталпийей смешения большой площадью контактной поверхности и высокой скоростью твердофазной диффузии при высоких скоростях пластической деформации металлов.

В последние годы опубликовано много результатов экспериментальных исследований явления спонтанной диффузии, которое возникает при достижении частицами исходных компонентов (находящихся в тесном контакте друг с другом) наноразмеров.

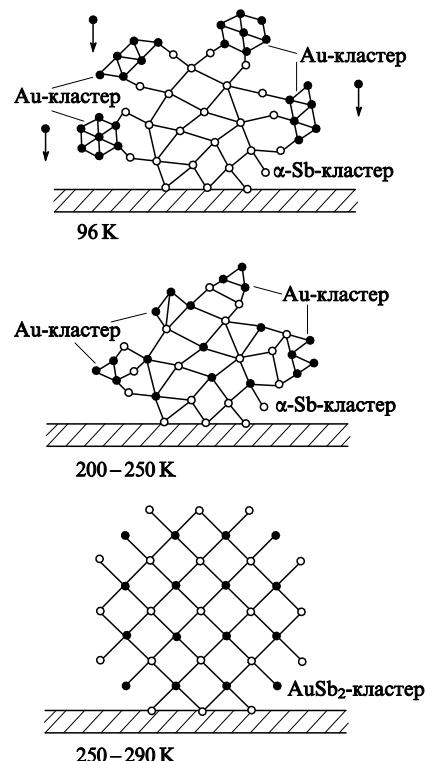
Во многих системах неравновесная твердофазная растворимость одного элемента в другом легко осуществляется именно при достижении нанометрового размера зерен. Установлено, что для высокодисперсных частиц размером в несколько нанометров характерны чрезвычайно высокие скорости диффузии.<sup>351–353</sup> Обнаружено мгновенное растворение меди в нанометровых частицах золота при комнатной температуре и ниже,<sup>354</sup> при быстром спонтанном сплавлении получены интерметаллиды AuSb<sub>2</sub>, InSb, AlSb.<sup>355–357</sup> Показано, что для каждой пары элементов существует свой критический размер зерна (частиц), с которого начинается спонтанное сплавление при комнатной температуре. Крити-



**Рис. 5.** Зависимость критических размеров исходных частиц от теплоты образования сплавов в различных системах при 300 К.<sup>360</sup>  
1 — полное спонтанное сплавление при 300 К, 2 — частичное спонтанное сплавление, 3 — сплавления не происходит.

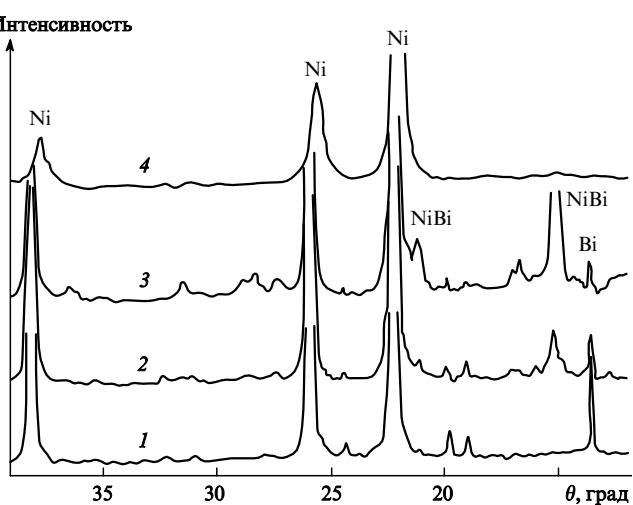
ческий размер исходных частиц возрастает по мере увеличения теплоты сплавообразования. В системах Au—Cu,<sup>358</sup> Au—Zn,<sup>353</sup> Au—Al<sup>359</sup> энталпия смешения отрицательна, и спонтанное сплавление происходит при достаточно большом критическом размере частиц. В системе Au—Ni энталпия положительна, и спонтанное сплавление при комнатной температуре протекает только при очень небольшом размере зерна. В системе In—Al энталпия смешения значительно больше нуля, поэтому спонтанного сплавления достичь не удается (рис. 5). Фазовые диаграммы состояния систем с нанометровыми размерами частиц значительно отличаются от стандартных, твердофазная растворимость одного элемента в другом существенно увеличивается и достигает десятков процентов, даже если элементы практически не образуют твердых растворов.<sup>361</sup> Предполагается, что вnano-размерных частицах решеточные искажения, которые могут быть вызваны растворенным атомом, релаксируют значительно легче, чем в более объемных частицах, поскольку решетка становится более подвижной (рис. 6).<sup>362,363</sup>

Таким образом, в металлических системах с отрицательной энталпиеей смешения в образовавшихся на первой стадии слоистых композитных структурах с нанометровыми размерами зерен массоперенос вещества происходит за счет спонтанной диффузии. Такая диффузия возможна при комнатной температуре, поскольку критический размер зерна, с которого она начинается, зависит от энталпии смешения: чем больше (отрицательная) энталпия смешения, тем больше может быть размер зерна. В системах, где существуют интерметаллиды с высокими теплотами образования (или, по крайней мере, где теплоты образования интерметаллических соединений значительно выше теплот смешения твердых растворов), эти интерметаллические соединения образуются в первую очередь. Исследование механохимического синтеза твердых растворов показало, что в слоистых композитах, действительно, прежде всего образуются интерметаллиды. На второй стадии механохимического синтеза в системах: Ni—Ge, Ni—Al, Ni—Si, Ni—Bi, Ni—Sn, Ni—In, Ni—Ga, Cu—Sn, Cu—In, Cu—Ga, Fe—Sn<sup>111,113,115–119,121–124,126,132,364</sup> появляются интерметаллиды с высокими теплотами образования и с высоким содержанием легирующего элемента. На рис. 7 представлены рентгенографические данные, относящиеся к фазообразованию при механохимическом синтезе твердых растворов висмута в никеле. В этой системе существуют два интер-



**Рис. 6.** Схема спонтанного сплавления частиц золота и сурьмы.

металлических соединения: NiBi (78.8 мас.% Bi) и NiBi<sub>3</sub> (91.44 мас.% Bi).<sup>108</sup> Энталпия образования этих соединений, рассчитанная по методу Миедемы<sup>127–129</sup> составляет примерно  $-4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для NiBi и примерно  $-2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для NiBi<sub>3</sub>. При механохимическом синтезе твердых растворов в данной системе после формирования слоистых композитов образуется интерметаллид NiBi (см. рис. 7). Характерно, что в равновесных условиях формирование указанной фазы возможно только при содержании висмута 78 мас.%, а в подвергнутой механической активации смеси его содержится только 10 мас.%. С увеличением времени активации растет интенсивность отражений фазы NiBi (см. рис. 7, кривые 2, 3), при этом параметр решетки никеля



**Рис. 7.** Дифрактограммы продуктов механического сплавления никеля с 10 мас.% висмута. Время активации, мин: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 10, 4 — 90.<sup>126</sup>

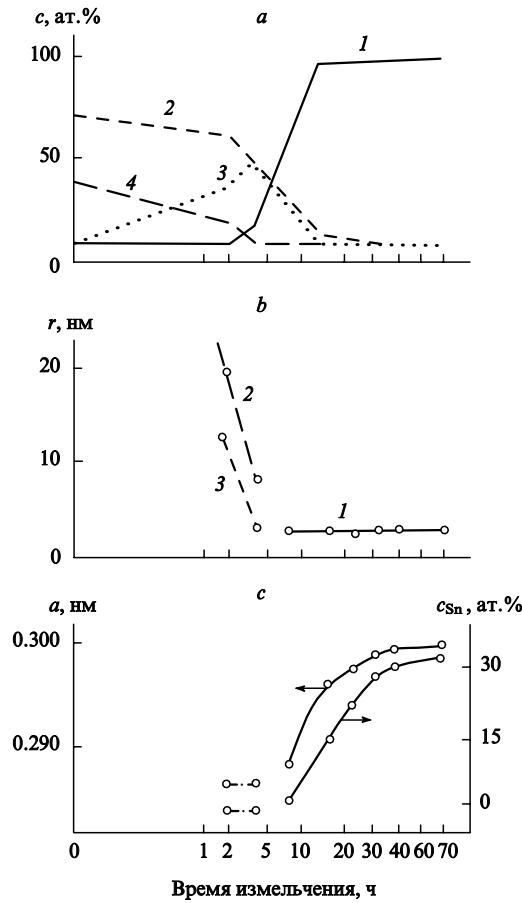


Рис. 8. Зависимость фазового состава (а), среднего размера кристаллитов (б), параметра решетки образующейся ОЦК-фазы и концентрации в ней олова (в) от времени измельчения в мельнице «Pulverizette-5».<sup>123</sup>

1 —  $\alpha$ -Fe(Sn), 2 —  $\alpha$ -Fe, 3 — FeSn<sub>2</sub>, 4 —  $\beta$ -Sn.

остается без изменений. Рост фазы NiBi идет вплоть до полного расходования висмута, и только дальнейшая активация образовавшегося интерметаллида с непрореагировавшим никелем ведет к снижению интенсивности отражений интерметаллида NiBi, уширению дифракционных пиков никеля и их сдвигу в малоугловую область (см. рис. 7, кривая 4), что свидетельствует об образовании твердого раствора. Такие же дифракционные изменения наблюдаются и в других системах. На примере системы Fe–Sn (рис. 8) можно проследить динамику изменения фазового состава смеси: количество интерметаллического соединения FeSn<sub>2</sub> увеличивается, а затем происходит его уменьшение при механохимическом растворении FeSn<sub>2</sub> в железе с образованием твердого  $\alpha$ -раствора олова в железе. Размер зерна  $\alpha$ -Fe при механохимической активации уменьшается до 10–20 нм, образующийся интерметаллид FeSn<sub>2</sub> также имеет нанометровые размеры (рис. 8, б). Важно отметить, что интенсивное образование твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Sn) происходит лишь тогда, когда размеры зерен фаз  $\alpha$ -Fe и FeSn<sub>2</sub> достигают 3–8 нм. Эти значения хорошо согласуются с другими данными по механохимическому синтезу твердых растворов в этой системе.<sup>122</sup>

Исследования показали, что динамика образования промежуточных интерметаллических соединений на втором этапе механохимического синтеза твердых растворов в металлических системах с отрицательной энталпиией образования коррелирует с энталпиями образования равновесных интерметаллических соединений.<sup>365–368</sup>

Сравнительное исследование механохимического синтеза из смеси порошков металлов и из смеси металла-раствори-

теля и интерметаллических соединений того же фазового состава, что образуются на промежуточной стадии механохимического взаимодействия порошков металлов, показало, что динамика образования твердого раствора в обоих случаях практически одинакова.<sup>369</sup>

Таким образом, в металлических системах с отрицательной энталпиией смешения механохимический синтез твердых растворов может включать следующие стадии.

1. Образование слоистых композитных структур с одновременным диспергированием исходных компонентов до наноразмеров (резкое возрастание площади контакта между исходными компонентами).

2. Образование интерметаллических соединений в наноразмерных слоистых композитах.

3. Растворение интерметаллических соединений в металле-растворителе с образованием твердого раствора.

По мнению большинства авторов, процесс образования аморфных сплавов из металлических порошков является двухстадийным: на первой стадии идет образование слоистых композитов с нанометровым размером зерна, а формирование аморфного сплава на второй стадии происходит за счет диффузии в нагретом образце. Считается, что образец прогревается за счет энергии соударения шаров, температура повышается до сотен градусов, но все же она недостаточна для кристаллизации аморфного сплава. Такая точка зрения подтверждается Петцольдтом с соавт.,<sup>370</sup> который с помощью электронного микроскопа наблюдал аморфные прослойки между слоями никеля и ниобия, аналогичные прослойкам, которые видел Мэнг с соавт.<sup>371</sup> между слоями никеля и циркония в экспериментах по отжигу напыленных слоев.

Некоторые авторы фиксировали появление интерметаллических фаз перед аморфизацией. Этот факт представляется вполне достоверным, поскольку во многих системах аморфные сплавы были получены именно при механическом измельчении интерметаллидов. Процесс образования интерметаллических соединений, вероятнее всего, двухстадиен, так как интерметаллиды могут формироваться сразу в слоистых композитных структурах.

В слоистых композитных структурах, образующихся в металлических системах, возможна спонтанная диффузия исходных веществ при комнатной температуре, поскольку существует термодинамическая движущая сила процесса; в аналогичных слоистых композитах, образующихся в системах с положительной энталпиией смешения, последняя отсутствует. Можно предположить, что образование твердых растворов в условиях механохимической активации, вероятнее всего, идет через закалку из жидкого состояния, поскольку, во-первых, при уменьшении размеров исходных частиц до нескольких нанометров температуры фазовых переходов, в том числе и перехода твердая фаза  $\rightarrow$  жидккая фаза, резко уменьшаются по сравнению с объемным материалом,<sup>372–376</sup> и, во-вторых, в активаторах могут иметь место резкие локальные повышения температуры и давления.

Экспериментальное доказательство существования и установление мест локальных разогревов, возникающих в области контакта между частицами твердых веществ при их механической обработке, были предметом исследований Буудена с соавт.<sup>377–379</sup> В этих работах установлено, что площадь очагов разогрева составляет в среднем  $10^{-2}$  см<sup>2</sup>, продолжительность их существования равна  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  с, а величина температурного скачка в точках разогрева может достигать 800–1000 К, а иногда и больше. Согласно гипотезе Дубнова, Сухих, Томашевича,<sup>380</sup> в областях интенсивного сдвига отдельные пары дислокаций с антипараллельными векторами Бюргерса способны аннигилировать с восстановлением совершенной структуры и выделением энергии дислокаций, которая, по оценкам Коттрелла,<sup>381</sup> составляет  $\sim 1$  эВ. Поскольку атомные силы действуют только на очень коротких расстояниях, зона выделения энергии ограничивается

радиусом порядка одного межатомного расстояния. Тогда локальный разогрев составляет  $\sim 10^3$  К.

Аввакумов<sup>321</sup> сделал вывод, что при механохимических процессах могут иметь место локальные разогревы, ограниченные температурой плавления обрабатываемых частиц.

Уракаев и Аввакумов<sup>382</sup> рассчитали толщину расплавленной зоны. Они считают, что при размерах трущихся частиц  $\sim 10^{-4}$  см она может достигать  $5 \cdot 10^{-7}$  см, а локальные разогревы с учетом возможности плавления обрабатываемых частиц ограничиваются температурами их плавления. Авторами статьи<sup>383</sup> высказано предположение, что синтез интерметаллических соединений в планетарной мельнице может происходить благодаря кратковременным локальным разогревам при трении частиц. Авторы работ<sup>384–387</sup> на основании своих расчетов пришли к выводу о существовании высоких локальных температур и давлений в ходе механохимической активации.

Задачу соударения двух частиц с учетом сил трения при взаимодействии твердых тел решал Данник.<sup>388</sup> Уракаев<sup>389</sup> на основании уравнений Данника рассчитал температуры на контактах между неорганическими частицами, трущимися в барабанах центробежно-планетарных мельниц. Максимальная локальная температура на поверхности трения частиц оказалась равной  $\sim 1030$  К, время существования этой температуры  $10^{-9}$  с.

Ермаков, Юрчиков, Баринов<sup>390</sup> также рассматривали вопрос о влиянии температуры на процессы в механохимических активаторах. Они считают возможным появление на поверхности частиц сильно нагретых и быстро остывающих локальных областей (горячих точек). Время жизни горячих областей размером 1–10 нм, «подогретых» почти до температуры плавления, составляет  $10^{-3}–10^{-6}$  с. Авторы оценили также и скорость охлаждения этих участков, она составила  $10^6–10^9$  град·с<sup>-1</sup>. О появлении горячих точек сообщается и в более поздних публикациях. Например, в работе<sup>391</sup> синтез интерметаллида SnTe проводили при комнатной температуре методом повторяющегося холодного прессования гранул олова и порошка теллура. Система состоит из исходных элементов до тех пор, пока прессующее действие не обеспечит ее достаточной механической энергией. Горячие области диаметром 1–2 нм обнаружены на поверхности металла с размером частиц 10–15 нм. В них аккумулируется 0.25–0.35% полной энергии деформации после 30-кратного прессования (1.25 г смеси Sn и Te, 343 МПа).

Эккерт с соавт.<sup>392</sup> также рассчитал повышенные локальные температуры, возникающие в местах контакта. Эксперименты проводили с использованием планетарной шаровой мельницы «Pulverizette-5» (фирма Frich, Германия) при скоростях шаров, равных 2.5, 3.6 и 4.7 м·с<sup>-1</sup>. Температуры в местах контактов, сдвигающихся друг относительно друга в результате деформации, вызываемой соударяющимися шарами, рассчитывали, как в работе<sup>393</sup>. Получены следующие значения: при скорости 2.5 м·с<sup>-1</sup>  $\Delta T = 80$  град, при скорости 3.6 м·с<sup>-1</sup>  $\Delta T = 167$  град, при скорости 4.7 м·с<sup>-1</sup>  $\Delta T = 287$  град. По мнению авторов, к температуре, развивающейся в результате столкновения, необходимо добавить среднюю температуру барабана, которая при указанных скоростях составляла соответственно 50, 80 и 120°С.

В работе<sup>394</sup> сделан вывод, что расплавленные зоны могут возникать при температурах значительно более низких, чем температура плавления низкоплавкого элемента, при этом диффузия заметно не влияет на начало плавления.

Экспериментальных работ по непосредственному измерению локальных температур значительно меньше, чем расчетных. Иногда изменения температур на вибромельницах определяют с помощью термопар. Термопара крепится к наружной стенке барабана, за температурой можно следить в течение всего процесса. При этом полагают, что температуры барабана, шаров и обрабатываемого материала равны или различаются незначительно. Кимура с соавт.,<sup>395</sup> изме-

рявший таким способом температуру стенки барабана в зависимости от скорости мешалки аттритора, показал, что температура порошков достигает 573 К.

Шаровые планетарные мельницы типа АГО имеют очень высокую энергонапряженность, подводимая мощность составляет  $\sim 1$  Вт на 1 см<sup>3</sup> объема барабана.<sup>396</sup> Температура шаров может достигать 500°С, причем ее рост происходит очень быстро.<sup>397</sup> Поэтому при механохимическом синтезе в энергонапряженных мельницах необходимо учитывать не только диспергирование исходных компонентов, но и значительные температурные скачки, возникающие при контакте обрабатываемого материала с шарами.

Анализ литературных данных показывает, что механохимический синтез неравновесных твердых растворов в металлических системах с положительной энталпийей смешения проходит в две стадии: на первой образуются слоистые композитные структуры с нанометровыми размерами зерен исходных компонентов, на второй формируются твердые растворы. Вторая стадия может осуществляться за счет закалки жидкой фазы, в которой, вероятно, и происходит смешение компонентов. Появление жидкой фазы обусловлено как резким понижением температуры фазового перехода в жидкое состояние при достижении нанометрового размера зерен исходных компонентов в слоистом композите, так и локальными температурными скачками в области контакта в момент соударения мелющих тел.

В случае металлических систем с положительной энталпийей смешения, пожалуй, было бы правильнее говорить не о механохимическом синтезе неравновесных твердых растворов, а об их механическом сплавлении. К сожалению, термин «механическое сплавление» относят в литературе как к системам, в которых проходят химические реакции, так и к системам, в которых компоненты только смешиваются.

Вариант образования интерметаллических соединений при жидкофазном контактном взаимодействии в металлических системах с отрицательной энталпийей смешения, в которых присутствует легкоплавкий компонент, также следует принимать во внимание. Наличие в таких металлических системах слоистых композитов с нанометровым размером зерна, в которых резко понижена температура плавления, при существовании достаточно высоких температурных скачков в местах контакта с мелющими телами может обеспечить контактное плавление компонентов и их химическое взаимодействие в жидкой фазе.

В настоящее время нет единого мнения о природе механохимического синтеза: является ли он твердофазным или проходит в жидкой фазе. Опубликовано множество расчетных и экспериментальных работ, свидетельствующих о возможности значительных температурных скачков в активаторах. Однако прямой механохимический синтез из компонентов с высокой температурой плавления и проведение механохимического синтеза на наковальне Бриджмена и в низкоэнергетических шаровых мельницах, где трудно достичь высоких температур, свидетельствуют в пользу твердофазной природы процессов.

В настоящем обзоре отражены разнообразные точки зрения на механизмы процессов механохимического синтеза в металлических системах. Следует отметить, что получение аморфных сплавов и пересыщенных твердых растворов механохимическим методом большинством авторов рассматривается как процесс разупорядочения равновесных фаз.

## Литература

- С.П. Яценко. *Индий. Свойства и применение*. Наука, Москва, 1987
- Г.В. Самсонов, В.Н. Бондарев. *Германиды. Металлургия*, Москва, 1968
- Е.И. Гильдебранд, А.Б. Фасман. *Скелетные катализаторы в органической химии*. Наука, Алма-Ата, 1982

4. Г.В.Самсонов, Л.А.Дворина, Б.М.Рудъ. *Силициды*. Металлургия, Москва, 1979
5. А.Е.Вол. *Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1.* Физматгиз, Москва, 1959
6. Е.М.Соколовская, Л.С.Гузей. *Металлохимия*. Изд-во МГУ, Москва, 1986
7. Ч.С.Баррет, Т.Б.Масальский. *Структура металлов. Т. 2.* Металлургия, Москва, 1984
8. Я.С.Уманский, Ю.А.Скаков. *Физика металлов*. Атомиздат, Москва, 1978
9. В.Юм-Розери. *Введение в физическое металловедение*. Металлургия, Москва, 1965
10. H.W.King. *J. Mater. Sci.*, **1**, 79 (1964)
11. В.В.Неверов, П.П.Житников. *Физика металлов и металловедение*, (11), 143 (1990)
12. B.T.McDermott, C.C.Koch. *Scr. Metall.*, **20**, 669 (1986)
13. C.C.Koch. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 121 (1989)
14. Y.Z.Yang, Y.L.Zhu, Q.S.Li, X.M.Ma, Y.D.Dong, Y.Z.Chuang. *Mater. Sci. Technol.*, **14**, 551 (1998)
15. M.Kis-Varga, D.L.Bek. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 465 (1996)
16. S.Enzo, P.Macri, P.Rose, N.Cowlam. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*. Vancouver, 1993. P. 101
17. Z.T.Liu, O.N.C.Uwakweh. *J. Mater. Synth. Proc.*, **5** (2), 135 (1997)
18. S.Ordonez, G.Garcia, D.Serafini, A.San Martin U. *Mater. Sci. Forum*, **299–300**, 478 (1999)
19. H.Enoki, D.Sun, A.Akiba, E.Gindl. *J. Alloys Compd.*, **285**, 279 (1999)
20. P.Ruuskanen. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 139 (1998)
21. B.B.Bokhonov, I.G.Konstanchuk, V.V.Boldyrev. *J. Alloys Compd.*, **218**, 190 (1995)
22. E.Belyaev, O.Lomovsky, G.Golubkova. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 403 (1995)
23. E.Yu.Belyaev, O.I.Lomovsky, A.I.Ancharov, B.P.Tolochko. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*, **405**, 435 (1998)
24. B.K.Yen, T.Aizawa, J.Kihara. *Mater. Sci. Eng., A*, **220**, 8 (1996)
25. S.N.Patankar, S.-Q.Xiao, J.J.Lewandowski, A.H.Heuer. *J. Mater. Res.*, **8**, 1311 (1993)
26. Е.Ю.Беляев, О.И.Ломовский. В кн. *Химия твердого тела и новые материалы*. (Сб. докл. Всерос. конф.). Т. 1. Екатеринбург, 1996. С. 212
27. N.Iwamoto, S.Uesaka. *Mater. Sci. Forum*, **88–90**, 763 (1992)
28. E.Ivanov. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*. Vancouver, 1993. P. 415
29. А.А.Попович, В.Н.Василенко. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. Наука, Новосибирск, 1991. С. 168
30. А.А.Попович, В.Н.Василенко, В.П.Рева. *Порошковая металлургия*, (11), 22 (1992)
31. L.Liu, F.Padella, W.Guo, M.Magini. *Acta Metall. Mater.*, **43**, 3755 (1995)
32. T.Lou, G.Fan, B.Ding, Z.Hu. *J. Mater. Res.*, **12**, 1172 (1997)
33. D.Oleszak, M.Jachimovich, H.Matyja. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 215 (1995)
34. M.Umemoto, S.Shiga, K.Raviprasad, I.Okane. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 165 (1995)
35. L.Lu, M.O.Lai, M.L.Hoe. *Nanostruct. Mater.*, **10**, 551 (1998)
36. M.Riffel, J.Schilz. *J. Mater. Sci.*, **33**, 3427 (1998)
37. L.Zaluski, A.Zaluska, J.O.Strom-Olsen. *J. Alloys Compd.*, **217**, 245 (1995)
38. D.Oleszak, M.Burzynska-Szyszko, H.Matyja. *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 3 (1995)
39. C.C.Koch, M.S.Kim. *J. Phys.*, **46**, 5731 (1985)
40. E.Hellsten, H.J.Fecht, C.C.Garland, W.L.Johnson. *Proc. MRS Symp.*, **132**, 137 (1989)
41. K.Chattopadhyaya, K.Sridhar. *J. Alloys Compd.*, **264**, 293 (1998)
42. K.B.Gerasimov, V.V.Boldyrev. *Mater. Res. Bull.*, **31**, 1297 (1996)
43. G.Le Gaer, P.Matteazzi, B.Fultz. *J. Mater. Res.*, **7**, 1387 (1992)
44. B.A.Варнак, Л.А.Стругова, Е.Г.Аввакумов. *Физика тв. тела*, **16** (6), 1816 (1974)
45. D.K.Nukhopadhyaya, S.Suryanarayana, F.H.Froes. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*. Vancouver, 1993. P. 131
46. S.Ghosh, D.Linch, E.C.Baburaj, F.H.Froes. In *Proceedings of Symposium on Synthesis of Lightweight Metals. III*. San-Diego, 1999. P. 43
47. J.H.Ahn, K.R.Lee, H.K.Cho. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 153 (1995)
48. J.S.C.Jang, C.C.Koch. *J. Mater. Res.*, **5**, 498 (1990)
49. M.Qi, M.Zhu, G.B.Li, D.Z.Yang. *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 1147 (1992)
50. P.S.Goodwin, T.M.T.Hinder, A.Wisbey, C.M.Ward-Close. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 53 (1998)
51. St.Lauer, Z.Guan, H.Wolf, Th.Wichert. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 485 (1998)
52. R.C.Benn, P.K.Mirchandani, A.S.Watwe. In *Modern Development in Powder Metallurgy*. No. 4. Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1988. P. 479
53. A.Calka, A.P.Radlinski. *Scr. Metall.*, **23** 1497 (1989)
54. E.A.Kenik, R.J.Bayuzick, M.S.Kim, C.C.Koch. *Scr. Metall.*, **21**, 1137 (1987)
55. H.J.Fecht, G.Han, Z.Fu, W.L.Johnson. *J. Appl. Phys.*, **67**, 1744 (1990)
56. T.J.Tianen, R.B.Schwarz. *J. Less-Common Met.*, **140**, 99 (1988)
57. E.Ivanov, T.Grigorieva, V.Boldyrev, A.Fasman, S.Mikhailenko, O.Kalinina. *Mater. Lett.*, **7**, 51 (1988)
58. E.Ivanov, S.Makhlof, K.Sumiyama, K.Suzuki, H.Yamauchi. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*. Vancouver, 1993. P. 177
59. C.Kuhrt, H.Schropf, L.Schultz, E.Arzt. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*. Vancouver, 1993. P. 269
60. E.Hellsten, H.J.Fecht, Z.Fu, W.L.Johnson. *J. Mater. Res.*, **5**, 498 (1990)
61. B.L.Huang, J.Vallone, M.J.Luton. *Nanostruct. Mater.*, **5**, 411 (1995)
62. I.Borner, J.Eckert. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 377 (1996)
63. E.Ivanov, S.Makhlof, K.Sumiyama, H.Yamauchi, K.Suzuki, G.Golubkova. *J. Alloys Compd.*, **185**, 28 (1992)
64. S.Makhlof, K.Sumiyama, K.Suzuki. *J. Alloys Compd.*, **199**, 119 (1992)
65. T.Chen, J.M.Hampikian, N.N.Thadhani. *Acta Mater.*, **47**, 2567 (1990)
66. F.Cardellini, V.Contini, G.Mazzone. *Philos. Mag., A*, **78**, 1021 (1998)
67. Т.Ф.Григорьева, Е.Ю.Иванов, Г.В.Голубкова, Е.И.Петрачков, Т.Г.Маренина. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. Наука, Новосибирск, 1991. С. 214
68. Т.Ф.Григорьева, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев, Е.И.Петрачков, Т.И.Самонова, В.П.Чуев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **3**, 73 (1989)
69. П.Ф.Репушки, И.П.Берестницкая, В.В.Москвин, Л.И.Трусов, В.И.Новиков, П.Ю.Бутыгин. В кн. *X Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле*. (Тез. докл.). Черноголовка, 1989. С. 187
70. E.Bonetti, G.Scipione, S.Enzo, R.Frattini, L.Schiffini. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 397 (1995)
71. M.A.Morris, D.G.Morris. *Mater. Sci. Forum*, **88–90**, 529 (1992)
72. E.Gaffet, N.Malhouroux-Gaffet. *J. Alloys Compd.*, **205**, 27 (1994)
73. N.Malhouroux-Gaffet, E.Gaffet. *J. Alloys Compd.*, **198**, 143 (1993)
74. M.Umemoto, S.Shiga, K.Raviprasad. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 841 (1996)
75. C.Gras, E.Gaffet, F.Bernard, J.C.Niepce. *Mater. Sci. Eng., A*, **264**, 94 (1999)
76. F.Cardellini, V.Contini, R.Gupta, G.Mazzone, A.Montone, A.Perin, G.Principi. *J. Mater. Sci.*, **33**, 2519 (1998)
77. M.Meyer, L.Mendoza-Zelis, F.H.Sanchez. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 441 (1996)
78. R.Martinez-Sanchez, J.G.Cabanas-Moreno, H.A.Calderon, M.Umemoto. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 435 (1996)
79. M.A.Korchagin, T.F.Grigorieva, A.P.Barinova, N.Z.Lyakhov. *Int. J. SHS*, (3) (2000)
80. Т.Ф.Григорьева, М.А.Корчагин, А.П.Баринова, Н.З.Ляхов. *Докл. АН*, **369**, 345 (1999)
81. М.А.Корчагин, Т.Ф.Григорьева, А.П.Баринова, Н.З.Ляхов. *Докл. АН*, **372**, 40 (2000)

82. J.Lagerbom, T.Tianen, M.Lehtonen, P.Lintula. *J. Mater. Sci.*, **34**, 657 (1999)
83. V.Gauthier, C.Josse, F.Bernard, E.Gaffet, J.P.Larpin. *Mater. Sci. Eng., A*, **265**, 117 (1999)
84. F.Charlot, E.Gaffet, B.Zeghamati, F.Bernard, J.C.Niepce. *Mater. Sci. Eng., A*, **262**, 279 (1999)
85. D.Klein, J.C.Niepce, F.Charlot, E.Gaffet, F.Bernard. *Acta Mater.*, **47**, 619 (1990)
86. F.Charlot, C.Gras, M.Gramond, E.Gaffet, F.Bernard, J.C.Niepce. *J. Phys. IV, Colloq.*, **8** (P5), 497 (1998)
87. E.Gaffet, F.Charlot, D.Klein, F.Bernard, J.C.Niepce. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 379 (1998)
88. F.Charlot, C.Gras, F.Bernard, J.C.Niepce, E.Gaffet. *Acta Mater.*, **47**, 2113 (1999)
89. C.Gras, E.Gaffet, F.Bernard, D.Vrel, J.C.Niepce. In *Book of Abstracts of the V International Symposium on SHS*. Moscow, 1999. Р. 38
90. Ю.Т.Павлюхин, Ю.Е.Манзанов, Е.Г.Аввакумов, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **6**, 84 (1981)
91. R.M.Davis, C.C.Koch. *Scri. Metall.*, **21**, 305 (1987)
92. Е.Е.Юрчиков, В.П.Пилигин, Р.И.Кузнецов. В кн. *Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов. (Тез. докл. IV Всесоюз. семинара)*. Свердловск, 1987. С. 80
93. Е.Е.Юрчиков, В.П.Пилигин, В.А.Баринов. В кн. *Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов. (Тез. докл. IV Всесоюз. семинара)*. Свердловск, 1987. С. 185
94. В.В.Неверов. Автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук. Новокузнецк. пед. ин-т, Новокузнецк, 1995
95. В.В.Неверов, В.Н.Буров. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **9**, 3 (1979)
96. R.Brüning, K.Samwer, C.Kuhrt, L.Schultz. *J. Appl. Phys.*, **72**, 2978 (1992)
97. C.Kuhrt, L.Schultz. *J. Appl. Phys.*, **71**, 1896 (1992)
98. C.Kuhrt, L.Schultz. *J. Appl. Phys.*, **73**, 6588 (1993)
99. В.В.Чердынцев, С.Д.Калошкин, Ю.В.Балдохин, И.А.Томилин, Е.В.Шелехов. *Физика металлов и металловедение*, **84** (4), 154 (1997)
100. V.V.Cherdyntsev, S.D.Kaloshkin, I.A.Tomilin, E.V.Shelekhov, Yu.V.Baldokhin. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 139 (1999)
101. V.V.Tcherdyntsev, S.D.Kaloshkin, I.A.Tomilin, E.V.Shelekhov, Yu.V.Baldokhin. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 145 (1998)
102. V.I.Fadeeva, A.V.Leonov, L.N.Khodina. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 397 (1994)
103. K.Wolski, G.Le Caer, P.Delcroix, R.Fillit, F.Thevenot, J. Le Core. *Mater. Sci. Eng., A*, **207**, 97 (1996)
104. E.Bonetti, G.Scipione, G.Valdre, G.Cocco, R.Frattini, P.P.Marcia. *J. Appl. Phys.*, **74**, 2053 (1993)
105. S.Surinach, X.Amils, S.Gialanella, L.Lutterotti, M.D.Baro. *Mater. Sci. Forum*, **235–238**, 415 (1997)
106. V.I.Fadeeva, V.K.Portnoy, Yu.V.Baldokhin, G.A.Kochetov, H.Matyja. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 625 (1998)
107. H.G.Jiang, R.J.Perez, M.L.Lau, E.J.Lavernia. *J. Mater. Res.*, **12**, 1429 (1997)
108. М.Хансен, К.Андерко. *Структуры двойных сплавов*. Металлургиздат, Москва, 1962
109. В.В.Червякова, А.А.Пресняков. *Сложные латуни и бронзы*. Наука, Алма-Ата, 1974
110. И.С.Мирошниченко. *Закалка из жидкого состояния*. Металлургия, Москва, 1982
111. Т.Ф.Григорьева. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИФХИМС СО АН СССР, Новосибирск, 1988
112. E.Lugscheider, G.Yang. *Z. Met.kd.*, **62**, 548 (1971)
113. E.Ivanov. *Mater. Sci. Forum*, **88–90**, 475 (1992)
114. А.Е.Вол, И.Каган. *Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 3*. Наука, Москва, 1976
115. Т.Ф.Григорьева, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **340**, 329 (1995)
116. Т.Ф.Григорьева, А.П.Баринова, В.В.Болдырев. *Неорг. материалы*, **32**, 41, (1996)
117. Т.Ф.Григорьева, А.П.Баринова, В.В.Болдырев. *Неорг. материалы*, **31**, 1551 (1995)
118. T.F.Grigorieva, A.P.Barinova, V.D.Belykh, E.Yu.Ivanov, V.V.Boldyrev. In *Proceedings of the 5th European Conference on Advanced Materials, Processes and Applications (EUROMAT '97)*. V. 1. Maastricht, 1997. P. 447
119. Т.Ф.Григорьева, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **340**, 195 (1995)
120. O.Kubashewski. *Iron Binary Diagrams*. Springer-Verlag, Berlin, 1982
121. A.F.Cabrera, F.H.Sanchez, L.Mendoza-Zelis. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 231 (1995)
122. G.Le Caer, P.Delcroix, M.O.Kientz, B.Malaman. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 469 (1995)
123. Е.П.Елсуков, Г.А.Дорофеев, Г.Н.Коныгин, А.Л.Ульянов, В.А.Баринов, Т.Ф.Григорьева, В.В.Болдырев. *Химия в интересах устойчивого развития*, **6**, 131 (1998)
124. Е.Р.Yelsukov, G.A.Dorofeev, V.A.Barinov, T.F.Grigorieva, V.V.Boldyrev. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 151 (1998)
125. А.Е.Вол, И.Каган. *Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2*. Физматлит, Москва, 1962
126. Т.Ф.Григорьева, Т.И.Самсонова, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **340**, 495 (1995)
127. A.R.Miedema, R.Boom, F.R.de Boer. *J. Less-Common Met.*, **41**, 283 (1975)
128. A.R.Miedema. *J. Less-Common Met.*, **46**, 67 (1976)
129. A.R.Miedema, P.F. de Chatel, F.R. de Boer. *Physica B*, **100**, 1 (1980)
130. Т.Ф.Григорьева, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев, С.В.Восьмериков, Т.И.Самсонова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **5**, 91 (1989)
131. Т.Ф.Григорьева, Е.Ю.Иванов. В кн. *XVI Всесоюз. науч.-техн. конф. «Порошковая металлургия»*. (Тез. докл.). Ч. 1. Свердловск, 1989. С. 61
132. Г.Б.Бокий. *Введение в кристаллохимию*. Изд-во МГУ, Москва, 1954
133. T.F.Grigorieva, A.P.Barinova, V.V.Boldyrev, E.Yu.Ivanov. *Solid State Ion.*, **101–103**, 17 (1997)
134. М.П.Шаскольская. *Кристаллография*. Высшая школа, Москва, 1984
135. С.П.Яценко. *Галий. Взаимодействие с металлами*. Наука, Москва, 1974
136. Т.Ф.Григорьева, Г.В.Голубкова, Е.Ю.Иванов. В кн. *XVI Всесоюз. науч.-техн. конф. «Порошковая металлургия»*. (Тез. докл.). Ч. 1, Свердловск, 1989. С. 108
137. S.Enzo, G.Mulas, R.Frattini. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 385 (1998)
138. D.Oleszak, P.H.Shingu. *Mater. Sci. Eng., A*, **181/182**, 1217 (1994)
139. T.G.Popova, P.Y.Butaygin, A.N.Streletska, V.K.Portnoy. *Colloid J.*, **59**, 737 (1997)
140. X.S.Huang, T.Mashimo. *J. Mater. Process. Technol.*, **85**, 135 (1999)
141. *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Справочник*. Наука, Москва, 1979
142. J.H.He, E.Ma. *Proc. MRS Symp.*, **481**, 637 (1998)
143. A.H.Advari, N.N.Thadhani. *Metall. Mater. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, **30**, 1367 (1999)
144. D.G.Morris, M.A.Morris, A.Benghalem, C.Bisell. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*. Vancouver, 1993. P. 353
145. P.Y.Lee, C.C.Koch. *J. Non-Cryst. Solids*, **94**, 88 (1987)
146. I.J.Duerden, W.Hume-Rothery. *J. Less-Common Met.*, **11**, 381 (1966)
147. K.B.Gerasimov, V.V.Kolpakov, A.A.Gusev, E.Yu.Ivanov. In *Proceedings of the 2nd International Symposium on the Solid State Chemistry*. Pardubice, 1989. P. 9
148. A.V.Leonov, E.Szewczak, O.E.Gladilina, H.Matyja, V.I.Fadeeva. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 277 (1996)
149. C.E.Lundin, A.S.Yamamoto. *Trans. AIME*, **236**, 863 (1966)
150. E.Hellstern, L.Schultz, R.Bormann, D.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1399 (1988)
151. R.B.Schwarz, P.B.Desch, S.R.Srinivasan. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*. Vancouver, 1993. P. 227
152. M.Kis-Varga, D.L.Beké. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 465 (1996)
153. M.Kis-Varga, D.L.Beké, S.Meszaros, K.Vad, Gy.Kerekes, L.Daroczi. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 961 (1998)
154. E.Yu.Ivanov, B.D.Bryskin. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 111 (1998)
155. P.Boothchand, C.C.Koch. *J. Mater. Res.*, **7**, 2876 (1992)
156. R.N.Kuzmin, S.V.Nikitina. *Sov. Phys.-Solid State*, **13**, 3151 (1972)
157. H.Jones. *Rep. Prog. Phys.*, **36**, 1425 (1973)

158. P.Ramachandrarao, M.G.Scott, G.A.Chadwick. *Philos. Mag., B*, **25**, 961 (1972)
159. P.J.Yvon, R.B.Schwarz. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*. Vancouver, 1993. P. 393
160. F.Li, K.N.Ishihara, P.H.Shingu. *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, **22**, 2849 (1991)
161. P.H.Shingu, B.Huang, S.R.Nishitani, S.Nasu. *J. Jpn. Inst. Met., Suppl.*, **29**, 3 (1988)
162. P.H.Shingu, B.Huang, J.Kuyama, K.N.Ishihara, S.Nasu. In *New Materials by Mechanical Alloying Technique*. (Eds E.Artz, L.Schultz). DGM Informationgesellschaft, Oberursel, Germany, 1989. P. 319
163. B.Huang, N.Tokizane, K.N.Ishihara, P.H.Shingu, S.Nasu. *J. Non-Cryst. Solids*, **117/118**, 688 (1990)
164. M.Pekala, D.Oleszak. *Mater. Sci. Forum*, **235–238**, 547 (1997)
165. R.A.Dunlap, J.R.Dahn, D.A.Eelman, G.R.Mackay. *Hyperfine Interact.*, **116**, 117 (1998)
166. A.Calka, W.Kaczmarek, J.S.Williams. *J. Mater. Sci.*, **28**, 15 (1993)
167. M.Oering, R.Bormann. *J. Phys. Colloq.*, **51**, C4-169 (1990)
168. L.M.Di, H.Bakker. *J. Phys., Condens. Matter*, **3**, 3427 (1991)
169. L.M.Di, H.Bakker. *J. Appl. Phys.*, **71**, 5650 (1992)
170. L.M.Di, H.Bakker. *J. Phys., Condens. Matter*, **3**, 9319 (1991)
171. L.M.Di, H.Bakker, P.Barczy, Z.Gacs. *Acta Metall. Mater.*, **41**, 2923 (1993)
172. H.Bakker, L.M.Di. *Mater. Sci. Forum*, **88–90**, 27 (1992)
173. H.Yang, H.Bakker. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*. Vancouver, 1993. P. 401
174. H.Yang, L.M.Di, H.Bakker. *Intermetallics*, **1**, 29 (1993)
175. G.F.Zhou, H.Bakker. *Europhys. Lett.*, **30**, 433 (1995)
176. M.Oering, Z.H.Yan, T.Klassen, R.Bormann. *Phys. Status Solidi A*, **131**, 671 (1992)
177. Т.Ф.Григорьева, М.А.Корчагин, А.П.Баринова, Н.З.Ляхов. *Металлы*, (4), 64 (2000)
178. Е.П.Елсуков, В.В.Яковлев, В.А.Баринов. *Физика металлов и металловедение*, **77** (4), 131 (1994)
179. Е.П.Елсуков, В.В.Яковлев, Е.В.Воронина, В.А.Баринов. В кн. *Докл. междунар. науч. семинара «Механохимия и механическая активация»*. Санкт-Петербург, 1995. С. 67
180. Е.П.Елсуков, Е.В.Воронина, Г.Н.Конгин, В.А.Баринов, С.К.Гоговников, Г.А.Доронин, А.В.Загайнов. *J. Magn. Magn. Mater.*, **166**, 334 (1997)
181. P.H.Duwer, R.H.Willens, W.Klement Jr. *J. Appl. Phys.*, **31**, 1136 (1960)
182. E.F.Kneller. *J. Appl. Phys.*, **35**, 2210 (1965)
183. K.Sumiyama, T.Yoshitake, Y.Nakamura. *Acta Metall.*, **33**, 1791 (1985)
184. J.S.Benjamin. *Sci. Am.*, **234**, 40 (1976)
185. В.В.Неверов, В.Н.Буров, П.П.Житников. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **5**, 54 (1983)
186. А.А.Гусев. Дис. канд. хим. наук. ИХТТИМС СО РАН, Новосибирск, 1993
187. S.D.Kaloshkin, I.A.Tomilin, G.Andrianov, Yu.V.Baldokhin, E.V.Shelekhov. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 331 (1996)
188. С.Д.Калошкин, И.А.Томилин, Е.В.Шелехов, В.В.Чердынцев, Г.А.Андианов, Ю.В.Балдохин. *Физика металлов и металловедение*, **84** (3), 68 (1997)
189. M.J.Barro, E.Navarro, P.Aguado, A.Hernando, P.Crespo, A.Garsia Escorial. *Mater. Sci. Forum*, **235–238**, 553 (1997)
190. K.Uenishi, K.F.Kobayashi, S.Nasu, H.Hatano, K.N.Ishihara, P.H.Shingu. *Z. Met.kd.*, **83**, 132 (1992)
191. A.R.Yavari, P.J.Desre, T.Benameur. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2235 (1992)
192. J.Eckert, J.C.Holzer, W.L.Johnson. *J. Appl. Phys.*, **73**, 131 (1993)
193. J.Eckert, J.C.Holzer, C.E.Krill, W.L.Johnson. *J. Appl. Phys.*, **73**, 2794 (1993)
194. J.Z.Jiang, U.Gonser, C.Gente, R.Bormann. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2768 (1993)
195. J.Z.Jiang, U.Gonser, C.Gente, R.Bormann. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1056 (1993)
196. P.P.Macri, P.Rose, R.Frattini, S.Enzo, G.Principi, W.X.Hu, N.Cowlam. *J. Appl. Phys.*, **76**, 4061 (1994)
197. P.P.Macri, S.Enzo, N.Cowlam, R.Frattini, G.Principi, W.X.Hu. *Philos. Mag., B*, **71**, 249 (1995)
198. P.P.Macri, P.Rose, D.E.Banda, N.Cowlam, G.Principi, S.Enzo. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 249 (1995)
199. R.Elkakkouli, P.Chartier, J.-F.Dinhut. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 267 (1995)
200. K.Tokumitsu. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 467 (1998)
201. F.Cardellini, V.Contini, G.D'Agostino, A.Filipponi. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 473 (1998)
202. P.Gorria, P.Crespo, J.M.Barandiaran, A.Hernando, J.S.Garitaonandia, J.L.Hodeau, E.Dooryhee. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 479 (1998)
203. S.Q.Wei, H.Oyanadi, C.Wen, Y.Z.Yang, W.H.Lui. *J. Phys., Condens. Matter*, **9**, 11077 (1997)
204. T.Mashimo, X.S.Huang. *J. Alloys Compd.*, **288**, 299 (1999)
205. P.J.Schilling, J.H.He, R.C.Tittsworth, E.Ma. *Acta Mater.*, **47**, 25 (1999)
206. R.A.Dunlap, D.A.Felman, G.R.Mackay. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 437 (1998)
207. J.G.Cabananas-Moreno, V.M.Lopez-Hirata, H.A.Calderon, J.C.Rendon-Angeles. *Scr. Metall. Mater.*, **28**, 645 (1993)
208. J.G.Cabananas-Moreno, H.Dorantes, V.M.Lopez-Hirata, H.A.Calderon, J.M.Hallen-Lopez. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 243 (1995)
209. F.W.Gayle, F.S.Biancaniello. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 429 (1995)
210. A.Ye.Yermakov, M.A.Uimin, A.V.Shangurov, A.V.Zarubin, Y.V.Chechetkin, A.K.Shtolz, V.V.Kondratyev, G.N.Konygin, E.P.Yelsukov, S.Enzo, P.P.Macri, R.Frattini, N.Cowlam. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 147 (1996)
211. S.W.Mahon, X.Song, M.A.Howson, B.J.Hickey, R.F.Cochrane. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 157 (1996)
212. C.Gente, M.Oering, R.Bormann. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 13244 (1993)
213. J.X.Huang, Y.K.Wu, A.Q.He, H.Q.He. *Nanostruct. Mater.*, **4**, 293 (1994)
214. F.Cardellini, G.Mazzone. *Philos. Mag., A*, **67**, 1289 (1993)
215. J.Y.Huang, Y.K.Wu, H.Q.He. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 308 (1995)
216. J.Y.Huang, Y.K.Wu, H.Q.He. *Acta Mater.*, **44**, 120 (1996)
217. Y.Ogino, T.Yamasaki, S.Myayama, R.Sakai. *J. Non-Cryst. Solids*, **117/118**, 737 (1990)
218. D.G.Morris, M.A.Morris. *Scr. Metall. Mater.*, **24**, 1701 (1990)
219. M.A.Morris, D.G.Morris. *Mater. Sci. Eng., A*, **111**, 115 (1989)
220. D.G.Morris, M.A.Morris. *Mater. Sci. Eng., A*, **104**, 201 (1989)
221. M.Baricco, L.Battezzati, S.Enzo, I.Soletta, G.Cocco. *Spectrochim. Acta, Part A*, **49**, 1331 (1993)
222. K.Uenishi, K.F.Kobayashi, K.N.Ishihara, P.H.Shingu. *Mater. Sci. Eng., A*, **134**, 1342 (1991)
223. S.D.De la Torre, A.Yamamoto, K.N.Ishihara, P.H.Shingu, T.Hirano, Y.Awakura. *Mater. Sci. Forum*, **179–181**, 237 (1995)
224. T.G.Richards, G.P.Johari. *Philos. Mag., B*, **58**, 445 (1998)
225. R.Najafabadi, D.J.Srolovitz, E.Ma, M. Atzman. *J. Appl. Phys.*, **74**, 3144 (1993)
226. M.Zhu, X.Z.Che, Z.X.Li, J.K.L.Lai, M.Qi. *J. Mater. Sci.*, **33**, 5873 (1998)
227. Q.A.Pankhurst, N.S.Cohen, M.Odlyha. *J. Phys., Condens. Matter*, **10**, 1665 (1998)
228. N.S.Cohen, Q.A.Pankhurst, L.F.Bardin. *J. Phys., Condens. Matter*, **11**, 8839 (1999)
229. P.H.Shingu, K.N.Ishihara, K.Uenishi, J.Kuyama, S.Nasu. In *Solid State Powder Processing*. (Eds A.H.Clauer, J.J.de Barbadillo). The Minerals, Metals and Materials Society, Cincinnati, 1990. P. 21
230. M.Angiolini, A.Deri, F.Malizia, G.Mazzone, A.Montone, F.Roncone, M.Vittori-Antisari, J.S.Pedersen. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 397 (1998)
231. D.J.Chakrabarti, D.E.Laughlin. *Binary Alloy Phase Diagr.*, **5**, 732, (1984)
232. A.K.Covington, K.Groenwolt, B.W.Howlett. *J. Inst. Met.*, **89**, 291 (1961)
233. R.Birringer, H.Hahn, H.Hofler, J.Karch, H.Gleiter. *Defect Diffus. Forum*, **59**, 17 (1988)
234. P.A.I.Smith, J.M.D.Coey. *J. Magn. Magn. Mater.*, **197**, 199 (1999)
235. S.B.Dodd, S.Morris, M.Wardclose. In *Symposium of Synthesis of Lightweight Metals. III*. San Diego, 1999. P. 177

236. H.Moritaka, K.Asai, Y.Takemoto, A.Sakakibara. *Mater. Sci. Forum*, **235–238**, 187 (1997)
237. E.Gaffet, C.Louison, M.Harmelin, F.Faudot. *Mater. Sci. Eng., A*, **134**, 1380 (1991)
238. T.Aboud, B.-Z.Weiss, R.Chaim. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 405 (1995)
239. T.Raghuram, R.Sundaresan, T.R.R.Mohan, P.Ramakrishnan. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 397 (1996)
240. D.M.Follstaedt, J.A.Knapp. *J. Less-Common Met.*, **140**, 375 (1988)
241. E.Ivanov, I.Konstanchuk, B.Bokhonov, V.Boldyrev. *React. Solids*, **7**, 167 (1989)
242. J.Eckert, L.Schultz, K.Urban. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 117 (1989)
243. P.Barua, V.Srinivas, B.C.Murty. *Philos. Mag., A*, **80**, 1207 (2000)
244. M.Monagheddu, F.Delogu, L.Schiffini, R.Frattini, S.Enzo. *Nanostruct. Mater.*, **11**, 1253 (1999)
245. R.B.Schwarz, W.L.Johnson. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 415 (1983)
246. L.Schultz. In *Proceedings of WRS European Meeting on Amorphous Metals and Non-equilibrium Processing*. Strasbourg, 1984. P. 135
247. S.J.Ji, J.C.Sun, Z.W.Yu, Z.K.Hei, L.Yan. *Int. J. Hydrom. Energy*, **24** (1), 59 (1999)
248. N.Q.Wu, L.Z.Su, M.Y.Yuan, J.M.Wu, Z.Z.Li. *Mater. Sci. Eng., A*, **257**, 357 (1998)
249. H.W.Sheng, K.Lu, E.Ma. *Proc. MRS Symp.*, **481**, 433 (1998)
250. C.K.Lin, P.Y.Lee, J.L.Yang, C.Y.Tung, N.F.Cheng, Y.K.Hwu. *J. Non-Cryst. Solids*, **234**, 520 (1998)
251. P.Y.Lee, J.L.Yang, H.M.Lin. *J. Mater. Sci.*, **33**, 235 (1998)
252. А.А.Савин, В.А.Чайка. *Порошковая металлургия*, (7–8), 118 (1998)
253. R.Pizarro, J.M.Barandiaran, F.Plazaola, A.Gutierrez. *J. Magn. Magn. Mater.*, **203**, 143 (1999)
254. M.Bionducci, G.Navarra, R.Bellissent, G.Concas, F.Congiu. *J. Non-Cryst. Solids*, **252**, 605 (1999)
255. A.A.Novakova, O.V.Agladze, B.P.Tarasov, G.V.Sidorova, R.A.Andrievsky. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 127 (1998)
256. Y.Xu, C.S.Kiminami, A.F.Filho, C.Bolafarini. *Ser. Mater.*, **42**, 213 (1999)
257. T.Fukunaga, S.Kajikawa. *J. Non-Cryst. Solids*, **250**, 384 (1999)
258. S.K.Xia, F.C.Rizzo Assuncao, E.Baggio-Saitovich. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 459 (1996)
259. H.F.Zhang, J.Li, Q.H.Song, Z.Q.Hu. *J. Mater. Res.*, **13**, 2779 (1998)
260. L.Ledig, D.Hough, C.G.Oertel, J.Eckert, W.Skrotzki. *J. Alloys Compd.*, **285**, 27 (1999)
261. B.W.Zhang, H.W.Xie, S.Z.Liao. *J. Mater. Process. Technol.*, **90**, 378 (1999)
262. J.J.Sunol. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 503 (1998)
263. R.Lin, M.Seidel, J.Z.Jiang, J.Eckert. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 461 (1998)
264. А.Е.Ермаков, В.В.Сериков, В.А.Баринов, Я.С.Шур. *Физика металлов и металловедение*, **42** (2), 408 (1976)
265. А.Е.Ермаков, Е.Е.Юрчиков, В.А.Баринов. В кн. *Физические свойства магнитных материалов*. УНЦ АН СССР, Свердловск, 1982. С. 82
266. А.Е.Ермаков, Е.Е.Юрчиков, В.А.Баринов. *Физика металлов и металловедение*, **53** (2), 302 (1982)
267. А.Е.Ермаков, В.А.Баринов, Е.Е.Юрчиков. *Физика металлов и металловедение*, **54** (5), 935 (1982)
268. В.А.Баринов. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИФМ УрО АН СССР, Свердловск, 1986
269. M.S.Kim. Ph.D Thesis. North Caroline State University, 1987
270. P.Y.Lee, J.Jang, C.C.Koch. *J. Less-Common Met.*, **140**, 73 (1988)
271. C.C.Koch, J.Jang, P.Y.Lee. In *Proceedings of DGM Conference on New Materials by Mechanical Alloying Technique*. Calw-Hirsau, 1988. P. 101
272. E.Ivanov, T.Grigorieva, G.Golubkova. In *Proceedings of the 2nd Japan-Soviet Symposium on Mechanochemistry*. Tokyo, 1988. P. 219
273. C.Larica, K.M.B.Alves, E.Baggio-Saitovich, A.P.Guimaraes. *J. Magn. Magn. Mater.*, **145**, 306 (1995)
274. S.K.Xia, C.Larica, V.A.Rodriguez, F.C.Rizzo Assuncao, E.Baggio-Saitovich. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 389 (1996)
275. M.Abdellaoui, E.Gaffet. *J. Alloys Compd.*, **209**, 351 (1994)
276. Y.Chen, M.Bibole, R.Hazif, G.Martin. *Phys. Rev., B Condens. Matter*, **48**, 14 (1993)
277. L.Chaffron, S.Poissonet. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 217 (1996)
278. Yu.A.Skakov, N.P.Djakonova, T.A.Sviridova, E.V.Shelekhov. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 595 (1998)
279. E.P.Yelsukov, G.N.Konygin, A.V.Zagainov, V.A.Barinov. *J. Magn. Magn. Mater.*, **195**, 601 (1999)
280. S.J.Poon, K.J.Doherty, A.J.Akerman, G.J.Shiffet, D.J.Li. *Ser. Mater.*, **38**, 603 (1998)
281. K.Aoki, M.S.El-Eskandarany, K.Sumiyama, K.Suzuki. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 119 (1998)
282. M.Sherif El-Eskandarany, K.Aoki, K.Sumiyama, K.Suzuki. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1679 (1997)
283. M.Sherif El-Eskandarany, K.Aoki, K.Sumiyama, K.Suzuki. *Ser. Mater.*, **36**, 1001 (1997)
284. S.Surinach, M.Enrech, A.Khalladi, J.S.Munoz, M.D.Baro. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 347 (1996)
285. D.L.Zhang, T.B.Massalski. *Metall. Mater. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, **29**, 2425 (1998)
286. L.Sun, G.X.Wang, H.K.Liu, D.H.Bradhurst, S.N.Don. *Electrochem. Solid State Lett.*, **3** (3), 121 (2000)
287. E.Passamani, C.Larica, W.R.Santos, K.M.B.Alves, A.Boindo, E.Nunes. *J. Phys., Condens. Matter*, **11**, 1147 (1999)
288. N.Terashita, M.Takahashi, K.Kobayashi, T.Sasai, E.Akiba. *J. Alloys Compd.*, **295**, 541 (1999)
289. C.J.Van der Kolk, A.R.Miedema, A.K.Nilssen. *J. Less-Common Met.*, **145**, 1 (1988)
290. A.W.Weeber, P.I.Loeff, H.Bakker. *J. Less-Common Met.*, **145**, 293 (1988)
291. A.W.Weeber, H.Bakker. *Physica B*, **135**, 93 (1988)
292. R.Bormann, F.Gartner, K.Zoltzer. *J. Less-Common Met.*, **145**, 19 (1988)
293. E.Hellstern, L.Schultz, J.Eckert. *J. Less-Common Met.*, **140**, 93 (1988)
294. J.Eckert, L.Schultz, K.Urban. *J. Less-Common Met.*, **145**, 283 (1988)
295. L.Schultz, E.Hellstern. In *Glass Formation by Mechanical Alloying in Science and Technology of Rapidly Quenched Alloys*. (Eds M.Tenhover, L.E.Tanner, W.L.Johnson). Material Research Society, Boston, 1989. Pap. G 1.1. P. 4
296. P.S.Gilman, J.S.Benjamin. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **13**, 279 (1983)
297. J.S.Benjamin. *Metall Trans. A*, **1**, 2943 (1970)
298. E.Ivanov, I.Konstanchuk, A.Stepanov, V.V.Boldyrev. *J. Less-Common Met.*, **131**, 25 (1987)
299. Е.Ю.Иванов. Дис. д-ра хим. наук. ИХТТИМС СО АН СССР, Новосибирск, 1990
300. А.А.Павлов. *Физические основы пластической деформации металлов*. Изд-во АН СССР, Москва, 1962
301. Ж.Фридель. *Дислокации*. Мир, Москва, 1967
302. Х.Г.Ван Бюрен. *Дефекты в кристаллах*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1967
303. Ю.Е.Зубец, В.А.Манилов, Г.Ф.Сажин. *Физика металлов и металловедение*, **28** (6), 1055 (1969)
304. О.А.Кайбышев, Г.А.Кайбышева, Я.С.Уманский, Г.М.Эпштейн. *Физика металлов и металловедение*, **24** (3), 505 (1967)
305. А.С.Кэ. В кн. *Прямое наблюдение несовершенств в кристаллах*. Металлургиздат, Москва, 1964. С. 160
306. N.A.Koneva, E.V.Kozlov, N.A.Ponova, Yu.F.Ivanov, L.N.Ignatenko. In *International Symposium on Metastable Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*. Rome, 1966. Р. D21
307. W.Spitzig, T.E.Mitchell. *Acta Metall.*, **14**, 1311 (1966)
308. Е.В.Белик, С.Н.Каверина, В.Н.Минаков, В.И.Трефилов. *Физика металлов и металловедение*, **24** (3), 535 (1967)
309. V.A.Wilox, A.Gillbert. *Acta Metall.*, **15**, 601 (1967)
310. С.В.Конецкий, Г.И.Кулеско, Н.Н.Насиханова. *Физика и химия обработки материалов*, (3), 73 (1971)
311. З.В.Врублевская, Г.А.Иванова, Л.Г.Орлов. *Физика металлов и металловедение*, **20** (3), 448 (1965)
312. Е.Д.Мартынов, В.И.Трофимов, С.А.Фирстов. *Докл. АН СССР*, **176**, 1276 (1967)
313. В.А.Лихачев, М.М.Мышляев, О.Н.Сеньков. В кн. *Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов*. (Тез. докл. IV Всесоюз. семинара). Свердловск, 1987. С. 168

314. Н.Д.Земцова. В кн. *Структура дислокации и механические свойства металлов и сплавов.* (Тез. докл. IV Всесоюз. семинара). Свердловск, 1987. С. 61
315. Л.Г.Черных, В.А.Старенченко. В кн. *Структура дислокации и механические свойства металлов и сплавов.* (Тез. докл. IV Всесоюз. семинара). Свердловск, 1987. С. 63
316. Л.А.Корниенко, Г.Л.Балац, Б.Ф.Дударев. В кн. *Структура дислокации и механические свойства металлов и сплавов.* (Тез. докл. IV Всесоюз. семинара). Свердловск, 1987. С. 65
317. В.А.Жорин, Д.П.Шашкин, Н.С.Ениколопян. Докл. АН СССР, **278**, 144 (1984)
318. В.А.Жорин, В.Б.Федоров, В.Д.Хакимова. Докл. АН СССР, **275**, 1447 (1984)
319. И.Б.Кевдина, В.А.Жорин, В.П.Шантарович. Докл. АН СССР, **280**, 394 (1985)
320. P. Le Brun, E.Gaffet, L.Froyen, L.Delaey. *Scr. Metall. Mater.*, **26**, 1743 (1992)
321. Е.Г.Аввакумов. *Механические методы активации химических процессов.* Наука, Новосибирск, 1986
322. I.Barker, B.Ralph, N.Hansen. In *Proceedings of the 8th International Conference on Strength in Metals and Alloys (ICSMA-8).* V. 1. Tampere, 1988. P. 277
323. A.L.Windgrove. *J. Inst. Met.*, **100**, 313 (1972)
324. H.N.Hausner, M.Kumar Mal. In *Handbook of Powder Metallurgy.* Chemical Publishing Company, New York, 1982. Р. 542
325. Т.Ф.Григорьева, М.А.Корчагин, А.П.Баринова, Н.З.Ляхов. *Химия в интересах устойчивого развития*, **8**, 685 (2000)
326. H.-J.Fecht. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 33 (1995)
327. J.Eckert, J.C.Holzer, C.E.Krill, W.L.Johnson. *J. Mater. Res.*, **7**, 1751 (1992)
328. H.-J.Fecht, E.Hellstern, Z.Fu, W.L.Johnson. *Adv. Powder Metall.*, **1**, 111 (1989)
329. T.G.Nich, J.Wadsworth. *Scr. Metall.*, **25**, 955 (1991)
330. *Химия твердого состояния.* (Под ред. В.Гарнера). Изд-во иностр. лит., Москва, 1961
331. М.Я.Бернштейн, В.А.Займовский. *Механические свойства металлов.* Металлургия, Москва, 1979
332. Р.Баллуфи. В кн. *Термически активированные процессы в кристаллах.* Мир, Москва, 1973. С. 42
333. R.W.Balluffi, A.L.Ruoff. *J. Appl. Phys.*, **34**, 1634 (1963)
334. A.L.Ruoff, R.W.Balluffi. *J. Appl. Phys.*, **34**, 1848 (1963)
335. R.W.Balluffi. *Phys. Status Solidi*, **42**, 11 (1970)
336. С.М.Клоцман, А.Н.Тимофеев, И.Ш.Трахтенберг. *Физика металлов и металловедение*, **23** (2), 257 (1967)
337. П.В.Павлов, Л.В.Майоров, В.В.Пантелеев. *Физика тв. тела*, **6** (2), 382 (1964)
338. C.H.Lee, R.Maddin. *J. Appl. Phys.*, **32**, 1848 (1961)
339. E.W.Hart. *Acta Metall.*, **5**, 597 (1957)
340. Л.М.Шестopalов, Ю.П.Ромашкин. *Физика тв. тела*, **2** (12), 2998 (1960)
341. Ю.П.Ромашкин. *Физика тв. тела*, **2** (12), 3050 (1960)
342. С.В.Земский, Н.Е.Фомин, Г.К.Мальцева. *Физика и химия обработки материалов*, (4), 91 (1974)
343. С.В.Земский, П.Л.Грузин, А.С.Тихонов. *Физика и химия обработки материалов*, (5), 83 (1971)
344. М.А.Криштан, Р.И.Дубровский, О.В.Степанова. *Физика и химия обработки материалов*, (6), 88 (1973)
345. Л.Н.Лариков, А.М.Макара, А.Т.Назарчук, В.М.Фальченко. *Физика и химия обработки материалов*, (4), 113 (1971)
346. B.M.Clemens. *Phys. Rev., B, Condens. Matter*, **33** (11), 7615 (1986)
347. E.Hellstern, L.Schultz. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1163 (1986)
348. L.Schultz. *J. Less-Common Met.*, **145**, 233 (1988)
349. K.Samwer. In *Hydrogen in Disordered in Amorphous Solids.* Plenum, New York, 1986. P. 173
350. K.Samwer. *J. Less-Common Met.*, **140**, 25 (1988)
351. Y.Huang, J.Z.Jiang, H.Yasuda, H.Mori. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **58**, R 11817 (1998)
352. H.Mori, M.Komatsu, K.Takeda, H.Fujita. *Philos. Mag. Lett.*, **63**, 173 (1991)
353. H.Yasuda, H.Mori. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3747 (1992)
354. H.Yasuda, H.Mori, M.Komatsu, K.Takeda. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2173 (1992)
355. H.Mori, H.Yasuda. *Intermetallics*, **1**, 35 (1993)
356. H.Yasuda, H.Mori, T.Muraki, T.Sakata. *Z. Phys. D, At. Mol. Clusters*, **31**, 209 (1994)
357. H.Yasuda, H.Mori. *Mater. Sci. Eng., A*, **217/218**, 249 (1996)
358. H.Yasuda, H.Mori. *Z. Phys. D, At. Mol. Clusters*, **31**, 131 (1994)
359. H.Mori, H.Yasuda. *J. Microsc.*, **180**, 33 (1995)
360. H.Mori, H.Yasuda. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 327 (1998)
361. H.Yasuda, H.Mori. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 333 (1998)
362. J.Harada, K.Ohshima. *Surf. Sci.*, **106**, 51 (1981)
363. T.Matsubara, Y.Iwase, A.Momokita. *Prog. Theor. Phys.*, **58**, 1102 (1977)
364. Т.Ф.Григорьева, А.П.Баринова, В.В.Болдырев, Е.Ю.Иванов. Докл. АН, **345**, 343 (1995)
365. Т.Ф.Григорьева, А.П.Баринова, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. Докл. АН, **350**, 59 (1996)
366. T.F.Grigorieva, A.P.Barinova, E.Yu.Ivanov, V.V.Boldyrev. *Mater. Sci. Forum*, **235–238**, 577 (1997)
367. В.В.Болдырев, С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, Г.Н.Крюкова, Т.Ф.Григорьева, Е.Ю.Иванов. Докл. АН, **361**, 784 (1998)
368. Т.Ф.Григорьева, С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, Г.Н.Крюкова, А.П.Баринова, В.Д.Бельых, В.В.Болдырев. *Неорг. материалы*, **36**, 194 (2000)
369. Т.Ф.Григорьева, М.А.Корчагин, А.П.Баринова, В.В.Болдырев. *Химия в интересах устойчивого развития*, **7**, 505 (1999)
370. F.Petzoldt, B.Scholz, H.-D.Kunze. *Mater. Lett.*, **5**, 280 (1987)
371. W.L.Meng, C.W.Nieh, W.L.Johnson. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1693 (1987)
372. M.Takagi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 359 (1951)
373. J.Sambles. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Sci.*, **324**, 339 (1971)
374. G.L.Allen, R.A.Bayles, W.W.Gile, W.A.Jesser. *Thin Solid Films*, **144**, 297 (1986)
375. T.Castro, R.Reinfenberger, E.Chi, R.P.Andres. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **42**, 8548 (1990)
376. H.Yasuda, H.Mori. *Z. Phys. D, At. Mol. Clusters*, **37**, 181 (1996)
377. Ф.П.Боуден, Д.Тейбор. *Трение и смазка твердых тел.* Машгиз, Москва, 1960
378. F.P.Bowden, F.P.S.Thomas. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Sci.*, **223**, 29 (1954)
379. F.P.Bowden, P.A.Persson. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Sci.*, **260**, 433 (1961)
380. А.В.Дубнов, В.А.Сухих, И.И.Томашевич. *Физика горения и взрыва*, **7** (1), 147 (1972)
381. А.Х.Коттрелл. *Дислокации и пластическое течение.* Изд-во иностр. лит., Москва, 1958
382. Ф.Х.Уракаев, Е.Г.Аввакумов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **7**, 10 (1978)
383. А.В.Копылов, Е.Г.Аввакумов, Ф.Х.Уракаев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **4**, 8 (1979)
384. Ф.Х.Уракаев. В кн. *Трение и износ. Т. 1. Вып. 6.* Наука и техника, Минск, 1980. С. 1078
385. Ф.Х.Уракаев, Е.Г.Аввакумов, Х.Йост. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **3**, 9 (1982)
386. Ф.Х.Уракаев, И.Л.Жогин, Е.Л.Гольдберг. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **3**, 124 (1985)
387. Ф.Х.Уракаев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **7**, 5 (1978)
388. А.Н.Данник. *Избранные труды. Т. 1.* Изд-во АН УССР, Киев, 1952
389. Ф.Х.Уракаев. Дис. канд. хим. наук. ИХТТИМС СО АН СССР, Новосибирск, 1978
390. А.Е.Ермаков, Е.Е.Юрчиков, В.А.Баринов. *Физика металлов и металловедение*, **52** (6), 1184 (1981)
391. S.D.De La Torre, K.N.Tshihara, P.H.Shingu. *Mater. Sci. Eng., A*, **266**, 37 (1999)
392. J.Eckert, L.Schultz, E.Hellstern, K.Urbani. *J. Appl. Phys.*, **64**, 3224 (1988)
393. R.B.Schwarz, C.C.Koch. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 146 (1986)
394. В.М.Залкин. *Природа эвтектических сплавов и эффект контакtnого плавления.* Металлургия, Москва, 1987
395. H.Kimura, M.Y.Kimura, F.Takada. *J. Less-Common Met.*, **140**, 113 (1988)
396. А.с. 975068 СССР; *Бюл. изобрет.*, (43), 23 (1982)
397. К.Б.Герасимов, А.А.Гусев, В.В.Колпаков, Е.Ю.Иванов. *Сиб. хим. журн.*, (3), 140 (1990)

## MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS

**T.F. Grigorieva, A.P. Barinova, N.Z. Lyakhov**

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry,  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
18, Ul. Kutateladze, 630128 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)232–2847*

The current state of studies in the mechanochemical synthesis in binary metallic systems is considered. It is shown that this method is suitable for the synthesis of intermetallic compounds and solid solutions in the concentration boundaries of the equilibrium state diagrams of many binary systems. It is shown that the mechanochemical approach is most promising for the preparation of intermetallic compounds with systems with great differences between the melting points and the densities of the initial compounds, phases with a nanometer grain size and metastable phases. The main factors influencing the concentration boundaries of the existence of non-equilibrium solid solutions prepared by the mechanochemical method. It is demonstrated using numerous examples that the formation of solid solutions can be represented by several stages. At the first stage, nano-sized layered composite structures are formed with simultaneous dispersion of the initial components (the formation of a great contact area); the second stage is the synthesis of intermetallic compounds in nano-sized layered composites; at the third stage, the intermetallic compounds are dissolved in the metal solvent to give a solid solution.

Bibliography — 397 references.

*Received 24th April 2000*