

УДК 54.188

Т.Ф. ГРИГОРЬЕВА, д-р хим. наук; Т.А. УДАЛОВА;
С.В. ВОСМЕРИКОВ; Н.З. ЛЯХОВ, акад. РАН

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

С.В. ЦЫБУЛЯ, д-р физ.-мат. наук

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ВО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ И НЕСМЕШИВАЕМЫХ МЕТАЛЛАХ***Исследованы процессы механохимического взаимодействия твердого и жидкого металлов. Показано, что механохимическое образование твердых растворов во всех рассмотренных системах идет через стадии формирования устойчивых интерметаллидов.***Ключевые слова:** механохимический синтез, твердый-жидкий металл, интерметаллиды, планетарная мельница, механическая активация

Введение. Анализ литературных данных показал, что исследования механохимического взаимодействия твердого и жидкого металлов практически отсутствуют, в то время как несколько работ, посвященных механохимическому взаимодействию в системе «Cu — Hg», говорят о чрезвычайной эффективности механохимического синтеза в системах такого типа. Это и чрезвычайно высокие скорости механохимических реакций, которые трудно осуществить в твердофазном режиме, и получение перенасыщенных твердых растворов, обладающих большой избыточной свободной энергией, и ряд других особенностей, присущих механохимическому взаимодействию в этой системе [1—3].

Известно, что жидкие металлы являются самыми эффективными поверхностно-активными веществами по отношению к твердым металлам, поэтому диспергирование твердых металлов в присутствии жидких существенно облегчается [4]. Хорошая смачиваемость твердого металла жидким металлом, обеспечивает большую контактную поверхность между реагентами. В случае достаточного количества жидкой фазы, практически вся поверхность твердофазного компонента становится контактной поверхностью, в то время как при взаимодействии твердых фаз контактная поверхность составляет 10^{-5} — 10^{-4} от общей поверхности [5].

Целью работы было изучение стадийности механохимического взаимодействия в системе «твердый — жидкий металлы» при небольшом содержании жидкой фазы (концентрационная область твердых растворов). Для исследования были выбраны системы с галлием, т. к. этот металл находится в жидком состоянии уже при 30 °С, и с некоторыми легкоплавкими металлами — индием, оловом, висмутом, которые в условиях механической активации в высокоэнергетической планетарной мельнице типа АГО плавятся на шарах, в результате чего возникают пары «твердый — жидкий

металл». В качестве твердого (более тугоплавкого) компонента использовали вольфрам, медь, никель, железо.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ использовали: медный порошок ПМС-1, карбонильный никель марки ПНК, карбонильное железо ПЖК, олово ПОЭ, галлий — ГОСТ 12797-77, индий — ГОСТ 10297-94, висмут — ТУ 6-09-3616-82. Механохимический синтез проводили в атмосфере аргона (во избежание окисления металлов), в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [2]. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 оборотов в минуту.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре URD-63, оснащенный графитовым монохроматором, на CuK_α излучении.

Электронно-микроскопические исследования выполняли на электронных микроскопах высокого разрешения JEM-2010 и JEM-400.

Результаты и обсуждение. На примере различных систем («Cu — Ga» и «Ni — Ga» и др.) было проведено исследование взаимодействия между жидким и твердым металлами как при механической активации, так и без нее.

Согласно равновесной диаграмме состояния (рисунок 1) в системе «Cu — Ga» существует несколько интерметаллических соединений и достаточно широкая концентрационная область твердых растворов. При взаимодействии возможны химические реакции с образованием любых из имеющихся интерметаллических фаз.

В системе «Cu — Ga» термодинамически разрешены 3 реакции:

- 1) $\text{Cu} + 20 \text{ ат. \% Ga} \rightarrow \text{Cu}(\text{Ga})$ — твердый раствор;
 $\Delta H_{\text{см}}(\text{Cu } 20 \text{ ат. \% Ga}) = -9 \text{ кДж/моль.}$
- 2) $\text{Cu} + 20 \text{ ат. \% Ga} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ga}_4 + \text{Cu};$
 $\Delta H(\text{Cu } 34 \text{ ат. \% Ga}) = -13 \text{ кДж/моль.}$

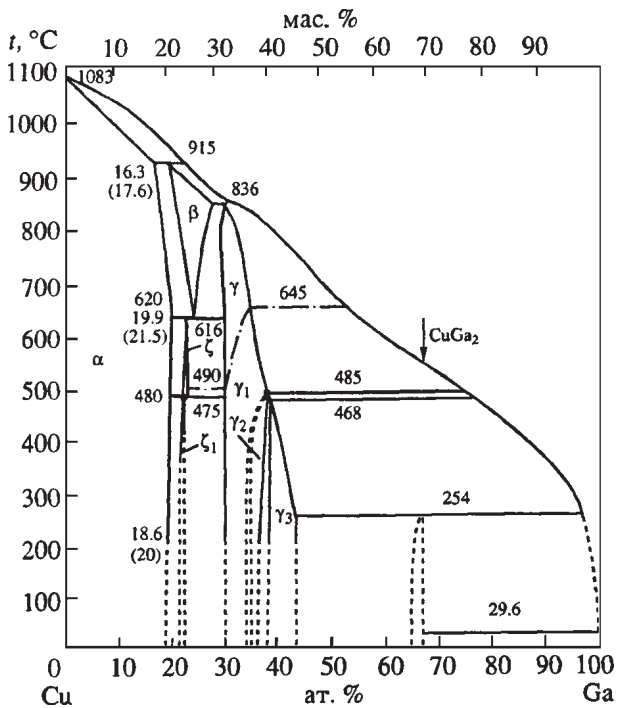
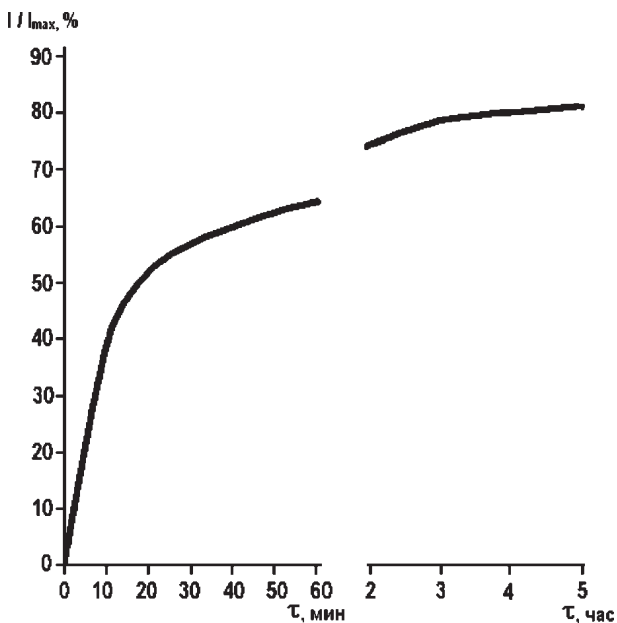


Рисунок 1 — Равновесная диаграмма состояния системы «Cu — Ga»

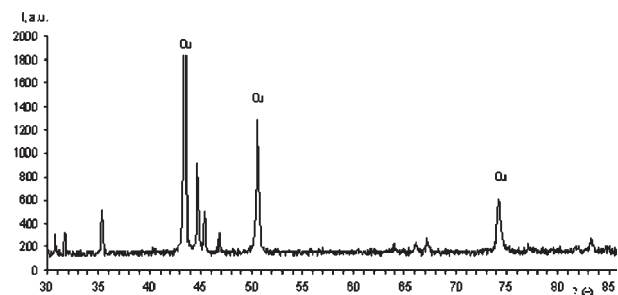
3) $\text{Cu} + 20 \text{ ат. \% Ga} \rightarrow \text{CuGa}_2 + \text{Cu}$;
 $\Delta H (\text{Cu } 66 \text{ ат. \% Ga}) = -11 \text{ кДж/моль}$.

Без механической активации сразу же после смешивания компонентов в системе «Cu — Ga» при температуре 37 °С образуется интерметаллид CuGa_2 и остается непрореагировавшая часть меди. Экспериментально наблюдается протекание только третьей из выше представленных реакций до полного расходования галлия.

Скорость роста интерметаллида CuGa_2 наибольшая в течение первых 10 минут (рисунок 2). Затем она постепенно уменьшается. Полностью

Рисунок 2 — Изменение относительной интенсивности пика CuGa_2 (011) от времени взаимодействия компонентов смеси $\text{Cu} + 20 \text{ ат. \% Ga}$, смешанных при 37 °С

процесс заканчивается через 48 часов. К этому времени в результате взаимодействия с медью весь исходный галлий исчезает. Продуктом этого синтеза является интерметаллид CuGa_2 с размером областей когерентного рассеивания рентгеновских лучей свыше 100 нм. Часть меди, не прореагировавшая с галлием, остается в чистом виде. Последующая выдержка при той же температуре в течение месяца не изменяет фазовый состав смеси, несмотря на то, что ее равновесному состоянию отвечает только область твердых растворов. Т. е., при химическом взаимодействии между порошком меди и жидким галлием без механической активации в смеси, рассчитанной на концентрацию твердого раствора, образуется только интерметаллид с наибольшим содержанием галлия, несмотря на избыток меди. В условиях механической активации взаимодействие порошка меди с жидким галлием при той же температуре приводит к образованию интерметаллида CuGa_2 уже через 10 секунд (рисунок 3). При этом его содержание в смеси соответствует тому количеству, которое образуется без механической активации только после нескольких часов выдержки. Дифракционные отражения образовавшейся фазы свидетельствуют о том, что она находится в кристаллическом состоянии с размером областей когерентного рассеивания рентгеновских лучей также более 100 нм. Параметры решетки соединения CuGa_2 ($a = 0,2827 \text{ нм}$, $c = 0,5824 \text{ нм}$), синтезированного механическим легированием, близки к табличным данным (тетрагональная решетка, $a = 0,2836 \text{ нм}$, $c = 0,5843 \text{ нм}$). Дифракционные линии меди практически не уширяются, в то время как их интенсивность несколько снижается. Параметр решетки меди также остается без изменений и близок к табличным данным ($a = 0,36151 \text{ нм}$). Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы продукта после 10 с механической активации смеси $\text{Cu} + 20 \text{ ат. \% Ga}$ имеют микрометрические размеры и пластинчатое строение (рисунок 4). Увеличение времени активации до 20 с практически не изменяет морфологию продукта, хотя, согласно данным рентгенофазового анализа, за это время практически весь галлий ушел на образование интерметаллида CuGa_2 .

Рисунок 3 — Дифрактограммы смеси «порошок меди — галлий» (20 мас. % Ga) после МА в течение 10 с (все необозначенные пики относятся к CuGa_2)

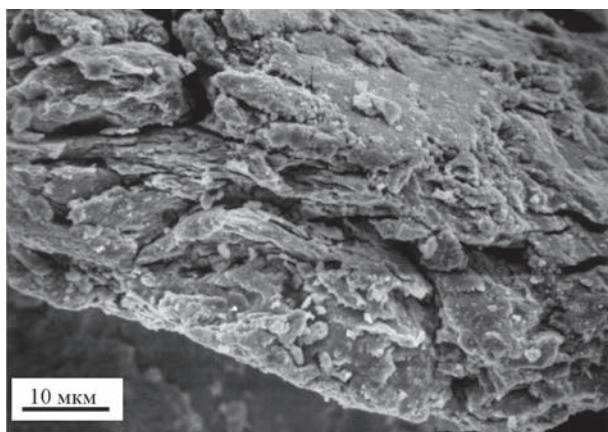


Рисунок 4 — Микрофотография образца Cu + 20 ат. % Ga после 10 с активации

Последующая механическая активация к концу первой минуты сопровождается появлением фазы Cu_9Ga_4 и началом снижения интенсивности отражений как от фазы CuGa_2 , так и от меди (рисунок 5). Через 3 минуты активации на дифрактограмме сохраняется фаза Cu_9Ga_4 , тогда как дифракционные отражения от интерметаллида CuGa_2 практически полностью исчезают. Интенсивность дифракционных отражений от меди значительно уменьшается. Однако угловое положение линий остается неизменным, что указывает на отсутствие образования твердых растворов на ее основе (см. рисунок 5).

Параметр решетки синтезированного механической активацией интерметаллида Cu_9Ga_4 , равный 0,8731(3) нм, соответствует содержанию 33 ат. % Ga. Области когерентного рассеивания рентгеновских лучей в этом интерметаллиде зна-

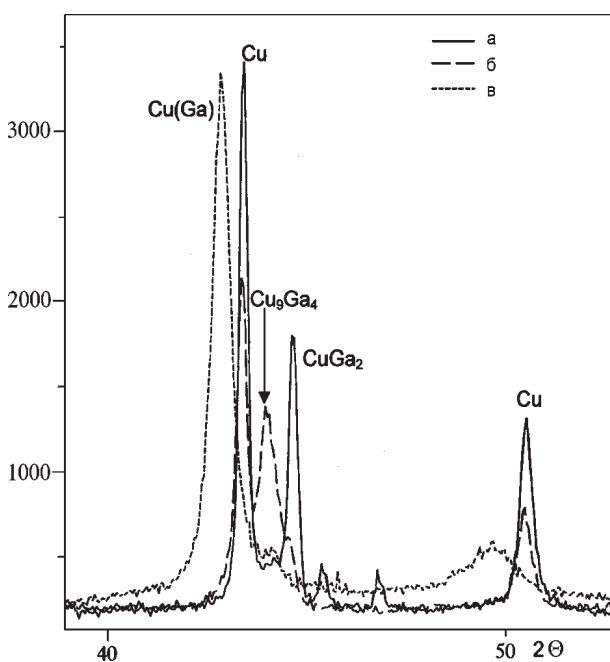


Рисунок 5 — Дифрактограммы смеси «порошок меди + галлий» (20 мас. % Ga) после МА в течение: а — 1 мин; б — 3 мин; в — 20 мин

чительно меньше, чем у соединения CuGa_2 , и составляют 16—18 нм.

Скорость образования интерметаллида Cu_9Ga_4 существенно ниже скорости формирования фазы CuGa_2 . Дальнейшая активация приводит к снижению интенсивности дифракционных отражений от соединения Cu_9Ga_4 и появлению отражений, указывающих на образование твердых растворов на основе меди. Количество твердого раствора постепенно растет, и через 20 минут продукт механического легирования представляет собой твердый раствор с г.ц.к.-решеткой и следами фазы Cu_9Ga_4 . Заметное увеличение ширины пиков интенсивности отражений от твердого раствора свидетельствует о его переменном составе. Средний параметр решетки твердого раствора составляет 0,3667 нм (для чистой меди $a = 0,3615$ нм). Электронная дифракция показала, что образовавшийся продукт соответствует твердому раствору, что совпадает с рентгенографическими данными.

Таким образом, при смешении медного порошка с жидким галлием в соотношении, рассчитанном на образование твердого раствора (Cu + 20 ат. % Ga), образуется интерметаллид CuGa_2 и сохраняется непрореагировавшая медь. При механической активации аналогичной смеси наблюдается ряд последовательных реакций:



Первая стадия — образование интерметаллида CuGa_2 ($\Delta H_{\text{обр}} = -11$ кДж/моль) — идет 1 минуту и продолжается до полного расходования галлия; вторая — образование интерметаллида Cu_9Ga_4 ($\Delta H_{\text{об}} = -13$ кДж/моль) — продолжается до 3 минут активации и до полного расходования интерметаллида CuGa_2 ; третья — формирование твердого раствора ($\Delta H_{\text{об}} = -9$ кДж/моль) — продолжается до 20 минут активации и заканчивается полным расходованием интерметаллида Cu_9Ga_4 . Все образующиеся фазы соответствуют низкотемпературной части равновесной диаграммы состояния системы «Cu — Ga» (см. рисунок 1). При этом необходимо обратить внимание, что, несмотря на то, что в системе «Cu — Ga» энтальпия смешения отрицательна для всех концентрационных областей, при поэтапном рассмотрении последней стадией механохимического взаимодействия меди и галлия является образование твердого раствора из наиболее устойчивой интерметаллической фазы.

Равновесная диаграмма состояния системы «Ni — Ga» (рисунок 6) свидетельствует о широкой концентрационной области твердых растворов галлия в никеле, а также о наличии нескольких интерметаллидов. Теплота смешения твердого раствора с содержанием 20 ат. % Ga, рассчитанная по методу Миедемы, составляет -24 кДж/моль. Теплоты образования интерметаллических соединений также значительны. Для смеси Ni +

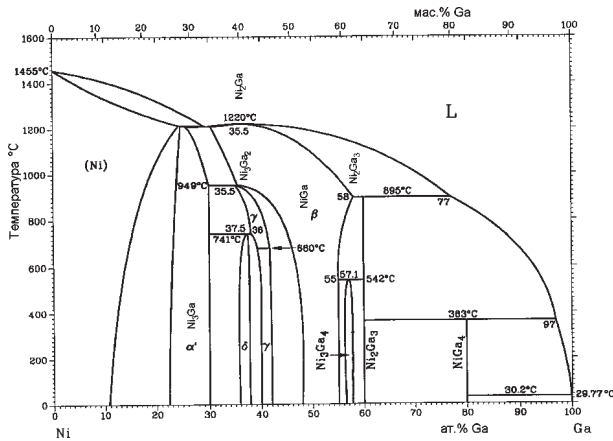


Рисунок 6 — Равновесная диаграмма состояния системы «Ni — Ga»

20 ат. % Ga термодинамически разрешены реакции синтеза всех интерметаллических соединений: NiGa₄; Ni₂Ga₃; NiGa; Ni₃Ga; Ni(Ga) — твердый раствор.

При смешении порошка никеля с 20 ат. % жидкого галлия формируется интерметаллид NiGa₄ и остается избыточный никель. После этого реакция останавливается, и даже при хранении в течение 2 лет при комнатной температуре смесь осталась без изменений.

Механохимический синтез твердых растворов начинается с образования промежуточной фазы NiGa₄, содержащей максимальное количество легкоплавкого галлия по сравнению с другими соединениями этой системы (рисунок 7).

Скорость образования этого интерметаллида чрезвычайно высока. После того, как в процессе механической обработки весь галлий расходуется на соединение NiGa₄, начинается образование следующей интерметаллической фазы, Ni₂Ga₃. Формирование твердых растворов на основе никеля происходит в результате взаимодействия между оставшимся никелем и одним из промежуточных соединений. При этом скорость образования твердых растворов значительно ниже, чем

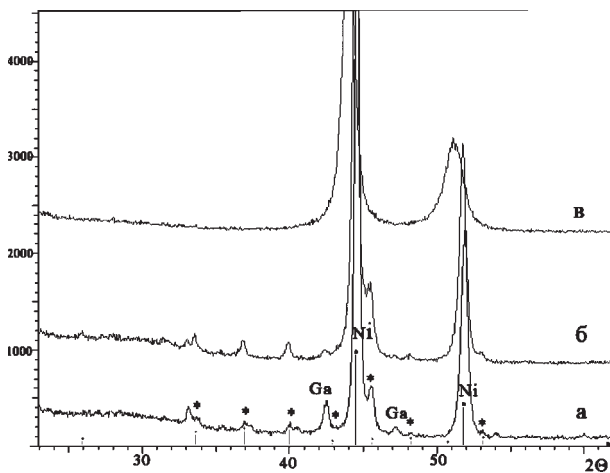
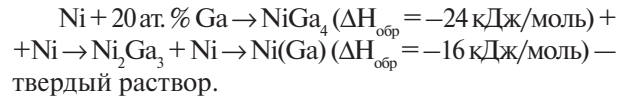


Рисунок 7 — Дифрактограммы смеси порошок «никель + галлий» (20 мас. % Ga) после МА в течение (*-фаза NiGa₄): а — 40 с; б — 8 мин; в — 20 мин

скорости синтеза интерметаллидов, т. е. после 8 минут мехактивации.

Таким образом, при смешении порошка никеля с жидким галлием в соотношении, рассчитанном на образование твердого раствора (Ni + 20 ат. % Ga), образуется интерметаллид NiGa₄ и сохраняется непрореагировавший никель. При механической активации аналогичной смеси наблюдается ряд последовательных реакций:



Согласно равновесной диаграмме состояния, в системе «Ni — Bi» практически отсутствует взаимная твердофазная растворимость, но существуют два интерметаллических соединения: NiBi и NiBi₃. Расчеты по методу Миедемы показали, что энтальпии для этих концентраций составляют −4 кДж/моль и −1 кДж/моль соответственно.

Рентгенографическое исследование процесса механического сплавления в смеси Ni + 3 ат. % Bi показало, что после 10—20 с механической активации образуется интерметаллид NiBi, который содержит 50 ат. % Bi (рисунок 8). Дальнейшая активация ведет к росту фазы NiBi и к снижению интенсивности дифракционных отражений висмута, и этот процесс продолжается до полного расходования легкоплавкого компонента, который уходит на образование интерметаллида. На начальной стадии процесса механического сплавления образуется смесь фаз NiBi и Ni. Рост интенсивности дифракционных отражений интерметаллида NiBi не сопровождается изменением параметра решетки никеля.

Можно предположить, что на этом этапе практически весь висмут участвует в образовании интерметаллида NiBi и не входит в элементарную ячейку никеля для образования твердого раствора. Дальнейшая механическая активация этой смеси интерметаллида с избыточным никелем приводит к снижению концентрации интерметаллида и к появлению сдвига отражений никеля в малоугловую область, что говорит о начале образования твердого раствора висмута

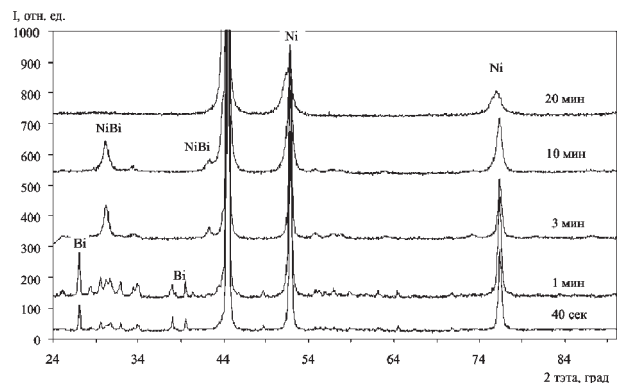


Рисунок 8 — Дифрактограммы смеси «Ni — Bi» после механической активации

на основе никеля. Параметр решетки никеля увеличивается и после 10 минут активации составляет $a = 0,3258$ нм, причем к $\tau = 30$ мин фаза NiBi практически полностью исчезает, увеличивается сдвиг отражений в малоугловую область, при этом параметр решетки твердого раствора возрастает до $a = 0,3544$ нм. При увеличении времени активации наблюдается дальнейший сдвиг отражений никеля в малоугловую область, при $\tau = 90$ мин $a = 0,3558$ нм, а при $\tau = 120$ мин $a = 0,3567$ нм [6—9]. В этом случае, так же как и в предыдущих, несмотря на то, что система характеризуется отрицательной энтальпией смешения, последней стадией является реакция образования твердого раствора из устойчивого интерметаллического соединения.

Согласно равновесной диаграмме состояния в системе «Cu — Sn» предельная концентрация олова в твердом растворе при 770 К составляет 8,7 ат. %. В этой системе равновесными при комнатной температуре являются ϵ -фаза, базирующаяся на основе интерметаллида Cu_3Sn , с границами гомогенности $25,7 \div 27,5$ ат. (39,2 \div 41,0 мас.) % Sn, и η -фаза на основе интерметаллида Cu_6Sn_5 , содержащего 45,5 ат. (60,9 мас.) % Sn.

Теплоты образования сплавов:

$\Delta H \text{ Cu } 20 \text{ ат. \% Sn} = -5,5 \text{ кДж/г-ат}$; $\Delta H \text{ Cu}_3\text{Sn} = -7,8 \text{ кДж/г-ат}$; $\Delta H \text{ Cu}_6\text{Sn}_5 = -5,9 \text{ кДж/г-ат}$ [10]. При взаимодействии порошка меди с 20 ат. % олова термодинамически разрешен синтез и интерметаллидов Cu_3Sn и Cu_6Sn_5 , и твердого раствора, при этом образование Cu_3Sn термодинамически предпочтительнее.

Исследование механохимического образования пересыщенного твердого раствора с содержанием олова 8,7 ат. % (15,1 мас. %) показало, что уже за 20 секунд активации смеси меди с 15 мас. % олова появляется фаза на основе Cu_6Sn_5 (рисунок 9). Далее с уменьшением содержания β -олова идет рост интенсивности отражений интерметаллида Cu_6Sn_5 без изменения положения дифракционных пиков меди. Определяемый параметр решетки меди соответствует табличному. При $\tau = 5$ мин все отражения меди резко уширя-

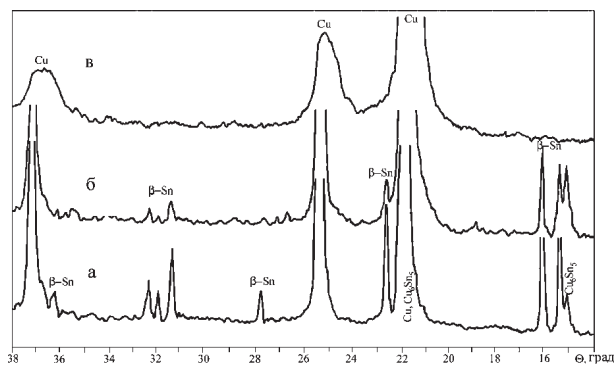


Рисунок 9 — Дифрактограммы смеси «медь — олово» (16 мас. % Sn) после механической активации в течение: а — 30 с; б — 2 мин; в — 10 мин

ются, появляется асимметрия в малоугловую область, что свидетельствует об образовании твердого раствора. При дальнейшей активации идет увеличение параметра элементарной ячейки твердого раствора.

Таким образом, как и предыдущих случаях, первой формируется фаза, с наибольшим содержанием легкоплавкого компонента Cu_6Sn_5 , хотя термодинамически ее образование менее выгодно, чем фазы Cu_3Sn . Стадийность образования твердого раствора для системы «Cu — Sn», которая имеет отрицательную энтальпию смешения, такова:



Твердый раствор, как и в предыдущих случаях, образуется из устойчивого интерметаллида.

Равновесная растворимость железа и олова друг в друге весьма незначительна и составляет при комнатной температуре менее 2 ат. % Sn в α -Fe и существуют два интерметаллических соединения. Согласно расчетам по методу Миедемы, теплота смешения в области интерметаллических соединений FeSn_2 и FeSn составляет соответственно $-1,3$ и -2 кДж/моль. В [10] указано, что экспериментально измеренная теплота образования интерметаллида FeSn составляет -8 кДж/моль. Для интерметаллида FeSn_2 такие данные отсутствуют.

При механической активации смеси железа с оловом, взятых в соотношении на образование твердого раствора, уже к концу первой минуты образуется интерметаллид с наибольшим содержанием олова FeSn_2 и остается избыточное железо. Только дальнейшая активация этой смеси приводит к образованию твердого раствора олова в железе.

Таким образом, при механической активации смеси Fe + 20 ат. % Sn наблюдается подобная предыдущим случаям последовательность реакций:



Образования интерметаллида FeSn не наблюдалось.

В системе «Ni — In», согласно равновесной диаграмме состояния, граница твердого раствора индия в никеле (α -фаза) при 908 °С достигает 12 ат. (21 мас.) %, при 600 °С снижается к 5 ат. %, а при 400 °С — составляет менее 0,8 ат. % In. Экспериментально определенные теплоты образования интерметаллических соединений отличаются от теплот смешения, рассчитанных по методу Миедемы (таблица 1).

Для смеси никеля и индия термодинамически разрешены химические реакции образования всех интерметаллических соединений, наиболее предпочтительно образование NiIn или Ni_2In_3 .

При исследовании процесса механохимического сплавления смеси порошков никеля с 11,3 ат. % индия (20 мас. %) было установлено, что уже за 1 минуту обработки появляется фаза η - Ni_3In_2 , а при

Таблица 1 — Энтальпии образования интерметаллидов в системе «Ni — In» [11]

Соединение	$\Delta H_{обр}$ (эксп), кДж/моль
Ni ₃ In	-21
Ni ₂ In ₃	-25 ± 1
NiIn	-25
Ni ₁₃ In ₉	-17
Ni ₂ In	-17
Ni ₃ In	-13
Ni 20 ат. % In	-7

$\tau = 3 \div 5$ мин образуется фаза NiIn. Когда на дифрактограммах уже полностью отсутствуют рефлексы индия, параметр решетки фазы Ni еще остается неизменным: $a = 0,3525$ нм. Только при дальнейшем увеличении времени активации параметр решетки начинает расти, что свидетельствует о начале образования твердого раствора на основе никеля. Одновременно наблюдается уширение дифракционных пиков Ni, особенно значительное в дальней области углов отражения.

При механохимическом синтезе в системе «Ni — In» последовательность реакций выглядит следующим образом: Ni + 20 ат. % In → Ni₃In₇ + Ni → NiIn + Ni → Ni(In).

В таблице 2 суммированы экспериментально полученные результаты исследования последовательности фазовых превращений при взаимодействии жидкого и твердого металлов с механической активацией и без нее.

В таблице 3 представлена последовательность превращений в системах, когда пара «твердый — жидкий металлы» формируется в процессе механической активации. Данные для системы «Cu — Hg» даны по [11].

Выводы. Последовательность механохимического образования твердых растворов во взаимо-

Таблица 2 — «Твердый — жидкий металлы»

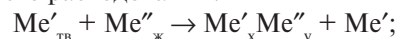
Интерметаллиды согласно р.д.с. и энтальпии их образования, кДж/моль	Последовательность фазовых превращений
Cu ₇ Hg ₆ (-14) Cu(Hg) до 5 ат. % при 930 °C (-4,5)	<u>Без МА</u> Cu + 17 ат. % Hg → Cu ₇ Hg ₆ + Cu <u>При МА</u> Cu + 17 ат. % Hg → Cu ₇ Hg ₆ + Cu → Cu(Hg)
NiGa ₄ (-24) Ni ₃ Ga ₄ (-33) NiGa (-36) Ni(Ga) (-16)	<u>Без МА</u> Ni + 20 ат. % Ga → NiGa ₄ + Ni <u>При МА</u> Ni + 20 ат. % Ga → NiGa ₄ + Ni Ni ₃ Ga ₄ + Ni → NiGa + Ni → Ni(Ga)

Таблица 3 — Пара «твердый — жидкий металлы», формирующаяся в ходе механической активации

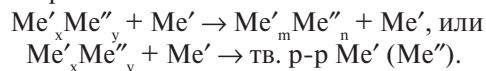
Интерметаллиды согласно р.д.с. и энтальпии их образования, кДж/моль	Последовательность фазовых превращений
Cu ₆ Sn ₅ (-8) Cu ₃ Sn (-7) Cu(Sn) (-3)	Cu + 20 ат. % Sn → Cu ₆ Sn ₅ + Cu → Cu ₃ Sn + Cu → Cu(Sn)
Ni ₃ In ₇ (-21) Ni ₂ In ₃ , NiIn, (-25) Ni(In) (-4,5)	Ni + 10 ат. % In → Ni ₃ In ₇ + Ni → NiIn + Ni → Ni(In)
NiBi ₃ , (-1) NiBi (-4) Ni(Bi) (-0,5)	Ni + 3 ат. % Bi → NiBi + Ni → Ni(Bi)
FeSn FeSn ₂ (-8) Fe(Sn) (-2)	Fe + 30 ат. % Sn → FeSn ₂ + Fe → Fe(Sn)

действующих металлических системах с участием легкоплавкого компонента выглядит следующим образом:

- формирование поверхности твердофазного компонента за счет диспергирования;
- формирование контактной поверхности за счет быстрого растекания жидкого металла по образующейся в ходе механической активации поверхности твердого с образованием тонких слоев (механокомпозиты);
- если в системе, согласно равновесной диаграмме состояния, имеются и твердофазная растворимость, и интерметаллические соединения, то при смешении твердого металла с жидким (соотношение в концентрационной области твердого раствора), без механической активации на контактной поверхности образуется интерметаллическое соединение с наибольшим содержанием жидкого компонента, и на этом процесс заканчивается;
- при механической активации аналогичной смеси на первом этапе также наблюдается образование интерметаллического соединения с наибольшим содержанием легкоплавкого компонента до полного его расходования:



- механохимическое взаимодействие между оставшимся твердым металлом и образовавшимся первым интерметаллидом до полного расходования последнего с образованием следующего, согласно диаграмме состояния, интерметаллида или твердого раствора:



Следует отметить, что формирование твердого раствора всегда происходит из устойчивого интерметаллического соединения. Это происходит,

по-видимому, за счет того, что частицы компонентов реакционной смеси достигают наноразмеров.

Список литературы

1. Способ приготовления пломбировочной амальгамы: а.с. 1547103 / Е.Ю. Иванов, В.В. Болдырев, Т.Ф. Григорьева, М.Э. Бутовский, В.М. Мясников, Г.П. Черныш. — Приор. от 14.06.85.
2. Способ приготовления пломбировочной амальгамы: а.с. 1585942 / В.В. Болдырев, Е.Ю. Иванов, Т.Ф. Григорьева, Т.И. Самсонова, Г.П. Черныш, В.П. Чуев, А.Г. Сорокин, М.Э. Бутовский. — Приор. от 24.06.86.
3. Способ приготовления пломбировочной амальгамы: а.с. 1630035 / Т.Ф. Григорьева, Е.Ю. Иванов, В.В. Болдырев, Е.И. Петрачков, Т.И. Самсонова. — Приор. от 19.05.87.
4. Лихтман, В.И. Физико-химическая механика металлов / В.И. Лихтман, Е.Д. Шукин, П.А. Ребиндер. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 303 с.
5. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. — М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1971. — 488 с.
6. Рентгенографическое исследование начальных стадий процесса сплавления пересыщенных твердых растворов / Т.Ф. Григорьева [и др.] // ДАН. — 1995. — Т. 345, № 3. — С. 343—347.
7. Исследование микроструктуры пересыщенных твердых растворов, полученных механохимическим сплавлением / В.В. Болдырев [и др.] // ДАН. — 1998, Т. 361, № 6. — С. 784—787.
8. Фазообразование и эволюция микроструктуры при механохимическом получении метастабильных твердых растворов / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Неорганические материалы. — 2000. — Т. 36, № 2. — С. 194—200.
9. Эволюция микроструктуры при механохимическом получении метастабильных твердых растворов / С.В. Цыбуля // II конф. «Материалы Сибири»: тез. докл. — Барнаул, 1998. — С. 19—20.
10. Transition metal alloys. In Cohesion and structure / De Boer F.R. [et al.]. — Vol. 1. — North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1988.
11. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез метастабильных интерметаллических фаз и их реакционная способность / Т.Ф. Григорьева. — автореф. дис. ... канд. хим. наук; ИХТТИМС СО АН СССР. — Новосибирск, 1989. — 132 с.

Grigorieva T.F., Udalova T.A., Vosmerikov S.V., Lyakhov N.Z., Tsybulya S.V.

The study of products of mechanochemical synthesis in interacting and non-interacting metallic systems

The processes of mechanochemical interaction between solid and liquid metals were investigated. It was shown that the mechanochemical formation of solid solutions in the metallic systems goes through a stage of formation of stable intermetallic compounds.

Поступила в редакцию 10.08.2012.