

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В УСЛОВИЯХ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

П.А. Витязь, В.И. Жорник, С.А. Ковалева,
Т.Л. Талако, Т.Ф. Григорьева

УДК 546.56+546.681+546.87

РЕФЕРАТ

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ, МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ ПОРОШКИ

В работе методами рентгеновской дифракции, электронной сканирующей, атомно-силовой и оптической микроскопии изучены структурно-фазовые превращения двойных металлических систем $\text{Cu}-20\% \text{Me}$, $\text{Fe}-20\% \text{Me}$, где $\text{Me}=\text{Ti}$, Zr в условиях механической активации и их влияние на формирование микроструктуры продуктов механохимического синтеза металл-оксидных систем $\text{Cu}/\text{Me}-\text{CuO}$ и $\text{Fe}/\text{Me}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что использование наноструктурированных механокомпозитов Cu/Me и Fe/Me в качестве восстановителя в экзотермических реакциях взаимодействия с оксидами в ходе механической активации снижает интенсивность взаимодействия оксида и активного металла и приводит к управляемому формированию композиционных тройных металлоксидных частиц с ламинарной структурой и образованию сложных оксидов.

ABSTRACT

MECHANOCHEMICAL REACTION, MECHANICAL ACTIVATION, METALLO OXYDE POWDERS

The oxidation-reduction reactions in the metal oxide systems of type $\text{Me}-\text{CuO}$ and $\text{Me}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ with active metals ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Zr}$) can lead to thermal explosion. It was proposed to use mechanochemically obtained composite structures of active metals of type Cu/Me and Fe/Me as a reductant produced by the intensive mechanical activation. The results of investigation of effect of the structures of binary metallic nanostructured mechanocomposites precursors Cu/Me , Fe/Me on the processes of structure formation of synthesis products of systems of type $\text{Cu}/\text{Me}-\text{CuO}$ and $\text{Fe}/\text{Me}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ are given. It was shown that using of the mechanocomposites Cu/Me and Fe/Me provides controlled flowing of the the redox reactions without causing thermal explosion forming the composite structure of the powders .

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсно-упрочненные оксидами композиционные сплавы $\text{Cu}-\text{CuO}$ и $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ являются перспективными конструкционными материалами для использования в машиностроении, ядерной энергетике, электротехнике. Известными способами получения материалов подобного класса являются термическое окисление, электроосаждение из растворов, внутреннее окисление, проведение окислительно-восстановительных реакций в инертной атмосфере в присутствии различных металлов-восстановителей, в том числе и при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) [1,2]. В последние годы развивается метод механохимического получения дисперсно-упрочненных оксидами порошков с последующим их компак-

тированием. Так, исследования процессов механического сплавления, проведенные авторами [3] в системах «оксид железа-металл (Fe , Ni , Ti , Zr)», показали, что при деформационных воздействиях в процессе сдвига под давлением в наковальнях Бриджмена уже при комнатных температурах происходят окислительно-восстановительные реакции с образованием железа и вторичных оксидов железа нестехиометрического состава ($\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$, Fe_{1-x}O). Последующий отжиг завершает окислительно-восстановительные реакции.

Использование планетарной шаровой мельницы при обработке порошков металл-оксидных смесей приводит к превращениям аналогичным протекающим процессом сдвига под давлением. При этом отличительными особенностями меха-

нической активации (МА) в планетарной шаровой мельнице являются локальный разогрев, а также процессы измельчения зерен и субзерен частиц с деформационным перемешиванием. Это приводит к формированию высокоразвитых контактных поверхностей между исходными компонентами и высоких концентраций различного типа дефектов в приграничных областях, что и является причиной ускорения структурно-фазовых превращений в химически активных системах.

Ранее исследованные механохимические реакции восстановления оксидов [3–5] показали, что МА гематита в планетарной шаровой мельнице на воздухе приводит к образованию вторичного нестехеометричного магнетита. Добавление $\alpha\text{-Fe}$ при МА в инертной атмосфере аргона способствует растворению Fe_2O_3 в матрице $\alpha\text{-Fe}$ и восстановлению $\alpha\text{-Fe}$ с образованием вюстита Fe_{1-x}O с дефектными комплексами Fe-O в $\alpha\text{-Fe}$. При МА смеси гематита с титаном растворение оксида происходит более активно, чем в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ с образованием твердых растворов Fe-Ti , а в результате реакции в системе с цирконием железо из гематита переходит в $\alpha\text{-Fe}$ с образованием ZrO_2 и интерметаллида Fe_2Zr . При этом авторы отмечают, что использование активных металлов циркония и титана в качестве восстановителей оксидов меди и железа приводят к протеканию реакций при МА на уровне теплового взрыва.

Для управления механизмом и кинетикой реакций можно использовать в качестве восстановителя механохимически полученные композиционные структуры активного металла в более инертной матрице.

Целью данной работы является изучение влияния структуры механокомпозитов-прекурсоров Cu/Me , Fe/Me ($\text{Me}=\text{Ti}$, Zr) на формирование металлоксидных композитов систем Cu/Me-CuO и $\text{Fe/Me-Fe}_2\text{O}_3$ при интенсивной механической активации в планетарной шаровой мельнице.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На первом этапе для получения механокомпозитов-прекурсоров использовались порошки меди ПМС-1, карбонильного железа ПЖК, циркония М-41, титана ПТОМ. Механическая ак-

тивация проводилась в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в атмосфере аргона (объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин). Количественное соотношение компонент в механокомпозитах составляло 80 % Fe : 20 % Me и 80 % Cu : 20 % Me . Механическая активация проводилась с длительностью 4 и 20 мин.

На втором этапе выполнялась механическая активация смесей состава CuO-Cu/Me и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe/Me}$ в соотношении 25:75 с длительностью 2 мин и 4 мин соответственно.

Изучение фазового состава порошковых композитов проводилось на дифрактометре D8 Advance в характеристическом излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) с использованием базы данных рентгенографических стандартов ICDD PDF-2. Полуколичественный фазовый анализ состава полученного продукта проводился в ПО EVA с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio). Эта величина равна отношению интенсивностей 100 % линий I/I_c вещества и корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в смеси, содержащей по 50 мас. % компонентов.

Расчет и уточнение микроструктурных параметров выполнялись по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного разложения дифрактограмм по процедуре Pawley в ПО «TOPAS». Для описания формы пика использовалась функция псевдо-Фойгта. Расчет параметров микроструктуры проводился с учетом совместного вклада в уширение пиков размера кристаллитов ($\langle L \rangle$) и микронапряжений (e_c). Для расчета среднего размера кристаллитов применялась функция Лоренца, микронапряжений – функция Гаусса. Для исследования структуры полученных образцов использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) высокого разрешения MIRA\TESCAN с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Диаметр электронного зонда составлял 5,2 нм, область возбуждения – 100 нм. Получены изображения в прямых и обратно рассеянных электронах, что позволило исследовать распределение химических элементов по поверхности.

Исследования морфологических характе-

ристик и топографии поверхности получаемых продуктов проводились на атомно-силовом микроскопе NT-206 (Microtestmachines, г. Гомель) стандартными коммерческими V-образными зондами NSC11 (Mikromasch).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В системах **Cu-Me**, **Fe-Me** компоненты обладают высокой энергией химического взаимодействия:

$$\Delta H_{см Cu-Ti} \approx -17 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{см Cu-Zr} \approx -30 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{см Fe-Ti} \approx -15 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{см Fe-Zr} \approx -20 \text{ кДж/моль} [6,7].$$

И, согласно равновесным диаграммам состояния, в системах возможно образования ряда интерметаллических соединений [8]. Поэтому существует большая вероятность прохождения механохимических реакций с образованием интерметаллических соединений и твердых растворов в процессе формирования механокомпозитов за сравнительно короткий период обработки.

Рентгенофазовые исследования продуктов механохимического взаимодействия порошков **Fe-20 мас. % Me** и **Cu-20 мас. % Me** показали, что увеличение длительности МА с 4 мин до 20 мин приводит к существенному снижению интенсивности дифракционных отражений меди и железа и значительному их уширению, что обусловлено уменьшением их размеров кристаллитов (рисунки 1 – 4). В ходе механической активации в системах **Cu-Me** и **Fe-Me** дифракционные отражения титана и циркония становятся размытыми, а затем рефлексы циркония исчезают. При этом изменения параметров решетки (а) фаз меди и железа, несмотря на значительную разницу в атомных радиусах ($R_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$, $R_{Fe} = 1,26 \text{ \AA}$, $R_{Zr} = 1,60 \text{ \AA}$, $R_{Ti} = 1,47 \text{ \AA}$), не происходит, что достаточно обоснованно свидетельствует о возможном распределении циркония и титана по границам железа и меди [9].

По данным рентгенофазового анализа МА металлических систем с титаном (рисунки 1 – 3) в отличие от циркония (рисунки 2 – 4) сопровождается образованием незначительного количе-

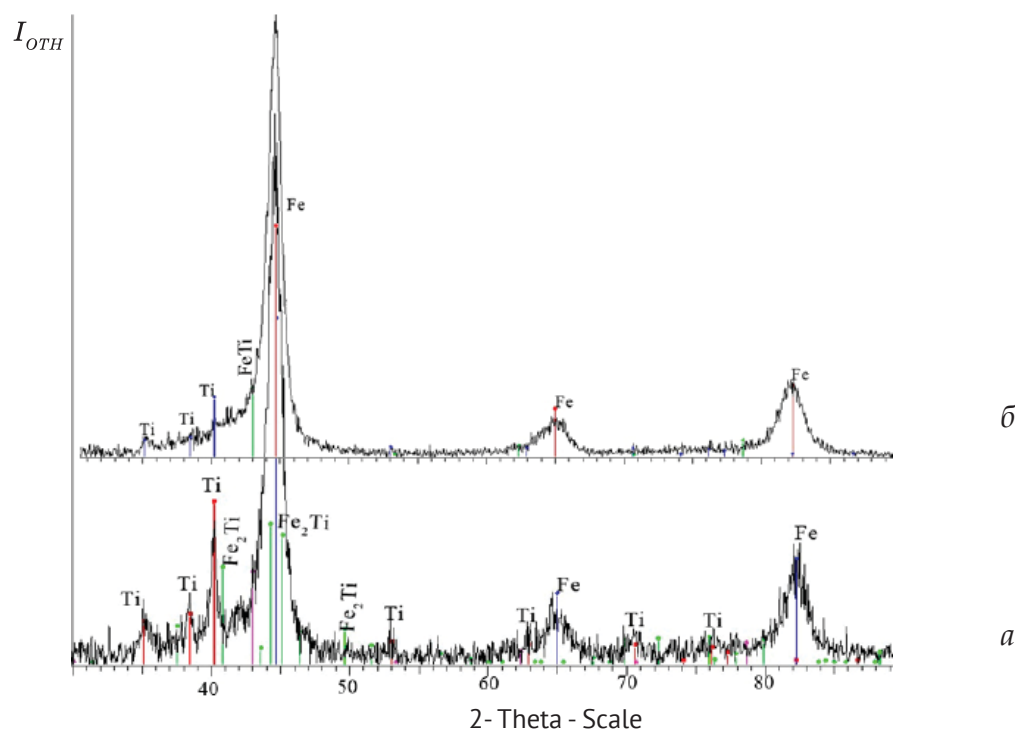


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошков состава **Fe-20 % Ti** после механической активации в течение: а – 4 мин, б – 20 мин

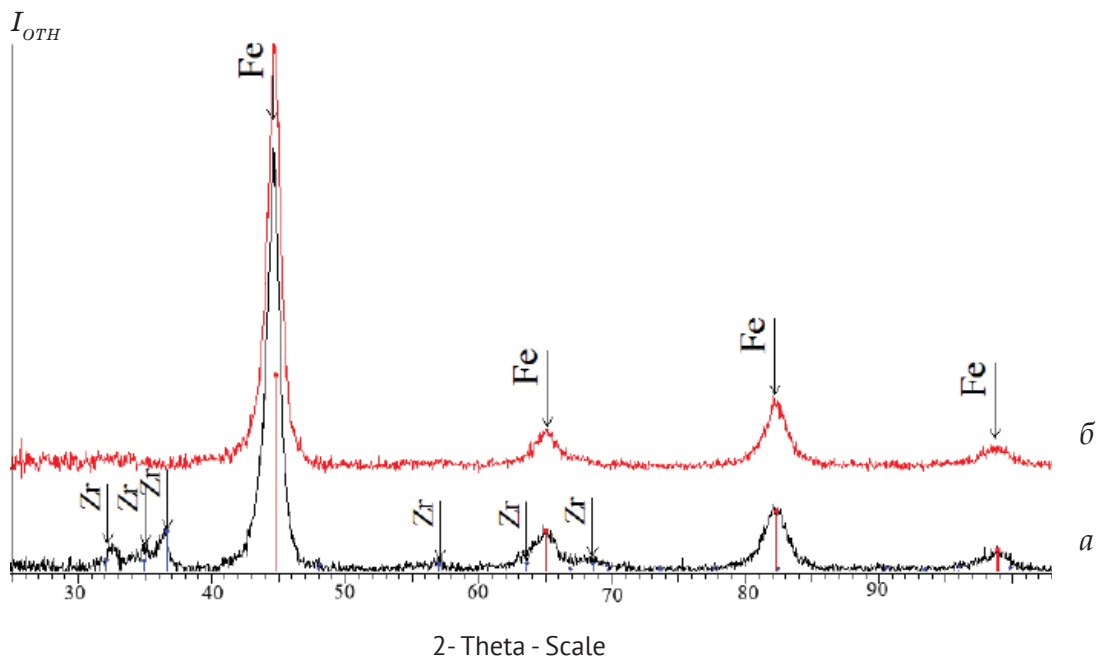


Рисунок 2 – Дифрактограммы порошков **Fe-20 % Zr**: а – время активации 4 мин, б – время активации 20 мин

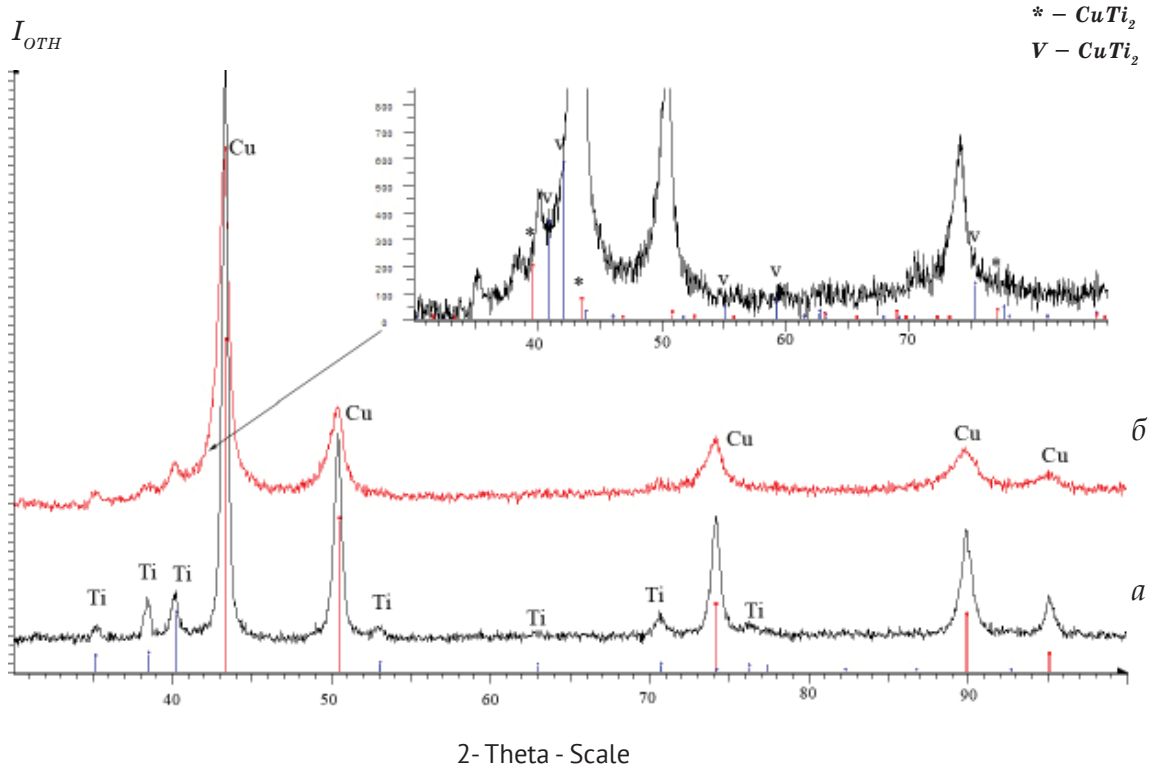
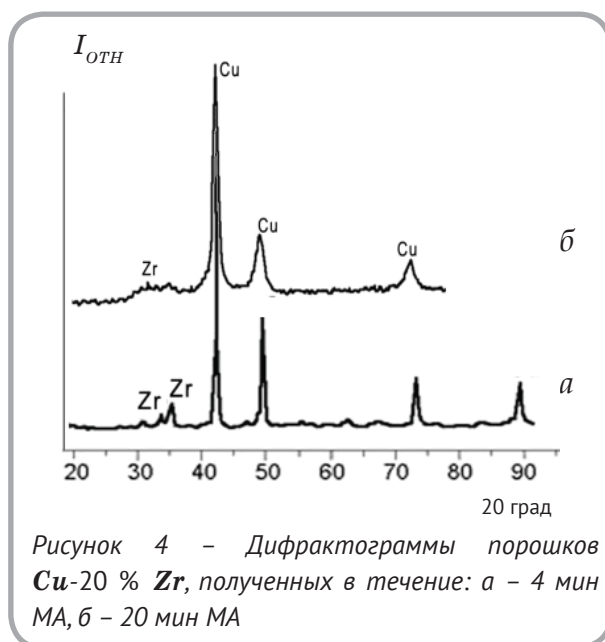


Рисунок 3 – Дифрактограммы порошков **Cu-20 %Ti**, полученных при МА в течение: а – 2 мин, б – 20 мин



ства интерметаллидов **Fe₂Ti**, **FeTi** или **CuTi₂**, **CuTi**

По результатам рентгеноструктурного анализа (таблицы 1 – 2) увеличение длительности МА с 4 до 20 мин приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов железа (с 40–53 до 13–14 нм) и меди (с 45–50 до 10–15 нм), что сопровождается релаксацией микронапряжений. Незначительные изменения параметров решетки железа ($a_{\text{эталон}} = 2,8664 \text{ \AA}$) и меди ($a_{\text{эталон}} = 3,615 \text{ \AA}$) на начальной стадии МА предположительно обусловлены высоким уров-

нем микронапряжений, что может быть связано с формированием разупорядоченного поверхностного слоя и дефектного состояния частиц железа и меди. Можно полагать, что образования твердых растворов на основе меди и железа при механической активации в течение 20 мин не происходит.

Полученные данные электронной сканирующей микроскопии указывают на преимущественно гомогенное распределение наноразмерных компонентов (циркония и титана) в объеме металлических матриц (рисунок 5).

Размеры композиционных частиц **Cu/Ti** и **Fe/Ti** имеют широкий диапазон значений 10–60 и 5–25 мкм соответственно. При МА меди и железа с цирконием размер образующихся частиц механокомпозитов в 2 раза меньше относительно размеров частиц при МА с титаном. На ранней стадии МА (4 мин) происходит преимущественно измельчение частиц металлов. Увеличение длительности механической обработки приводит к образованию плоских плотных агрегатов с уменьшением среднего размера частиц в агрегатах с титаном с 500 до 300 нм (рисунок 6), а с цирконием менее 300 нм.

Таким образом, используемые в качестве металла-восстановителя биметаллические механокомпозиты представляют собой наноструктурированную матрицу железа или меди с преимущественно гомогенным распределением

Таблица 1 – Микроструктурные параметры **Fe** после МА с **Ti**, **Zr**, полученные рентгеноструктурным анализом (РСА)

Образец	Fe/Ti 4 мин МА	Fe/Ti 20 мин МА	Fe/Zr 4 мин МА	Fe/Zr 20 мин МА
a , \AA	2,869	2,870(8)	2,865(4)	2,866(0)
<L> , нм	53	14	40	13
e_G	1,5114	0,473	1,0922	1,0316

Таблица 2 – Микроструктурные параметры **Cu** после МА с **Ti**, **Zr**, полученные рентгеноструктурным анализом (РСА)

Образец	Fe/Ti 4 мин МА	Fe/Ti 20 мин МА	Fe/Zr 4 мин МА	Fe/Zr 20 мин МА
a , \AA	3,614	3,619	3,615(6)	3,617
<L> , нм	50	10	45	15
e_G	0,313	0,3344	0,5124	0,7854

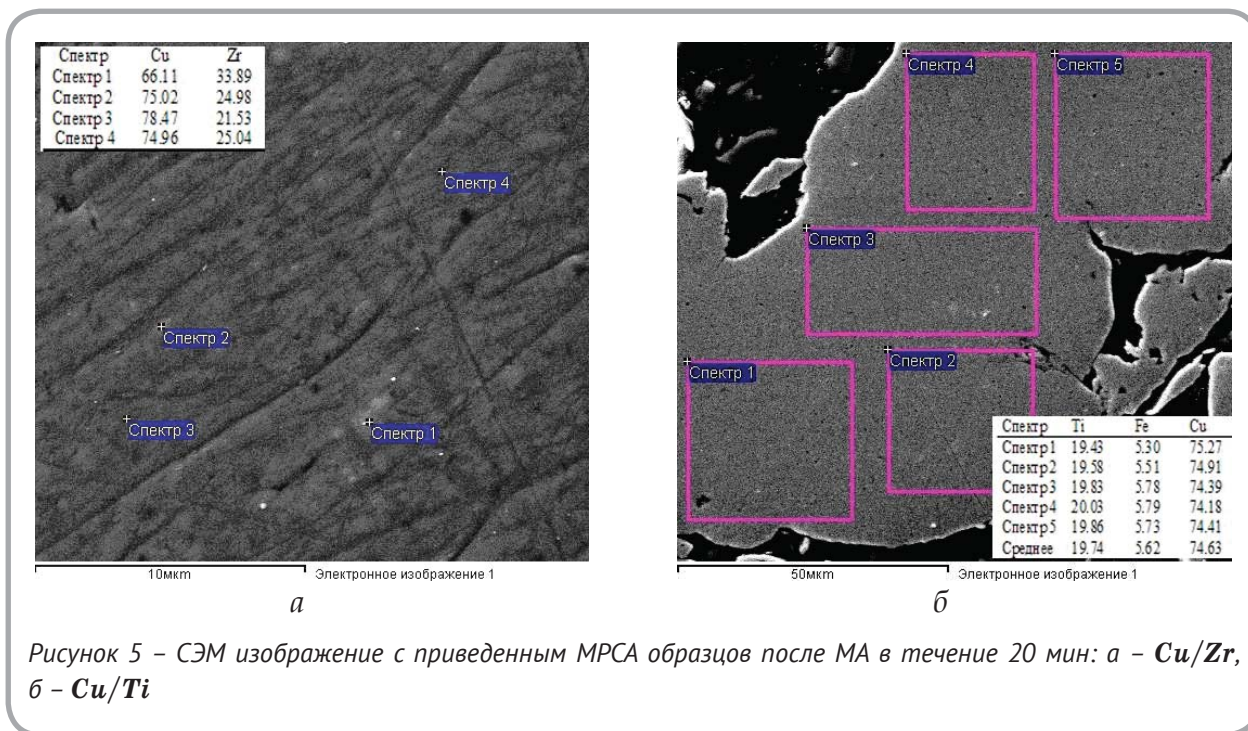


Рисунок 5 – СЭМ изображение с приведенным МРСА образцов после МА в течение 20 мин: а – **Cu/Zr**, б – **Cu/Ti**

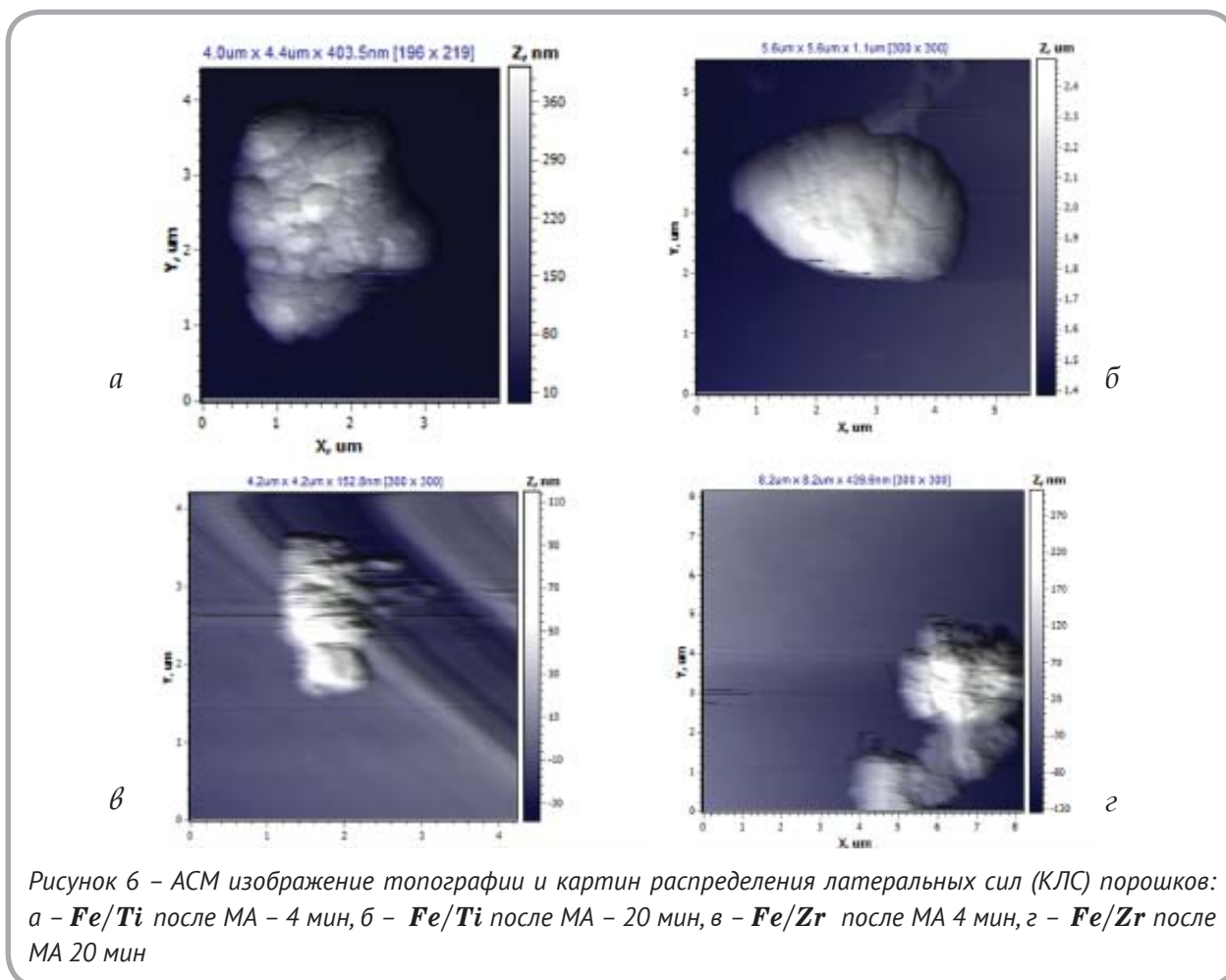
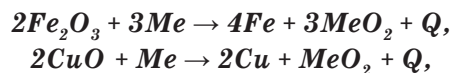


Рисунок 6 – АСМ изображение топографии и картин распределения латеральных сил (КЛС) порошков: а – **Fe/Ti** после МА – 4 мин, б – **Fe/Ti** после МА – 20 мин, в – **Fe/Zr** после МА 4 мин, г – **Fe/Zr** после МА 20 мин

легирующих элементов (**Ti**, **Zr**) в зернограничных областях меди и железа.

Протекание окислительно-восстановительных реакций в металл-оксидных смесях может быть записано следующим образом:



где **Q** – теплота, выделяемая в ходе реакции.

Применение механокомпозитов **Fe/Me** и **Cu/Me** в качестве восстановителей оксидов меди и железа приводит к возникновению конкурирующих окислительно-восстановительных реакций каждого компонента механокомпозита с оксидом.

По данным рентгенофазового анализа основными фазами механохимического синтеза в системе **Fe₂O₃ + Fe/Ti** являются железо **α-Fe** (Im-3m), непрореагировавший оксид железа **Fe₂O₃** (гематит) (R-3c) и сложный оксид ульвошпинель **Fe₂TiO₄** (Fd-3m) (рисунок 7).

Дифрактограммы МА системы **Fe₂O₃+Fe/Ti** характеризуются малой интенсивностью рефлексов, большим уширением и значительным асимметричным размытием «хвостов» пиков

в области углов 2θ от 36 до 45°. Асимметрия размытости «хвостов» пиков железа в сторону меньших углов связана с перераспределением кислорода в оксидах железа и образованием фаз вюстита **Fe_{1-x}O** (Pm-3m) и **Fe₃Ti₃O** (Fd-3m). Фаза диоксида титана рентгенографически не регистрируется. Увеличение длительности предварительной МА механокомпозитов-прекурсоров **Fe/Ti** до 20 мин не влияет на основной фазовый состав продуктов МА металл-оксидной смеси, однако применение прекурсора с большей длительностью МА способствует незначительному ускорению процессов взаимодействия при МА и уменьшению количества непрореагировавшего гематита в продукте (таблица 3).

При этом уменьшается и содержание фаз сложных оксидов и вюстита. Содержание фазы железа в смеси после МА увеличивается по отношению к исходной (60 %), а применение прекурсоров с большей длительностью МА приводит к увеличению содержания фазы железа.

По данным рентгеноструктурного анализа (таблица 4) в механохимически синтезированных металлоксидных композитах происходит измельчение кристаллитов гематита, при этом

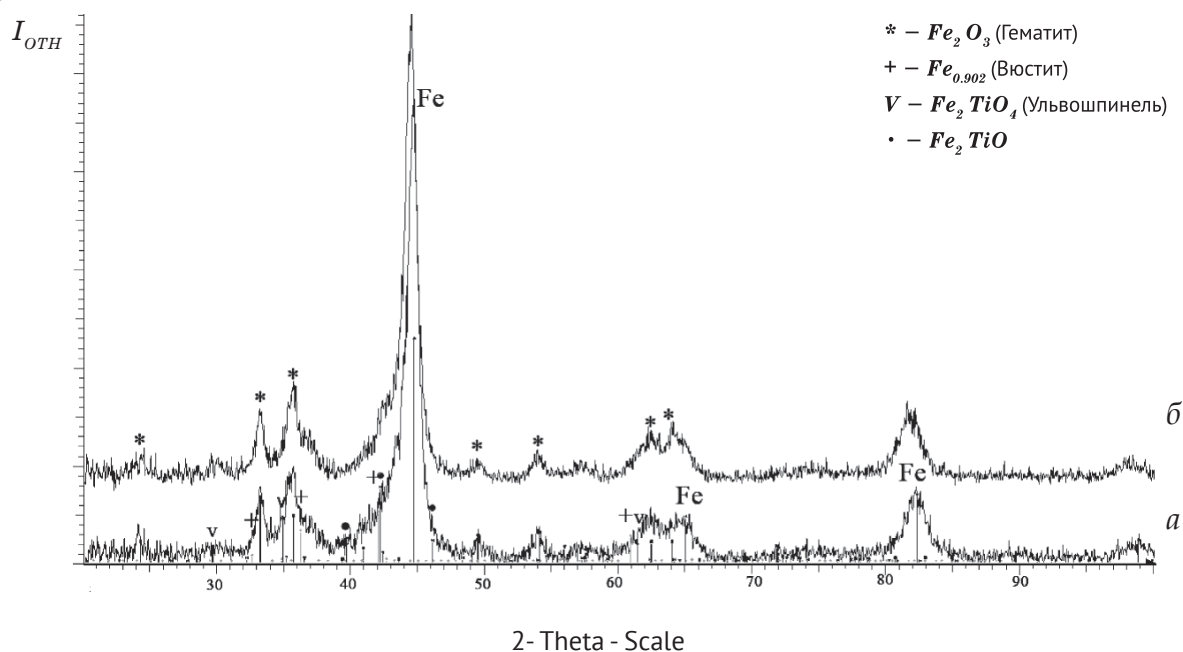


Рисунок 7 – Дифрактограммы продуктов механоактивации смесей **Fe₂O₃+ механокомпозит Fe/Ti** с продолжительностью активации механокомпозитов 4 мин (а) и 20 мин (б)

Таблица 3 – Фазовый и полуколичественный анализ композиционных порошков после МА смесей Fe_2O_3 - Fe/Ti для прекурсоров с различной длительностью МА

Длительность МА прекурсора Fe/Ti	Fe мас.%	Fe_2O_3 , мас.%	Fe_2TiO_4 мас.%	FeO мас.%	Fe_3Ti_3O мас.%
4 мин	65	10	15	5	5
20 мин	71	8	13	4	4

Таблица 4 – Рентгеноструктурные данные параметров тонкой структуры порошков Fe_2O_3 - Fe/Ti после МА

Наименование фазы	Длительность предварительной МА прекурсора Fe/Ti	
	4 мин	20 мин
Fe	$a = 2.871(8) \text{ \AA}$ $L = 16 \text{ нм}$	$a = 2.883(9) \text{ \AA}$ $L = 14 \text{ нм}$
Fe_2O_3 (гематит)	$L = 17 \text{ нм}$	$L = 11 \text{ нм}$

размер кристаллитов фазы α -железа не изменяется и сохраняется на уровне состояния в прекурсор. Однако использование механокомпозиата Fe/Ti с 20 мин МА и при дальнейшей механической обработке в течение 4 мин в составе смеси с Fe_2O_3 приводит к значительному увеличению параметра решетки железа. В данном случае можно говорить об образовании твердого раствора на основе железа. Растворимой фазой может быть как Ti , так и $Fe_{1-x}O$ и TiO_2 . При этом диоксид титана также может растворяться в вюстите [10].

Рентгенофазовый анализ продукта МА смеси Fe_2O_3 + механокомпозит Fe/Zr показал, что основными фазами механохимического синтеза в течение 4 мин являются железо α -Fe (Im-3m), оксид железа Fe_2O_3 (гематит) (R-3c), вюстит $Fe_{1-x}O$ и фазы оксида циркония ZrO (Fm-3m) и ZrO_2 (tetragonal P42/nmc) (таблица 5) (рисунок 8). Сложных оксидов не обнаружено. Дифрактограммы имеют вид, характерный для порошков после интенсивной механической

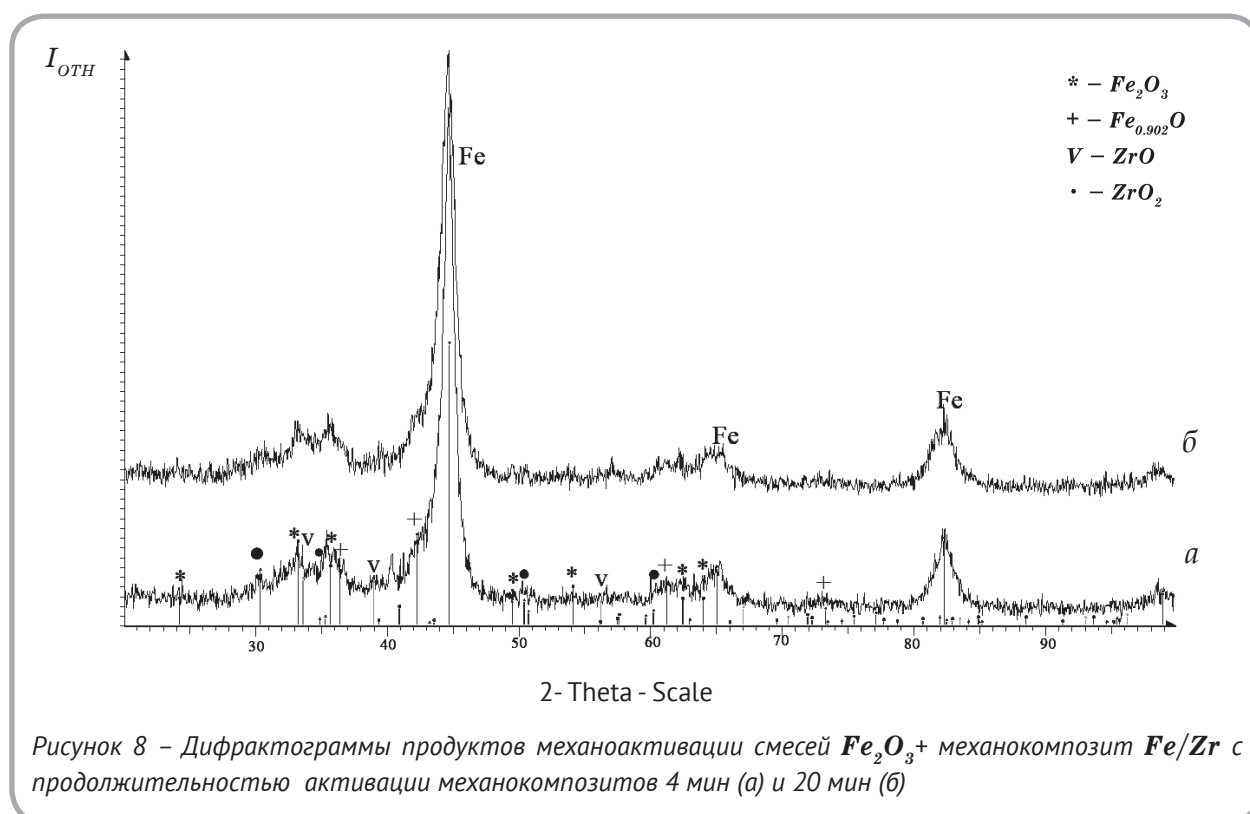
обработки – это низкая интенсивность и значительное уширение рефлексов, асимметричная форма пиков. Профиль дифрактограммы в угловом диапазоне 2θ от 38 до 43° имеют схожий характер размытия хвостов от фаз железа и гематита для всех смесей на основе Fe_2O_3 , что связано со структурными превращениями в оксидах железа.

При использовании прекурсоров Fe/Zr рентгенографически наблюдается образование оксида циркония ZrO . Увеличение длительности МА прекурсора Fe/Zr способствует уменьшению содержания этой фазы.

По данным рентгеноструктурного анализа параметры кристаллической решетки железа не изменяются ($a_{Fe} = 2,868 (2) \text{ \AA}$), то есть образования твердых растворов не происходит. Размер кристаллитов гематита составляет ~ 7 нм. Размер кристаллитов железа уменьшается по отношению к прекурсор до 10 нм. При использовании механокомпозита Fe/Zr , механоактивированного в течение 20 мин, формируется диоксид

Таблица 5 – Фазовый и полуколичественный анализ композиционных порошков после МА смесей Fe_2O_3 - Fe/Zr для прекурсоров с различной длительностью МА

Длительность МА прекурсора Fe/Ti	Fe мас.%	Fe_2O_3 мас.%	FeO мас.%	ZrO мас.%	ZrO_2 мас.%
4 мин	64	7	6	8	15
20 мин	66	8	5	5	13



циркония с более мелким размером кристаллитов ($L = 4$ нм) по отношению к прекурсор, полученного с меньшей длительностью МА, что, вероятно, связано с более тонким распределением циркония в механокомпозите.

В металл-оксидных смесях Fe_2O_3 - Fe/Zr и CuO - Cu/Zr при МА с длительностью 4 мин и 2 мин соответственно регистрируется образование ZrO_2 , из чего можно предположить о частичном прохождении восстановительных реакций.

Рентгенографические исследования продукта МА смеси CuO - Cu/Zr в течение 2 мин показывают, что дифракционные отражения оксида меди CuO сохраняются во всех случаях, хотя и значительно уширяются (рисунок 9). В составе смеси наряду с фазами меди (67 %) и тенорита CuO (7 %) регистрируется образование фаз куприта Cu_2O (13 %) и оксидов циркония ZrO (4 %), ZrO_2 (9 %). Сложных оксидов при МА смесей $CuO + Cu/Zr$, также как и с гематитом, рентгенографически не обнаружено.

Использование прекурсора с титаном при МА металл-оксидных смесей CuO + Cu/Ti , напротив, способствует формированию сложных оксидов Cu_3Ti_3O (7 %) и Cu_3TiO_4 (13 %), при этом

также образуется куприт Cu_2O (16 %). Содержание меди (54 %) и тенорита (9 %) (рисунок 10).

С учетом того, что в исходной смеси количество меди составляло 60 %, можно предположить, что в процессе МА происходит восстановление тенорита до куприта Cu_2O (или термическое разложение с выделением кислорода $CuO = 2Cu_2O + O_2$).

Как и случае прекурсора с цирконием, в смесях с механокомпозитами Cu/Ti происходит восстановление оксида меди CuO до Cu_2O , а окислительно-восстановительная реакция с титаном проходит через образование сложных оксидов, и при МА с длительностью 2 мин реакция восстановления меди не происходит до конца.

На рисунке 11 а, б приведены микроструктуры продуктов механохимического синтеза смесей CuO - Cu/Ti и Fe_2O_3 - Fe/Ti . Композиционные гранулы $CuO/Cu_2O/Cu/Cu_3Ti_3O/Cu_3TiO_4$ $Fe_2O_3/FeO/Fe/Fe_2TiO_4/Fe_3Ti_3O$ имеют широкий размерный диапазон 5–40 и 1–25 мкм соответственно и ламинарную структуру с чередованием слоев состава механокомпозит/оксид. В отличие от металл/оксидных порошков на основе меди при механоактивации смесей на основе железа не происходит гомо-

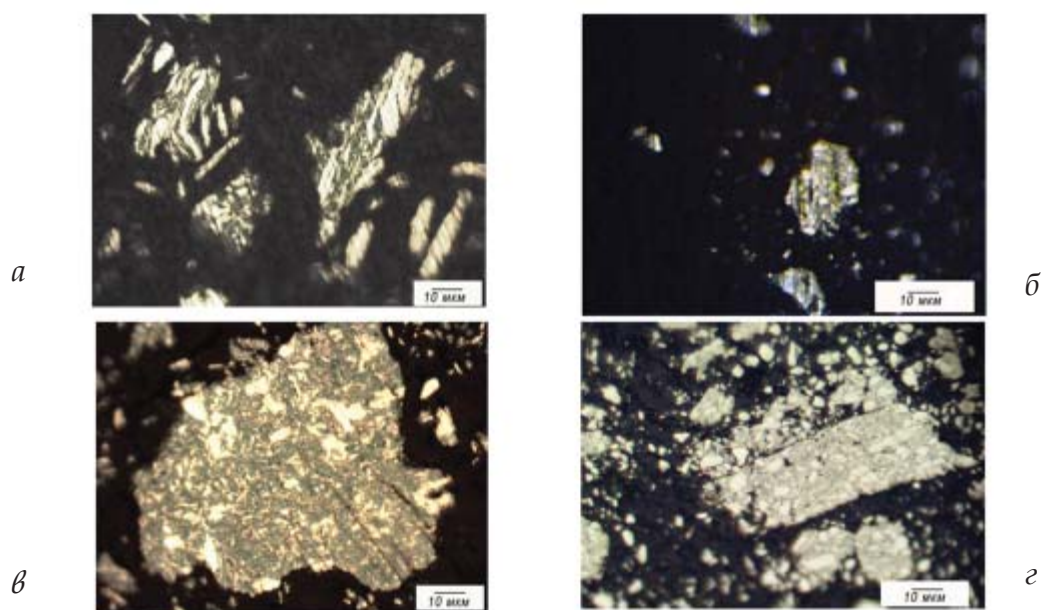


Рисунок 11 – Микроструктура композиционных гранул полученных при МА смесей состава: а – CuO-Cu/Ti , б – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe/Ti}$, в – CuO-Cu/Zr , г – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe/Zr}$

ВЫВОДЫ

В результате проведенных рентгенофазовых и рентгеноструктурных исследований механоактивированных смесей Cu/Me-CuO и $\text{Fe/Me-Fe}_2\text{O}_3$ установлено, что при МА металл-оксидных смесей происходят фазовые превращения с образованием вторичных оксидов железа и меди. Механохимически могут быть получены композиты Cu/Me и Fe/Me с гомогенным распределением наноразмерных компонентов (циркония и титана) в объеме материала без существенного взаимодействия между ними в процессе механоактивации.

Использование механокомпозитов с цирконием в реакциях с оксидами меди и железа в условиях МА приводит к образованию меди, железа и оксидов циркония, а применение механокомпозитов с титаном при механической активации способствует формированию сложных оксидов. Увеличение длительности МА механокомпозитов-прекурсоров повышает растворимость в решетке железа и меди соединений на основе титана. Такое различие в кинетике фазообразования при МА предположительно можно связать с различной растворимостью циркония

и титана в матрицах железа и меди.

Образующиеся частицы имеют ламинарную структуру с чередованием слоев состава механокомпозит/оксид. Длительность предварительного активирования прекурсоров Fe/Me и Cu/Me мало влияет на структуру получаемых продуктов.

Применение механохимически полученных композитных порошков Fe/Me и Cu/Me в качестве восстановителя в реакциях с оксидами позволяет снизить активность металлов циркония и титана, что обеспечивает возможность управления кинетикой фазообразования в системах Cu/Me-CuO и $\text{Fe/Me-Fe}_2\text{O}_3$ в условиях интенсивных деформационных воздействий. Полученные металлоксидные композиции могут быть использованы при контролируемом самораспространяющемся высокотемпературном синтезе.

Работа выполняется в рамках интеграционного проекта СО РАН № 19 и БРФФИ №X12CO-009.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ловшенко, Ф.Г., Ловшенко, Г.Ф. (2003), *Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий*: монография, Могилев, 215 с.
2. Лилеев, А.С., Викторов, В.Н., Старикова, А.С. (2008), Магнитотвердые материалы на основе наночастиц железа, *Известия РАН. Серия физическая (77)*, 2008, № 10, С. 1246-1428.
3. Шабашов, В.А., Литвинов, А.В., Мукусеев, А.Г. и др. (2004), Деформационно-индуцированные фазовые переходы в системе оксид-железа - металл, *ФММ (98)*, 2004, № 6, С.38-53.
4. Козлов, К.А., Шабашов, В.А., Литвинов, А.В., Сагарадзе, В.В. (2009), Фазовые превращения в системе «Гематит-металл» при механоактивации. *ФММ (107)*, 2009, № 4, С. 411-421.
5. Cuadrado-Laborde, C., Damonte, L.C., Mendoza-Zelis, L. (2001), Mechanochemical Reactions in Fe₂O₃ – M (M: Al, Ti), *Hyperfine Interact. (134)*, 2001, p. 131 – 140
6. Miedema, A.R., Boom, R., Boer, F.R. (1975), On the heat of formation of solid alloys. *J. Less-Common Met (41)*, 1975, № 2, p. 283-298.
7. Miedema, A.R. (1976), On the heat of formation of solid alloys (II). *J. Less-Common Met (46)*, 1976, № 1, p. 67-83.
8. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Ред. Н.П. Лякишев (1997). М., 1997, 1024 с.
9. Бутягин, П.Ю., Повстугар, И.В. (2004), О реакционной способности твердых тел в процессах механохимического синтеза, *Доклады академии наук (398)*, 2004, № 5, С. 635 – 638.

REFERENCES

1. Lovshenko, F.G., Lovshenko, G.F. (2013), *Kompozicionnye nanostrukturnye mehanicheski legirovannye poroshki dlja gazotermicheskikh pokrytij* [Nanostructured composite mechanically alloyed powders for thermal coatings], Mogilev, 215 p.
2. Lileev, A.S., Viktorov, V.N., Starikova, A.S. (2008), Magnetic materials based on iron nanoparticles [Magnitotverdye materialy na osnove nanochastic zheleza]. *Proceedings of RAS. Physical Series (77)*. *Izvestija RAN. Serija fizicheskaja (77)*, 2008, № 10, p. 1246-1428.
3. Shabashov, V.A., Litvinov, A.V., Mukuseev, A.G. et.al. (2004), Deformation-induced phase transitions in the iron oxide - metal system [Deformacionno-inducirovannye fazovye perehody v sisteme oksid-zheleza - metall]. *FMM (98)*, 2004, № 6, p. 38-53
4. Kozlov, K.A., Shabashov, V.A., Litvinov, A.V., Sagaradze, V.V. (2009), Phase transformations in the "Hematite-Metal" system by mechanical activation [Fazovye prevrashhenija v sisteme «Gematit-metall» pri mehanoaktivacii]. *FMM (107)*, 2009, № 4, p. 411-421.
5. Cuadrado-Laborde, C., Damonte, L.C., Mendoza-Zelis, L. (2001), Mechanochemical Reactions in Fe₂O₃ – M (M: Al, Ti), *Hyperfine Interact. (134)*, 2001, p. 131 – 140
6. Miedema, A.R., Boom, R., Boer, F.R. (1975), On the heat of formation of solid alloys. *J. Less-Common Met (41)*, 1975, № 2, p. 283-298.
7. Miedema, A.R. (1976), On the heat of formation of solid alloys (II). *J. Less-Common Met (46)*, 1976, № 1, p. 67-83.

10. Лыкасов, А.А. (2002), Система **Fe–Ti–O**. Твердый раствор **TiO₂** в вюстите. Физическая химия и технология неорганических материалов. *Известия Челябинского научного центра*, 2002, Вып. 2 (15). с.32-35.
8. Diagrams of binary metallic systems: A Handbook [Diagrammy sostojanija dvojnih metallicheskih sistem: Spravochnik]. Ed. N.P. Lyakishev (1997). M.: Mashinostroenie – M: Engineering (2), 1997, 1024 p.
9. Butyagin, P.Y., Povstugar, I.V. (2004), On the reactivity of solids in the process of mechanochemical synthesis [O reakcionnoj sposobnosti tverdyh tel v processah mehanohimicheskogo sinteza]. *Doklady akademii nauk* (398) – Reports of Academy of Sciences (398), 2004, № 5, p. 635 - 638.
10. Lykasov, A.A. (2002), The system **Fe–Ti–O**. Solid solution of **TiO₂** in wustite [Sistema **Fe–Ti–O**. Tverdyj rastvor **TiO₂** v vjustite]. *Fizicheskaja himija i tehnologija neorganicheskikh materialov. Izvestija Cheljabinskogo nauchnogo centra - Physical chemistry and technology of inorganic materials. Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center*, 2002, vol. 2 (15), p. 32-35.

Статья поступила в редакцию 11.08.2014 г.