

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЯ С ЭВТЕКТИКОЙ Ga₈₅In₁₅ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СИНХРОТРОННОЙ ДИАГНОСТИКИ

© 2012 г. А. И. Низовский, В. И. Бухтияров, А. А. Велигжанин*, Я. В. Зубавичус*,
В. Ю. Мурзин*, А. А. Чернышов*, А. С. Хлебников*, Р. А. Сенин*, И. В. Казаков*,
А. А. Воробьев*

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
E-mail: alexniz@inbox.ru

*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

Поступила в редакцию 27.04.2012 г.

Методы рентгеновской синхротронной дифрактометрии, рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS/XANES и микротомографии использованы для исследования изменений микроструктуры технического сплава на основе Al при обработке эвтектикой GaIn. Такая обработка приводит, с одной стороны, к выраженному охрупчиванию, а с другой – к резкому повышению химической активности материала по отношению к взаимодействию с водой с выделением водорода. Последнее обстоятельство делает активированный Al перспективным энергоносителем для малой водородной энергетики. Показано, что оба эффекта связаны с быстрой объемной диффузией эвтектики по межзеренным границам и микротрещинам поликристаллического Al, стимулируемой образованием твердого раствора (Al–Ga–In) в приповерхностных областях кристаллических зерен Al. Потеря активности при длительном нахождении Al, обработанного эвтектикой, во влажной атмосфере связана с распадом эвтектики, выделением металлического In и частичным окислением Ga.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время получило технологическое развитие направление, связанное с созданием компактных источников энергии (~10 Вт) и базирующееся на использовании водородных топливных элементов. На сегодняшний день одной из проблем поиска и спасения терпящих бедствие является отсутствие компактных источников энергии для обеспечения работы портативных средств связи. Существующие аккумуляторные батареи достаточно тяжелы и требуют регуляторной зарядки, химические источники тока (батареи) также имеют ограниченную мощность и период действия. Далеко не во всех ситуациях имеется возможность использования для зарядки аккумуляторов транспортируемых электрических генераторов, работающих на углеводородном топливе. Выходом из этой ситуации является использование компактных топливных элементов для комплектации систем аварийного энергоснабжения устройств связи.

Одной из проблем при разработке источников водорода является повышенное требование к чистоте газа, однако существуют методы получения водорода, при использовании которых необходимость доочистки исключается: разложение боргидридов и прямое получение водорода из воды путем взаимодействия с ней активных металлов. В последние годы наблюдается интенсивный рост

таких исследований. Боргидриды обладают максимальным количеством выделяемого водорода на единицу массы вещества, но их использование имеет множество недостатков [1–4].

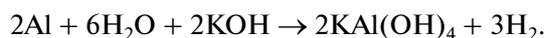
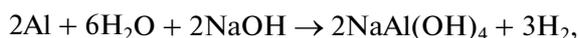
В литературе описано много способов получения водорода из воды с помощью металлов. Для этого используются различные металлы и их сплавы. Из приведенных ниже уравнений химических реакций видно, что по удельной эффективности получения водорода из воды с помощью активных (щелочных и щелочноземельных) металлов Al уступает только Li:



Еще большее количество H возможно получить при взаимодействии с водой гидридов легких металлов. Так, при гидролизе гидрида Mg по реакции $\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$ теоретически может выделиться 1.7 л/г H (более 15 мас. % H по отношению к исходному гидриду). Использование реакций окисления Al водой и гидролиза гидридов с выделением H позволяет принципиально упростить вопросы, связанные с транспортировкой и использованием H в качестве потенциального энергоносителя, поскольку H при этом получается в необходимом количестве непосредственно в момент и в месте преобразования

химической энергии в электроэнергию в топливном элементе.

Одним из распространенных способов получения H с использованием Al является окисление высокодисперсных порошков, полученных по разным технологиям. Такие порошки отличаются способом приготовления, дисперсностью, распределением частиц по размерам, толщиной окисленного слоя на поверхности, примесями, степенью дефектности и др. [5]. Основная масса исследователей для получения H в результате взаимодействия его с водой использует реакцию окисления Al в сильнощелочных растворах:



При этом максимальные скорости выделения H наблюдались в диапазоне температур 70–80°C в концентрированных растворах щелочей ~5 М КОН или NaOH. Недостатком проведения реакции в сильнощелочной среде является неполное взаимодействие массы порошка из-за большой доли окисленной поверхности по отношению к общей массе порошка и необходимости дополнительного активирования [6–9]. Для повышения скорости выделения H применяются легирование Al [10] и сплавы сложного состава.

В Институте катализа СО РАН разработан эффективный метод активирования массивных коммерческих алюминиевых сплавов для производства водорода из воды путем обработки эвтектическими сплавами по специальной методике [11]. Активированный таким образом Al быстро количественно взаимодействует с обыкновенной водой при умеренных температурах без необходимости применения щелочных растворов. В качестве активатора был предложен жидкий при комнатной температуре эвтектический сплав (25 мас. % In, 75 мас. % Ga) с $t_{\text{пл}} = 15.9^\circ\text{C}$ [11–16]. В ряде работ также используются тройные сплавы с добавками Zn, Sn, Sb и др.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных активированию Al жидкими эвтектическими сплавами, в настоящее время нет модели, которая исчерпывающим образом объясняла бы, что такое “активное состояние алюминия” в случае массивного образца. Также отсутствует четкое понимание причин и механизмов постепенного снижения активности предварительно активированного материала при хранении. Как оказалось, для проведения таких исследований основная масса физико-химических методов малоприменима по разным причинам. В данной работе для решения поставленной задачи использован комплексный диагностический подход, сочетающий дифракционные, спектральные и визуализационные методы на базе рентгеновского синхротронного излучения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе проведено детальное сопоставление структурно-морфологических особенностей ряда материалов на основе технического алюминия, включая:

- исходный материал;
- материал, обработанный эвтектикой GaIn по описанной ранее [11–13] процедуре и обладающий высокой активностью по отношению к взаимодействию с водой;
- активированный материал, хранившийся без особых предосторожностей в течение года и потерявший способность количественно реагировать с водой с выделением водорода;
- осадок, образующийся при взаимодействии активированного алюминия с водой.

Структурное исследование данных материалов проведено с использованием возможностей двух станций Курчатовского источника синхротронного излучения – Структурное материаловедение (СТМ) и Рентгеновская топография-микротомография (РТ-МТ).

Дифракционные измерения проводились на станции СТМ [17] в геометрии Дебая–Шеррера с использованием координационно-чувствительного детектора FujiFilm ImagingPlate (длина волны $\lambda = 0.9675 \text{ \AA}$, размер пучка $200 \times 200 \text{ мкм}^2$, расстояние образец–детектор 120 мм, время экспозиции 15 мин). Для калибровки угловой шкалы и определения параметров аппаратной функции дифрактометра использовался поликристаллический стандарт $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$ (пр. гр. $I2_13$, $a = 0.2516 \text{ \AA}$). Помимо перечисленных выше четырех образцов дифрактограммы были измерены для поликристаллических Ga, In (в обоих случаях использовались фольги толщиной ~30 мкм) и жидкого эвтектического сплава Ga–In, использованного для активационной обработки (для приготовления образца жидкость распределялась равномерным слоем толщиной ~30 мкм по поверхности беззольной фильтровальной бумаги). Для интегрирования двумерных дифрактограмм в стандартный вид $I-2\theta$ использовалась программа Fit2D [18].

Рентгеновские спектры поглощения XANES/EXAFS на K-крае Ga ($E_0 = 10367 \text{ эВ}$) для перечисленных образцов на основе Al были измерены в режиме детектирования квантового выхода рентгеновской флуоресценции с использованием кремниевого лавинного фотодиода (FMB Oxford). Кроме того, в геометрии пропускания с использованием двух ионизационных камер измерены спектры металлического Ga и жидкого эвтектического сплава Ga–In (те же образцы, что использовались для дифракционных измерений). Стандартная обработка спектров проведена с использованием пакета программ IFEFFIT [19]. Уточнение структурных параметров проведено в

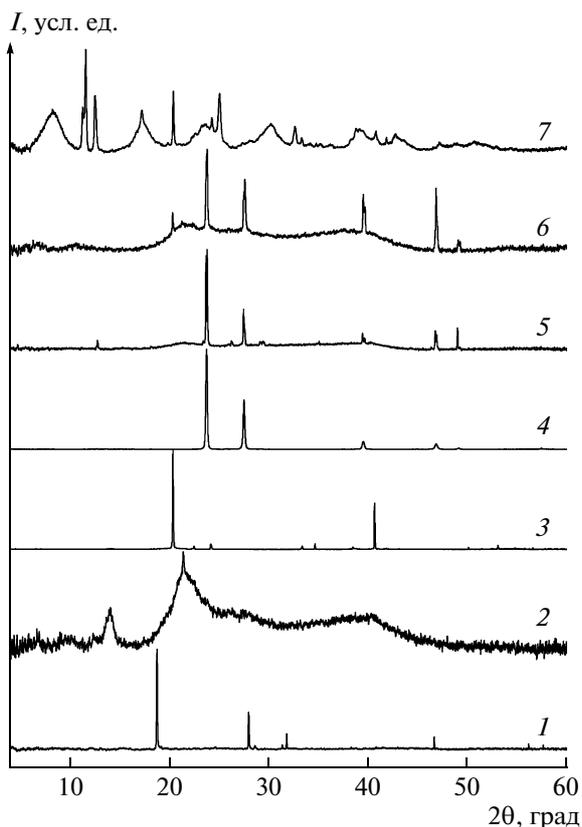


Рис. 1. Дифрактограммы исследованных образцов и реперных систем: 1 – Ga, 2 – эвтектический сплав Ga–In, 3 – In, 4 – исходный Al, 5 – активированный Al, 6 – Al, потерявший активность после длительного хранения на воздухе, 7 – активный Al после взаимодействия с водой.

интервале $\Delta k = 2.0\text{--}12.5 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta R = 1.1\text{--}3.3 \text{ \AA}$. Для качественного анализа спектров, предшествующего этапу построения структурной модели для последующего уточнения, использовался алгоритм вейвлет-преобразования, реализованный в программе WAVES [20] (базисная вейвлет-функция Морле, $k_w = 2$; $\kappa = 5$; $\sigma = 1$), аналогичный описанным в [21, 22].

Исследование Al-материалов до и после активационной обработки эвтектикой InGa методом проекционной рентгеновской микроскопии и микротомографии проведено на станции РТ-МТ с использованием детектора Hamamatsu High Resolution X-Ray Imaging System, состоящего из конверторов рентгеновского излучения AA40 или AA50 и ПЗС-камеры C4742-98-26-KAG. Детекторы в зависимости от используемых конверторов AA40 или AA50 обеспечивают пространственное разрешение 10 и 2.5 мкм соответственно. Для повышения контраста при визуализации областей алюминия, обогащенных галлием, энергия синхротронного пучка ($\sim 13000 \text{ эВ}$) была выбрана выше K -края поглощения Ga ($E_0 = 10367 \text{ эВ}$). Для

трехмерной томографической реконструкции измерены 180 проекций, полученные путем вращения образцов с угловым шагом 1° и временами экспозиции 13 с при исследовании активированного Al и 0.35 с для чистого Al. Разница во временах экспозиции объясняется применением различных детекторов. Математическая реконструкция трехмерного изображения проведена по алгебраическому методу RegART [23], реализованному в программе, предоставленной Институтом кристаллографии РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифракционные результаты. Дифрактограммы исследованной серии образцов приведены на рис. 1. Для поликристаллических стандартов наблюдаются дифракционные картины, состоящие из набора узких рефлексов структур соответствующих фаз. На дифрактограмме жидкого эвтектического сплава (кривая 3 на рис. 1) наблюдаются лишь уширенные рефлексы аморфной структуры. Для образцов на основе Al (исходного, свежерактивированного и деактивированного при длительном хранении) доминирующей фазой является Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 4.049 \text{ \AA}$). Значимого смещения положения рефлексов Al в данной серии образцов не происходит, однако для материалов, подвергнутых обработке GaIn-эвтектикой, рефлексы имеют сложную форму, иногда выражающуюся в явном расщеплении на отдельные компоненты (рис. 2). Исходный технический Al сам по себе является твердым раствором (основные легирующие добавки Cu, Mg, Mn), но очевидно, что обработка GaIn приводит к повышению микронеоднородности состава. Это может быть связано с частичным растворением галлия в алюминии. Более очевидные доказательства данного предположения получены из анализа спектров EXAFS (далее).

В то время как исходный Al можно считать на 100% кристаллическим, в образцах активированного и деактивированного Al наблюдается аморфная компонента, дифракционный сигнал от которой соответствует эвтектике GaIn. Доля аморфной компоненты особенно велика в деактивированном образце, в котором можно идентифицировать рефлексы кристаллической фазы In (наиболее интенсивная линия (101) наблюдается на угле рассеяния $2\theta \sim 20.4^\circ$). Это подразумевает, что один из возможных механизмов деактивации Al связан с распадом эвтектики на компоненты, приводящим к выделению кристаллической фазы In.

Дифрактограмма продукта взаимодействия активированного Al с водой (кривая 7 на рис. 1) подтверждает, что растворение протекает количественно: в дифрактограмме нет рефлексов непрореагировавшего Al. В фазовом составе продукта

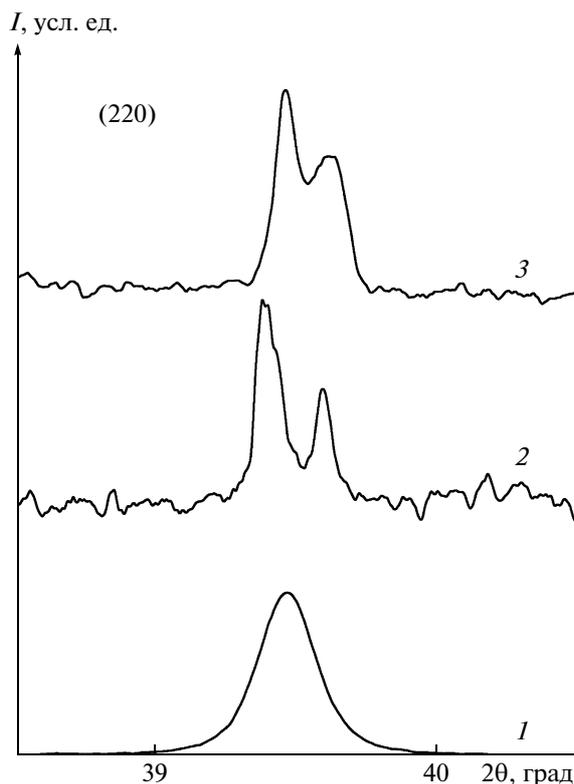


Рис. 2. Профили рефлекса (220) для исходного Al (1), активированного Al (2) Al, потерявшего активность после длительного хранения на воздухе (3).

реакции можно идентифицировать по крайней мере три компонента: индий, байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$ и нанокристаллический бемит AlOOH . Кристаллических фаз, связанных с Ga, выделить не удастся.

Рентгеноспектральные результаты. Рентгеноабсорбционная спектроскопия XANES/EXAFS на К-крае Ga позволяет детально проанализировать изменения в химическом состоянии атомов Ga и тем самым глубже понять механизмы активирующего воздействия InGa-эвтектики на Al. Спектры окологравной тонкой структуры XANES приведены на левой панели рис. 3. Спектры металлического Ga, эвтектики и активированного Al характеризуются одинаковым положением края поглощения ($E_0 \sim 10367$ эВ), что соответствует металлическому состоянию галлия Ga(0). Напротив, для деактивированного Al и продукта взаимодействия Al с водой в спектрах наблюдается сдвиг максимума поглощения на 2.5–3.0 эВ в сторону больших энергий, указывающий на частичное окисление Ga в образцах до Ga^{3+} . Доля окисленного Ga в данных образцах составляет 30–35%.

Фурье-трансформанты спектров EXAFS приведены на правой панели рис. 3. В полном соответствии с выводами из спектров XANES для образцов с металлическим состоянием координационное окружение атомов Ga состоит лишь из атомов металла. В случае частично окисленных

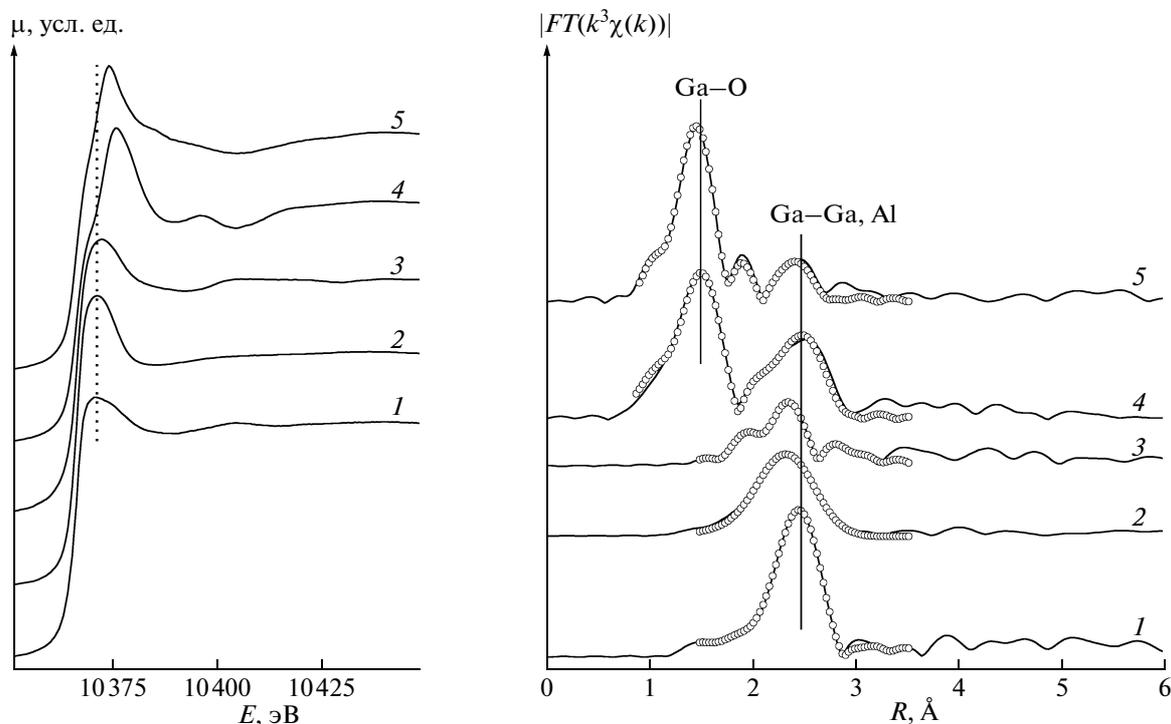


Рис. 3. Спектры XANES на К-крае Ga (слева) и фурье-трансформанты спектров EXAFS (справа) для исследованных образцов: 1 – фольга Ga, 2 – эвтектический сплав Ga–In, 3 – активированный Al, 4 – активный Al после взаимодействия с водой, 5 – Al, потерявший активность после длительного хранения на воздухе. Экспериментальные кривые показаны сплошными линиями, а оптимизированные теоретические – точками. Параметры локального окружения атомов Ga, соответствующие теоретическим моделям, приведены в таблице.

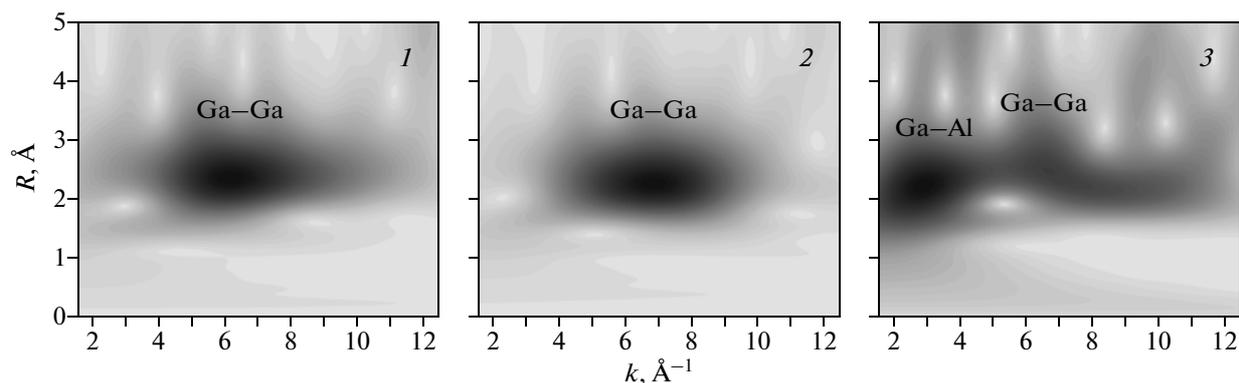


Рис. 4. Вейвлет-трансформанты спектров EXAFS для некоторых из исследованных образцов: 1 – фольга Ga, 2 – эвтектический сплав Ga–In, 3 – активированный Al.

образцов четко проявляется координационная сфера Ga–O. Фурье-трансформанта спектра EXAFS для фольги Ga очень хорошо соответствует ожидаемой локальной структуре. Металлический Ga (α -полиморф, пр. гр. *Стса*, $a = 4.523$, $b = 7.661$, $c = 4.524$ Å [24]) обладает достаточно нерегулярной структурой, далекой от плотнейших упаковок, характерных для кристаллических структур большинства металлов. Первая координационная сфера Ga в такой структуре включает в себя семь соседей на расстояниях в интервале 2.48–2.79 Å. Экспериментальный спектр EXAFS идеально описывается комбинацией трех неэквивалентных связей Ga–Ga 2.51, 2.68, 2.80 Å с координационными числами 1, 4 и 2 соответственно. В случае эвтектики хорошее соответствие структурной модели и эксперимента удается достичь с использованием всего одного вклада Ga–Ga с длиной связи 2.68 Å. Близкие значения параметров локального окружения были получены для расплавов металлического Ga [25]. Для обоснования корректности выбора данной структурной модели (в частности, отсутствия необходимости учета контактов Ga–In) можно построить карты вейвлет-преобразования спектров EXAFS (рис. 4). На таких двумерных картах [20–22] координационные сферы центрального атома проявляются в виде максимумов с координатами (k , R), где R имеет тот же смысл, что и в фурье-трансформанте (межатомное расстояние без учета фазовой поправки рассеяния фотоэлектрона), а положение по оси k коррелирует с порядковым номером Z атома-соседа. Положения максимумов первой координационной сферы для фольги Ga и эвтектики Ga–In совпадают с хорошей точностью, что указывает на однотипность ближайшего окружения атомов Ga (а именно доминирование вклада Ga–Ga, вклад Ga–In должен характеризоваться положением максимума по оси $k \sim 10$ Å⁻¹) в двух данных материалах. Если перейти к образцу активированного Al, ситуация изменится коренным

образом. В вейвлет-трансформанте появляется доминирующий максимум на $k \sim 3$ Å⁻¹, что соответствует достаточно легкому элементу в координационном окружении Ga. Естественно предположить, что таким соседом должен являться Al. Следует отметить, что и вклад Ga–Ga на $k = 6.5–7.0$ Å⁻¹, хоть и уступающий по интенсивности Ga–Al, так же разрешим в вейвлет-карте.

Таким образом, использование вейвлет-преобразования позволяет объективно установить возникновение прямых контактов Ga–Al в образце активированного Al. Использование модели с двумя вкладами Ga–Ga и Ga–Al в процедуре традиционной подгонки фурье-трансформанты позволяет очень качественно воспроизвести экспериментальный спектр EXAFS (рис. 3, кривая 3). Полученное значение длины связи Ga–Al 2.80 Å (таблица) достаточно близко к длине связи Al–Al в объемной кристаллической структуре Al, что позволяет соотносить появление прямых контактов Ga–Al с образованием твердого раствора (Al–Ga, возможно, включающий также In) с ГЦК-структурой Al. Доля Ga, перешедшего из эвтектического сплава в кристаллический твердый раствор, может быть оценена в 10%.

Образец Al, потерявший активность в ходе длительного хранения, а также продукт взаимодействия активного Al с водой существенно отличаются от свежеективированного Al. По результатам моделирования спектров EXAFS ближайшее окружение Ga в данных образцах включает атомы O, Ga (как в эвтектике GaIn) и Al. Увеличение длины контактов Ga–Al с 2.80 Å в свежеективированном Al до 2.86–2.93 Å в продуктах его окисления, возможно, связано с образованием оксидов-гидроксидов Al (корунд, бемит, байерит), в которых Ga статистически занимает позиции Al.

Результаты рентгеновской томографии. Неоднородность распределения Ga в активированном образце Al в масштабе расстояний несколько

Параметры локального окружения атомов Ga в исследованных образцах по результатам обработки спектров EXAFS

Образец	Координационная сфера	N	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	R_f
Ga (фольга)	Ga–Ga	1	2.51	0.0097	0.006
		4	2.68		
		2	2.80		
Эвтектика InGa	Ga–Ga	1.7	2.68	0.0026	0.004
Активированный Al	Ga–Ga	1.7	2.70	0.0026	0.007
	Ga–Al	1.2	2.80	0.0011	
Активированный Al после H ₂ O	Ga–O	3.0	1.96	0.0076	0.019
	Ga–Ga	1.1	2.71	0.0026	
	Ga–Al	0.8	2.93	0.0028	
Потерявший активность Al	Ga–O	1.8	1.86	0.0026	0.014
	Ga–Ga	0.2	2.69	0.0026	
	Ga–Al	0.8	2.86	0.0063	

микрометров очень наглядно визуализируется в рентгеномографическом эксперименте. В качестве иллюстрации на рис. 5 сопоставлены рентгеномикроскопические изображения исходного Al и Al, обработанного Ga–In-эвтектикой. В образце исходного Al все наблюдаемые вариации контраста изображения связаны с неоднородностями толщины (образец перед исследованием не подвергался специальной подготовке – на нем видны следы предшествующей механической обработки). Объем образца достаточно однороден и изотропен относительно средней электронной плотности. Совсем иначе выглядит рентгеновское изображение активированного Al. В нем четко проявляется анизотропия, приводящая к эффективной фибриллярной структуре материала. Причем на основании проведенного рентгеномографического исследования (рис. 6) можно утверждать, что картина выглядит приблизительно

но одинаково во всем объеме образца. Темные части изображения соответствуют локальным областям концентрирования Ga. Характерный размер волокон немодифицированного Al и каналов, обогащенных Ga, составляет несколько десятков микрометров. По всей видимости, формирование фибриллярной структуры связано с градиентом концентрации Ga–In-эвтектики в ходе ее объемно-диффузионного распространения по межзеренным границам и микротрещинам поликристаллического Al. Отметим, что активированный Al отличается предельно низкой механической прочностью и с легкостью расслаивается на отдельные волокна при минимальном усилии.

Обсуждение возможных механизмов активации и деактивации Al. Проведенные исследования указывают, что в основе активирующего действия Ga–In-эвтектики на объемный поликристаллический Al лежит эффективная диффузия жидкого

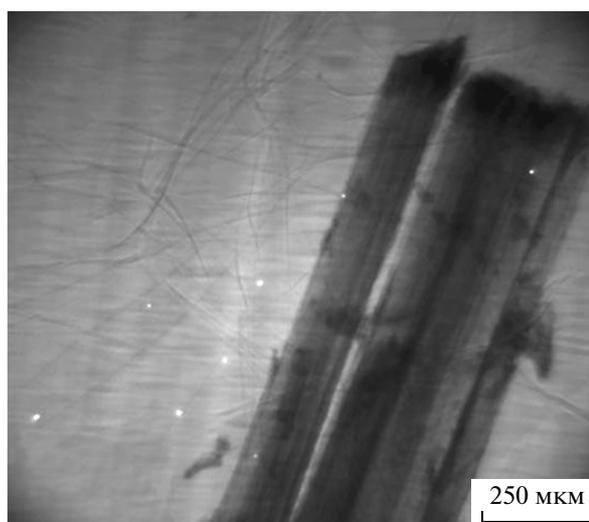
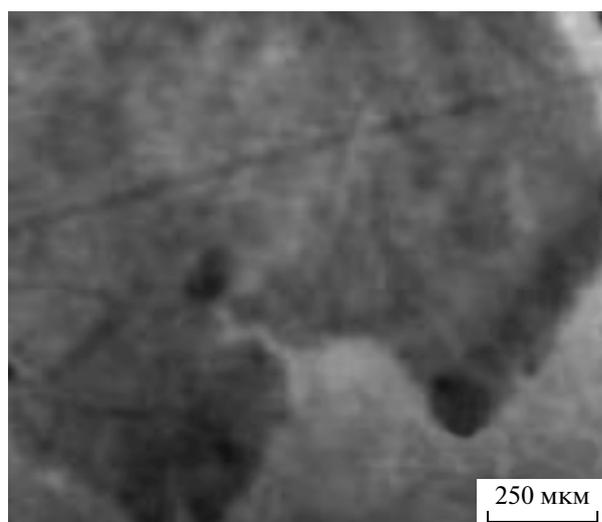


Рис. 5. Рентгеномикроскопические изображения для исходного (1) и активированного Al (2).

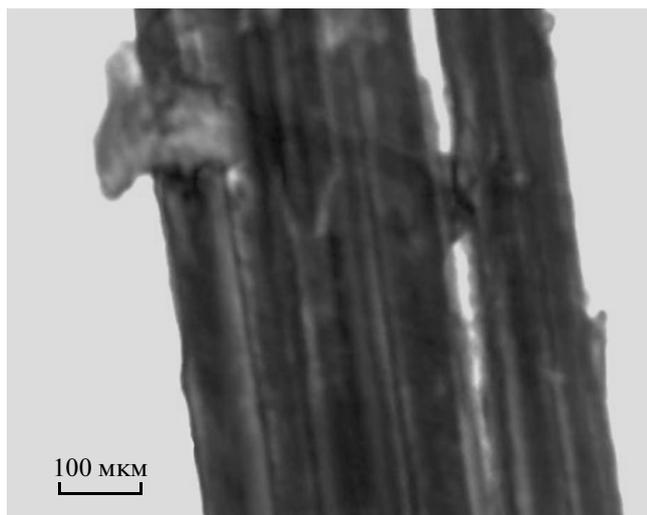


Рис. 6. Сечение, приблизительно соответствующее геометрической середине образца, из томографической реконструкции изображения активированного Al.

сплава по межзерненным границам и микротрещинам. Движущей силой диффузии является хорошая смачиваемость поверхности Al эвтектикой из-за легкости образования твердого раствора (Al–Ga–In) в приповерхностных областях кристаллических зерен. Направленное распространение активирующей добавки, в целом, при небольшой массовой доле (не более 1–2%) приводит к формированию фибриллярно-волокнутой морфологии с достаточно равномерным распределением модификатора по всему объему образца.

Наличие протяженных внутренних интерфейсов с эффективным диффузионным транспортом атомов Al по приповерхностному слою твердого раствора (Al–Ga–In) является одной из основных причин быстрого количественного окисления Al при контакте с водой.

Потеря активности, судя по полученным структурным данным, связана с распадом эвтектики, выделением металлического In и частичным окислением Ga, сопровождающимся его переходом из твердого раствора (Al–Ga–In) в окисдно-гидроксидную пленку на Al.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена важная новая информация о физико-химических особенностях активирующего действия GaIn-эвтектики на Al и сплавы на его основе. Впервые показано, что атомы Ga в результате активации входят в прямое химическое взаимодействие с атомами Al, т.е. образуется Ga-содержащий твердый раствор на основе структуры Al. Наглядно показано, что Ga относительно равномерно распределяется в объеме образца активированного Al, образуя необычную фиб-

риллярную структуру. На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм постепенной деактивации материала при длительном хранении. Продемонстрирована высокая эффективность комбинированного использования рентгенодифракционных, рентгеноспектральных и визуализационных методик на основе синхротронного излучения для решения актуальных структурно-материаловедческих задач.

Тем не менее ряд вопросов остался открытым. В частности, не выяснена роль In в процессе активирования Al, нет однозначного понимания механизма взаимодействия активированного продукта с водой. На эти вопросы будут направлены будущие исследования.

В работе использовано оборудование уникальной установки “Курчатовский источник синхротронного излучения”, финансируемой в рамках Госконтракта 16.518.11.7060.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deng Z.-Y., Ferreira J.M.F., Sakka Y.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 12. P. 3825.
2. *Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2009. V. 13. P. 845.
3. *Fan M.-Q., Sun L.-X., Xu F.* // Energy. 2010. V. 35. P. 2922.
4. *Parmuzina A.V., Kravchenko O.V.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 3073.
5. *Ivanov V.G., Safronov M.N., Gavrilyuk O.V.* // Combustion, Explosion, Shock Waves. 2001. V. 37. № 2. P. 173.
6. *Deng Z.Y., Liu W.-H., Gai W.-Z. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 9. P. 2534.
7. *Soler L., Macanas J., Munoz M., Casado J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 4702.
8. *Soler L., Macanas J., Muñoz M., Casado J.* // Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005 Istanbul, Turkey, 13–15 July 2005.
9. *Soler L., Macanas J., Muñoz M., Casado J.* // J. Power Sources. 2007. V. 169. P. 144.
10. *Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B.* // J. Alloys Compounds. 2005. V. 397. P. 58.
11. *Тренихин М.В., Бубнов А.В., Козлов А.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1262.
12. *Тренихин М.В., Низовский А.И., Бубнов А.В., Дулякин В.К.* // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 3. С. 298.
13. *Тренихин М.В., Дулякин В.К., Низовский А.И., Козлов А.Г.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. № 1. С. 63.
14. *Arbuzov A.B., Drozdov V.A., Trenikhin M.V. et al.* // Inorgan. Mater. 2009. V. 45. № 12. P. 1346.
15. *Пармурзина А.В., Кравченко О.В., Булычев Б.М. и др.* // Изв. РАН. Сер. Химическая. 2009. № 1. С. 483.

16. *Yatsenko S.P., Skachkov V.M., Shevchenko V.G.* // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 1. P. 36.
17. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
18. *Hammersley A.P.* FIT2D V9.129. Reference Manual. V3.1. ESRF Internal Report: ESRF98HA01T. 1998.
19. *Ravel B., Newville M.* // J. Synchrotron Rad. 2005. V. 12. P. 537.
20. *Murzin V.Yu., Zubavichus Ya.V., Chukalina M.V. et al.* // 7th International Symposium on Technetium and Rhenium—Science and Utilization. July 4–8, 2011, Moscow, Russia. Book of Proceedings. P. 429.
21. *Funke H., Scheinost A.C., Chukalina M.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 094110.
22. *Funke H., Chukalina M., Scheinost A.C.* // J. Synchrotron. Rad. 2007. V. 14. P. 426.
23. *Чукалина М.В., Бузмаков А.В., Николаев Д.П. и др.* // Измер. техника. 2008. № 2. С. 19.
24. *Sharma B.D., Donohue J.* // Z. Kristallogr. 1962. V. P. 472.
25. *Wei S., Oyanagi H., Liu W. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 275. P. 160.