

Посвящается памяти Б.К. Вайнштейна

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ МЕХАНОХИМИИ ОКСИДОВ

© 2011 г. В. М. Каневский

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: kanev@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 22.02.2011 г.

Экспериментально обнаружен новый размерный эффект: механохимический синтез предварительно механоактивированных порошков смеси оксидов $MgO-Al_2O_3$ с размером блоков около 80 нм приводит к образованию шпинели $MgAl_2O_4$ при комнатной температуре. Предложена модель, согласно которой происходит смена механизма механохимического твердофазного синтеза от дислокационного внутризеренного охрупчивания к зернограничному проскальзыванию, сопровождаемому генерацией динамических вакансий, и низкотемпературному фазообразованию по механизму диффузионно индуцированной миграции границ зерен.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение механохимических реакций в системах оксидов, взаимосвязь этих реакций с реальной структурой, особенностями дефектов кристаллических решеток, наличием примесей на поверхности частиц, строением поверхности частиц, участвующих в механохимических реакциях, проведено детально в [1, 2]. Установлено, что большую роль в этих процессах играют удельная энергия и интенсивность нагружения, состав окружающей атмосферы, влияние внешних воздействий, например магнитного поля, и другие факторы.

В последние годы формируется устойчивый интерес к изучению механохимических реакций в наноматериалах. Интерес этот вызван не только практической значимостью наноматериалов, но и тем, что первые опубликованные экспериментальные результаты и наблюдаемые эффекты не удалось удовлетворительно объяснить с позиций классической теоретической механохимии.

В настоящей работе будет показано, что механохимические реакции в системе частиц оксидов $MgO-Al_2O_3$, обладающих наноразмерами, протекают по новому механизму, в котором решающая роль принадлежит эффектам взаимного проскальзывания частиц и, следовательно, развития сдвиговой деформации.

В разд. 1 будут приведены экспериментальные результаты по механохимическому синтезу шпинелей – $MgAl_2O_4$ из наноксидов – $MgO-Al_2O_3$. В разд. 2 предложена теоретическая модель, описывающая наблюдающиеся эффекты, а последний раздел посвящен обсуждению результатов.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Здесь представлены результаты механохимического синтеза шпинели $MgAl_2O_4$ из смеси оксидов $MgO-Al_2O_3$ при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Средний геометрический (медианный) размер частиц в исходных коммерческих порошках Al_2O_3 был 45 мкм (рис. 1а), а в порошках MgO – 15 мкм (рис. 1б). Во всех экспериментах состав смеси в молярном отношении был 1 : 1. Для механоактивации и механохимического синтеза порошков применялась шаровая планетарная мельница АГО-2 в герметичных закрытых стальных контейнерах с ферромагнитными стальными шарами и использованием внешнего магнитного поля для контроля механической нагрузки. Эксперимент проводили при соотношении размеров шар:порошок 58 : 1. Структурные и микроструктурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре (X'PERT PRO, фирма PANalytical, Нидерланды). В экспериментах, в которых смесь исходных порошков $MgO-Al_2O_3$ механоактивировали в шаровой мельнице в течение 80 ч, образования шпинели не происходило (рис. 2). Совершенно иная картина была, если до смешивания исходные порошки Al_2O_3 и MgO предварительно механоактивировали в течение 60 и 40 ч соответственно. При такой предварительной механоактивации происходило фрагментирование внутренней структуры порошков (рис. 3), причем размеры блоков ориентации были порядка 80 нм (по данным уширения дифракционных линий (рис. 4)).

Если исследовать механохимический синтез в смеси ранее механоактивированных порошков, то наблюдается образование шпинели (рис. 5), причем степень превращения достигает 83% при

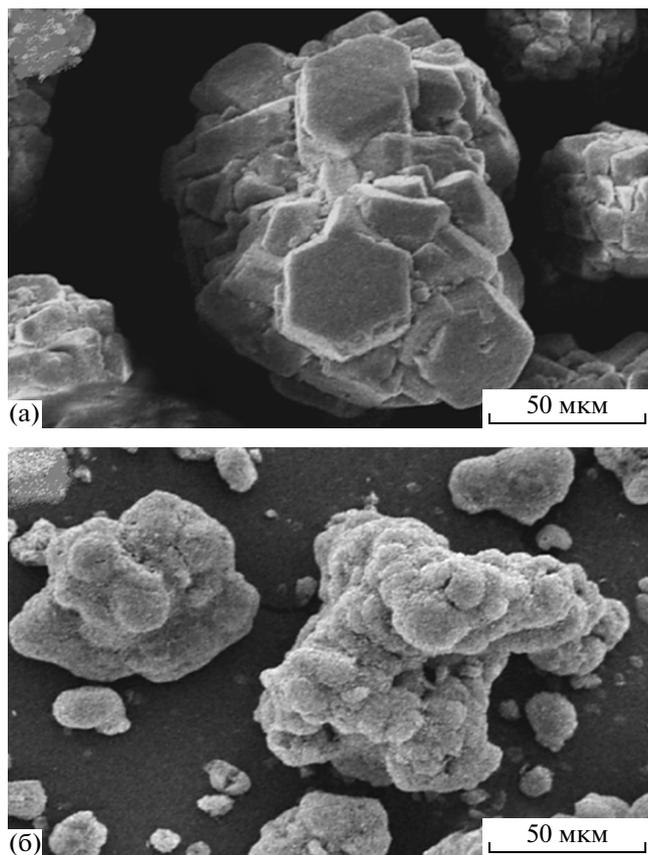


Рис. 1. Сканирующая электронная микрофотография исходных порошков Al_2O_3 (а) и MgO (б).

продолжительности воздействия нагрузки 80 ч. Количество образовавшейся шпинели P можно оценить из измерений рентгеновской дифракции, используя уравнение

$$P_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = [I_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} / I_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} + I_{\text{MgO}} + I_{\text{Al}_2\text{O}_3}] \times 100, \quad (1)$$

где I – интегральная интенсивность основных отражений. Степень превращения MgAl_2O_4 из смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ как функция времени измельчения представлена на рис. 6 по результатам дифрактометрии (рис. 5). В начале измельчения скорость превращения высока. Между 5 ч ($P_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = 10\%$) и 80 ч ($P_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = 86\%$) скорость превращения не меняется. При этом протяженность межфазных границ оказывается больше, чем протяженность межзеренных границ механо-синтезированной шпинели из механоактивированных оксидов. Ступенчатую структуру межзеренных границ можно наблюдать методом просвечивающей электронной микроскопии сверхвысокого разрешения (рис. 7).

Для идентификации типов дефектов использовали также просвечивающую спектроскопию и метод аннигиляции позитронов. Сравнение спектра пропускания образца шпинели, полученного механохимической реакцией предварительно механоактивированных порошков Al_2O_3 и MgO со спектром пропускания эталонного образца шпинели, полученного методом горячего изо-

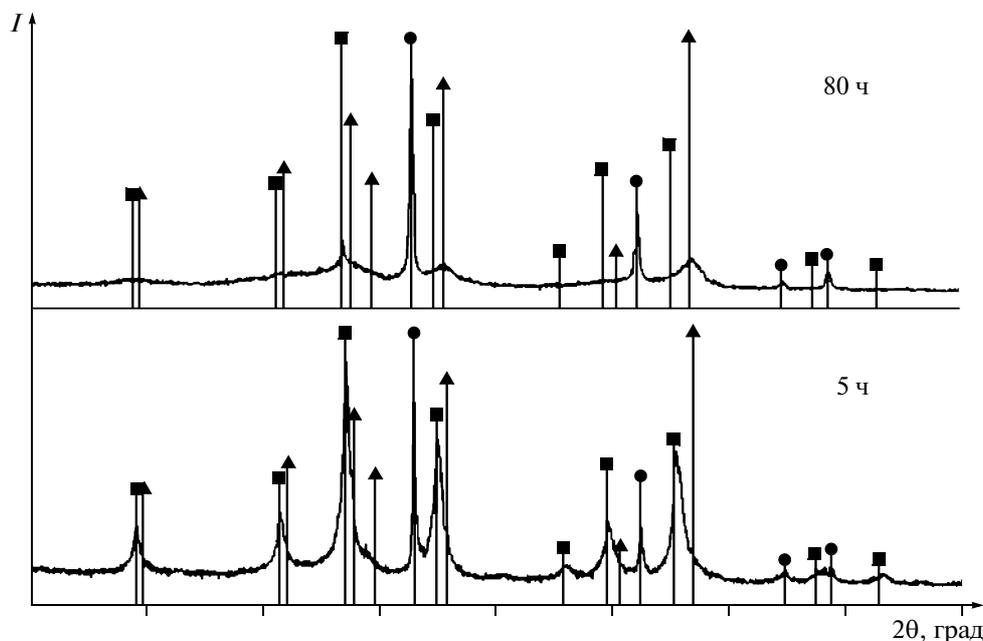


Рис. 2. Рентгеновская дифрактометрия смеси исходных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, механоактивированных в течение 80 и 5 ч. \blacktriangle – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, \bullet – MgO , \blacksquare – MgAl_2O_4 .

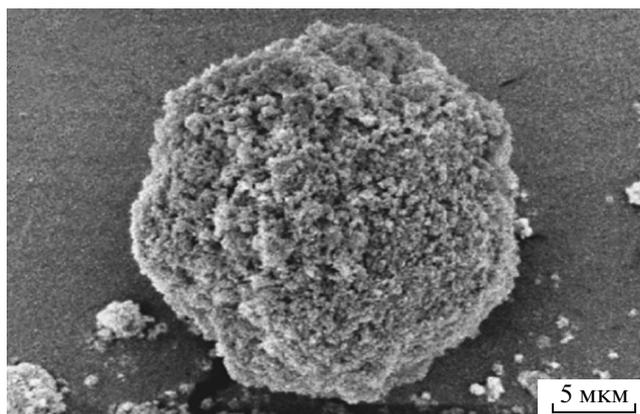


Рис. 3. Сканирующая электронная микрофотография смеси предварительно механоактивированных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

статического прессования, показало, что пик поглощения на длине волны 273 нм, соответствующий одиночным катионным вакансиям (F -центры), не обнаружен. Вместе с тем наблюдали достаточно интенсивный пик поглощения на длине волны 210 нм, соответствующий вакансионным кластерам [3].

Этого следовало ожидать, поскольку при столь значительном пересыщении (10^{-4}) вакансий значительная их часть не доходит до границ зерен, а “конденсируется” в виде вакансионных кластеров. На тех же образцах измерены спектры аннигиляции позитронов. Были измерены время жизни позитронов τ_1 , τ_2 (пикосекунды) и соответствующие вели-

чины интенсивностей I_1 , I_2 . Результаты измерений показаны в таблице.

Измерения, выполненные на эталонном образце (поликристаллическая шпинель), показали, что характерные время и интенсивности соответствующей аннигиляции позитронов в границах зерен $\tau_1/\tau_2 = 1.68$, $I_2 = 4\%$. В образцах шпинели, полученных путем механохимических реакций, соответствующие параметры $\tau_1/\tau_2 = 1.32$, $I_2 = 18.61\%$, что отвечает аннигиляции позитронов в микровакансионных кластерах [4].

Таким образом, данные аннигиляции позитронов согласуются с данными измерения оптичес-

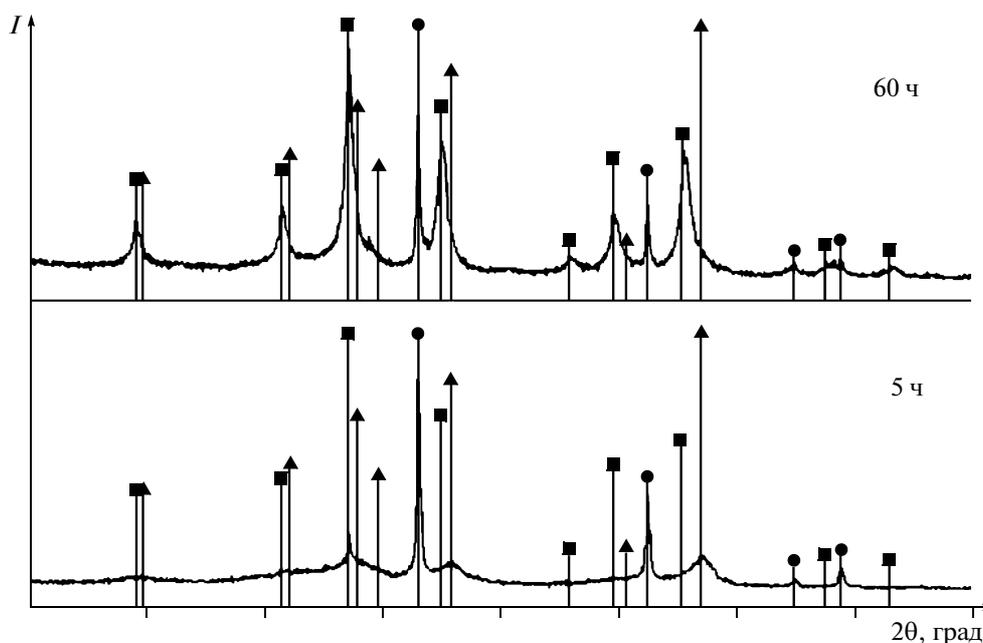


Рис. 4. Рентгеновская дифрактометрия смеси предварительно механоактивированных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ механохимического синтеза в течение 5 и 60 ч. ▲ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ● – MgO , ■ – MgAl_2O_4 .

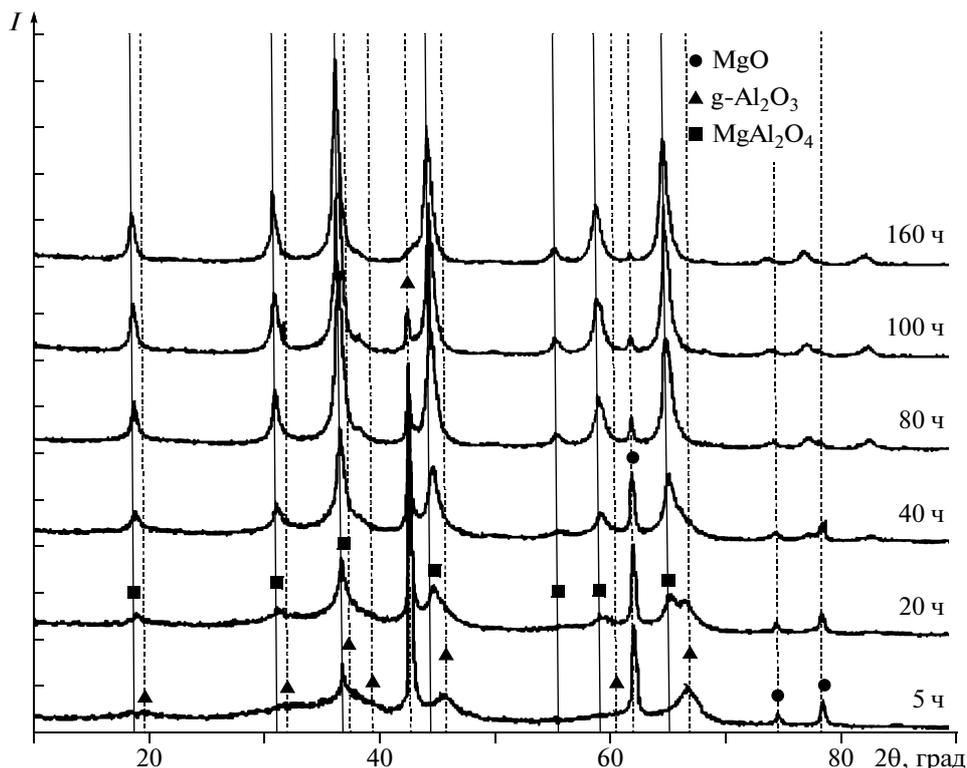


Рис. 5. Рентгеновская дифрактометрия смеси предварительно механоактивированных порошков Al_2O_3 – MgO при различных временах механохимического синтеза.

ского пропуска и свидетельствуют о наличии в механохимически синтезированной шпинели значительного количества микровакансионных

кластеров, образовавшихся в результате “конденсации” динамических неравновесных вакансий.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ЕЕ ОБСУЖДЕНИЕ

Подытожим экспериментальные факты:

1. При механохимическом синтезе шпинели MgAl_2O_4 из смеси оксидов MgO – Al_2O_3 со средним размером частиц оксидов 45 и 15 мкм при комнатной температуре в течение 80 ч образования шпинели не наблюдали.

2. Если исходные порошки предварительно механоактивировали в течение 40 (MgO) и 60 (Al_2O_3) часов, происходило фрагментирование внутренней структуры. Размер блоков был порядка 80 нм. Механохимический синтез предварительно механоактивированных порошков приводил в течение тех же 80 ч при комнатной температуре к образованию шпинели, причем степень превращения достигала 83%.

3. Отметим также, что протяженность межфазных границ в шпинели, механосинтезированной из механоактивированных оксидов, больше, чем протяженность межзеренных границ.

4. Наконец, отметим, что на различных участках границы новая фаза образуется по ее различным сторонам.

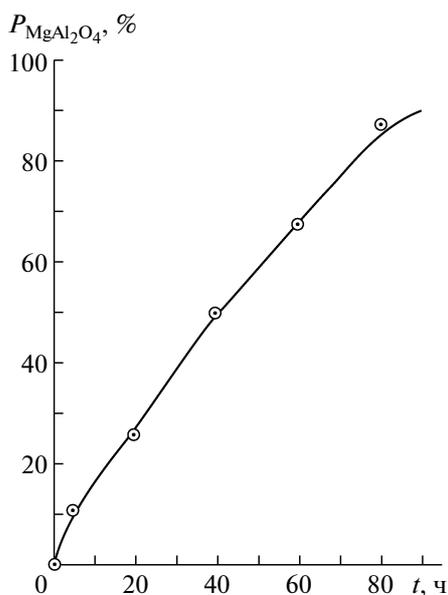


Рис. 6. Зависимость от времени объемной доли образовавшейся шпинели (рассчитано по формуле (1)).

Главная проблема, требующая объяснения, сводится к ответам на следующие вопросы: Что так сильно повлияло на кинетику фазообразования? Какие условия обеспечили протекание механохимического синтеза при комнатной температуре? Каков механизм процесса?

Обсудим сформулированную проблему вначале качественно. Будем исходить из общепринятых представлений о диффузионном механизме фазообразования. Поскольку фаза (шпинель) образуется на границе между двумя оксидами, то речь идет о зернограницной диффузии или диффузии по межфазным границам. Однако легко показать, что такая межкристаллитная диффузия при комнатной температуре не может привести к фазообразованию, поскольку коэффициент (D_b) и пути межкристаллитной диффузии при этой температуре малы. Действительно, согласно известным эмпирическим корреляциям, в ГЦК-решетках

$$D_b \approx D_{0b} \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right), \quad (2)$$

где $D_{0b} \approx 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, а $E_b \approx 9RT_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ – температура плавления). Принимая $T_{\text{пл}} = 1000$, а $T = 300 \text{ К}$, получим $D_b \approx 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ и глубину диффузии за 80 ч $x_b \approx \sqrt{2Dt} \approx 3 \times 10^{-6} \text{ м} = 3 \text{ мкм}$.

Разумеется, наличие структурных дефектов в решетках оксидов и шпинели может увеличить и D_b , и x_b , однако принципиально это картину не изменит. Еще более важным является тот факт, что рост фазы определяется подводом к ней атомов из объема зерен (или фаз), а это процесс на много порядков более медленный.

Принципиальным является то обстоятельство, что *фазообразование происходит в системе контактирующих наночастиц*.

Процессы механоактивации и механохимических реакций традиционно связывают с развитием пластической деформации контактирующих частиц (среднее напряжение в зоне контакта по оценкам составляет $10^8\text{--}10^9 \text{ Па}$), формированием и слиянием микротрещин и последующим хрупким разрушением, приводящим к образованию свежих реакционноспособных поверхностей.

Применить эти представления к системам контактирующих наночастиц сложно, поскольку в таких частицах отсутствуют носители пластической деформации – объемные дислокации. Действительно, размер устойчивой дислокационной

петли l^* определяется соотношением $\left(l^* \approx \frac{Gb}{\sigma_p}\right)$,

где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, σ_p – барьер Пайерлса. Если размер наночастицы меньше l^* , то дислокация в ней нестабильна. По оценкам для большинства кристаллических мате-

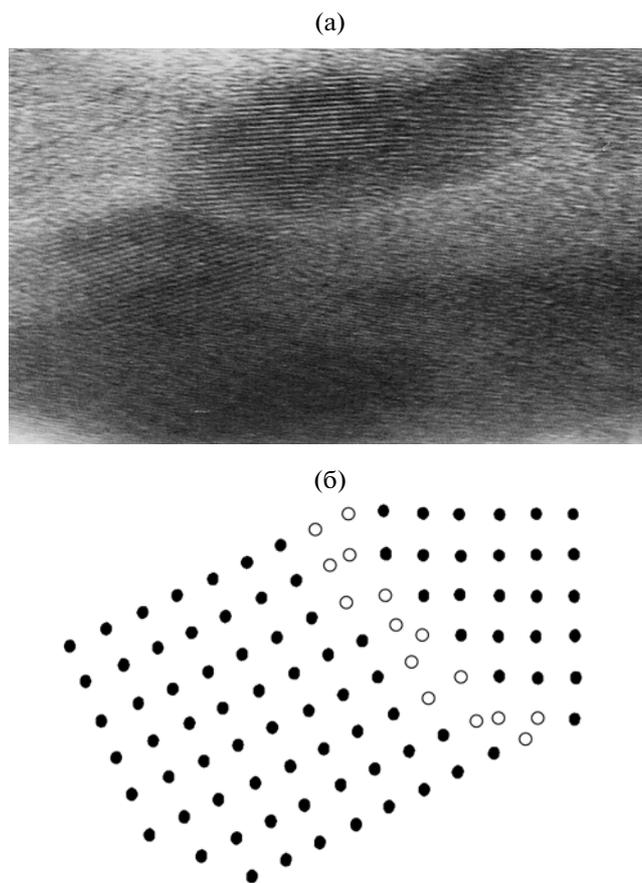


Рис. 7. Структура межзеренных границ в частицах, полученных после механохимического синтеза (а), и соответствующее схематическое представление позиций атомов вблизи границы (б).

риалов l^* лежит в диапазоне $10\text{--}10^2 \text{ нм}$. Методами просвечивающей электронной микроскопии, аннигиляции позитронов и др. для широкого круга материалов было установлено, что такие частицы действительно бездислокационны.

Исследование классических механических свойств нанокристаллов с размерами зерен $l \leq l^*$ выявило ряд их качественных отличий от свойств соответствующих массивных материалов. Это касается твердости (аномальный эффект Петча–Холла [2]), упругости (гистерезис и знак кривизны кривой нагружения [5]), ползучести [6], коррозионной хрупкости [7] и др.

Результат измерений времени жизни позитронов

Образец	τ_1 (пс)	I_1 (%)	τ_2 (пс)	I_2 (%)	τ_1/τ_2
Эталон	199	96.00	341	4.00	1.68
Механосинтезированная шпинель	189	81.39	265	18.61	1.32

Все эти особенности механических свойств наноматериалов с размерами частиц $l < l^*$ нашли свое объяснение в рамках представлений, согласно которым с уменьшением размера частиц $l < l^*$ решающую роль начинает играть эффект взаимного проскальзывания частиц. В отсутствие объемных дислокаций становятся существенны процессы взаимного проскальзывания частиц, для которых важно взаимодействие ступеней и поверхностных дислокаций, сопровождаемое генерацией неравновесных (динамических) вакансий [8].

$$C_m \approx \gamma_1 \frac{aV}{D_v}, \quad (3)$$

где γ_1 – вероятность генерации вакансий в результате проскальзывания в расчете на атомную ячейку, a – постоянная решетки, D_v – коэффициент диффузии вакансий, v – скорость проскальзывания. Оценивая $\gamma_1 \sim 10^{-2}$, $v = 10^{-7} - 10^{-8}$ м/с при размере зерна 50 нм и ступеньки 0.5–5.0 нм ($D_v \approx 10^{-12} - 10^{-15}$ м/с), имеем $C_m \approx 10^{-4}$. Таким образом, в системах частиц со взаимным проскальзыванием в пограничных областях происходит генерация вакансий до значений, соответствующих предплавильным температурам, что позволяет снизить кинетические диффузионные ограничения на возможность образования новой фазы $MgAl_2O_4$ из исходной смеси $MgO-Al_2O_3$.

Образование стабильной фазы $MgAl_2O_4$ термодинамически возможно, если проигрыш энергии Гиббса системы за счет увеличения концентрации вакансий выше равновесного значения меньше выигрыша (ΔG), связанного с образованием новой фазы

$$\left| kT \ln \left(\frac{c_m}{c_{eq}} \right) \right| < |\Delta G|. \quad (4)$$

Оценим максимальную плотность динамических вакансий, удовлетворяющую этому условию. Для твердофазной реакции образования шпинели из частиц $MgO-Al_2O_3$ $\Delta G_{298}^\circ = -43.9$ кДж/моль [9]. Оценка равновесной концентрации вакансий по формуле [10]

$$c_{eq} = \exp \left(-\frac{10RT_{пл}}{RT} \right), \quad (5)$$

если, как и раньше, принять $T_{пл}/T = 3.3$, дает $c_{eq} \approx 4.7 \times 10^{-15}$. Из уравнения (3) следует, что $c_m \leq 10^{-7}$.

Таким образом, зернограничное проскальзывание может создать очень высокую концентрацию динамических вакансий, однако термодинамика разрешает несколько меньшую величину, порядка 10^{-7} , что, тем не менее, на 8 порядков больше равновесного значения. Динамические

вакансии обеспечивают кинетическую возможность образования шпинели при заданных размерах нанозерен (блоков) и ступенек. Оценки показывают, что предварительная механоактивация оксидов, образуя предпосылки для образования динамических вакансий, создает термодинамические и кинетические возможности образования шпинели. Однако вопрос о механизме процесса остается открытым.

Поскольку вклад объемной диффузии в массоперенос при комнатной температуре отсутствует, остается предположить, что рост новой фазы связан с зернограничной диффузией и миграцией границ зерен. Это так называемый механизм DIGM (*Diffusion Induced Grain Boundary Migration*) или ДИГМ (диффузионно инициируемая миграция границ зерен). Этот механизм был предложен в 80-е гг. прошлого века [11] и его роль соответственно тем больше, чем больше плотность границ между проскальзывающими частицами. Для объяснения ДИГМ были предложены две основные модели. Первая – модель когерентных напряжений [12]. Согласно этой модели, тонкий объемный диффузионный слой впереди мигрирующей границы когерентен с чистой матрицей. Вследствие разницы параметров решетки чистой и легированной матрицы этот диффузионный слой напряжен. Возникающие упругие напряжения являются движущей силой зернограничной миграции, если потеря когерентности происходит в областях, “помеченных” движущейся границей. Полуколичественная модель была 17 лет назад дана Рабкиным [13]. Поведение модели определяет безразмерный параметр $\alpha = 2M\gamma/D_b$, где M – подвижность границы, γ – зернограничное натяжение и D_b – коэффициент зернограничной диффузии. Если ввести еще два безразмерных параметра: $\psi = \frac{d}{l_0}$, характеризующий смещение границы (d – зернограничное смещение; l_0 – длина сегмента (ступеньки) движущейся границы), и $\tau = D_b t / l_0^2$ – безразмерное время, и учесть малую величину ступеньки, легко увидеть, что работа идет при больших τ (для 100 ч):

$$\tau = \frac{10^{-17} \times 3.6 \times 10^5}{25 \times 10^{20}} \approx 10^7$$

и с учетом малых D_b при больших α

$$\alpha \approx \frac{2 \times (10^{-7} - 10^{-8})(1 - 2)}{10^{-17}} \approx 10^9 - 10^{10}.$$

Из этого следует, во-первых, что инкубационный период (или время начала движения границы) мал, и, во-вторых, что граница движется стационарно.

Стационарное движение границы характерно для объяснения ДИГМ с помощью второй, наиболее распространенной модели, модели зерно-границного эффекта Киркендола. Можно предположить, что наблюдаемое фазообразование обеспечивается мигрирующими границами следующим образом: атомы *A* диффундируют вдоль скользящих границ зерен в *B*, в то время как границы движутся с нормальной скоростью V_n и оставляют атомы *A* позади себя в решетке *B*. Для того чтобы оценить условия, необходимые для фазообразования движущимися границами, рассмотрим нормальную скорость V_n и движущие силы движения границ зерен. При взаимной диффузии компонентов *A* и *B* вдоль границы зерна последняя как свободная поверхность двигается благодаря захвату атомов обоих типов ступеньками на одной из их граней.

Уравнения, описывающие распределение концентрации компонентов *A* и *B* в процессе взаимной диффузии вдоль границы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \zeta_A}{\partial t} &= D_A \frac{\partial^2 \zeta_A}{\partial x^2} - \beta_{AP}(\zeta_A - c_A), \\ \frac{\partial \zeta_B}{\partial t} &= D_B \frac{\partial^2 \zeta_B}{\partial x^2} - \beta_{BP}(\zeta_B - c_B), \end{aligned} \quad (6)$$

где x – координата вдоль границы, D_A и D_B – парциальные коэффициенты диффузии адатомов *A* и *B* по поверхности образуемой фазы, ζ_A и ζ_B – мольные доли адатомов, c_i – концентрация в объеме в соседней с границей области, β_A и β_B – кинетические коэффициенты, характеризующие скорость поглощения соответствующих адатомов ступеньками, ρ – плотность ступенек. В стационарном состоянии $\zeta_A + \zeta_B = 1$ и $\left(\frac{\partial \zeta_A}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial \zeta_B}{\partial t}\right) = 0$. Используя условия стационарности и пренебрегая зависимостью $c(x)$, получим

$$\zeta(x) = a + b \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right), \quad (7)$$

где

$$\lambda^2 = \frac{D_A - D_B}{(\beta_A - \beta_B)P}, \quad (8)$$

λ – расстояние, на котором концентрация адатомов уменьшается в e раз. Легко увидеть, что это расстояние тем больше, чем больше разница парциальных коэффициентов диффузии, и тем меньше, чем больше разница кинетических коэффициентов β и плотность ступенек. Первые заключения не противоречат здравому смыслу, но мы мало знаем о величинах D_i и β_i . Что касается заключения $\lambda^2 \propto P^{-1}$ – оно, очевидно, подтверждается опытом. Перейдем, однако, к наиболее важ-

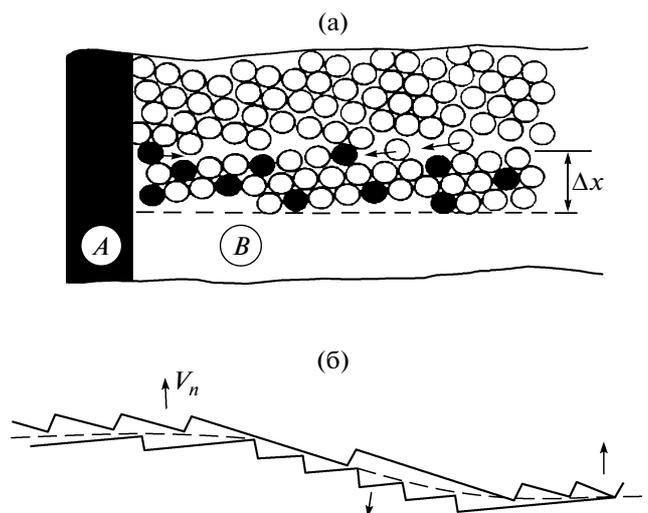


Рис. 8. Связь между образованием фазы и плотностью ступенек в границе зерна.

ной – оценке скорости миграции границы. Поскольку граница движется скачкообразно, то речь идет о миграции ступенек, согласно теории эффекта Киркендола, данной Бардиным и Херрингом [14], парциальные потоки атомов направлены в разные стороны, и их алгебраическая сумма равна скорости миграции границы, умноженной на концентрацию:

$$Y_A - Y_B = v_n c. \quad (9)$$

Здесь v_n – составляющая скорости по нормали к границе. Поэтому нас интересуют только нормальные составляющие потоков, а не те, которые направлены вдоль границы:

$$\begin{aligned} I_A &= \beta_A P (\xi_A - c_A) l, \\ I_B &= \beta_B P (\xi_B - c_B) l, \end{aligned} \quad (10)$$

где l – ширина ступеньки.

Скорость миграции границ, инициируемая диффузией, определяется потоком атомов *B* с противоположной стороны границы, т.е. от соседней частицы зерна в область образования новой фазы. Этот поток пропорционален разности химических потенциалов атомов *B* в чистом оксиде и в шпинели. Разность в свою очередь пропорциональна разности соответствующих концентраций и зависит от плотности ступенек по различным сторонам границы:

или учитывая, что $c_A = 1 - c_B = 1 - c$,

$$v_n = \beta_B [P_2 - P_1 (1 - c)] l. \quad (11)$$

Из полученного выражения становится ясно, почему в различных местах границы новая фаза образуется по ее различным сторонам. Это вызвано зависимостью скорости ДИГМ от плотности ступенек по различным сторонам границы. Но-

вая фаза образуется на той стороне границы, где плотность ступенек ниже (рис. 8), поскольку выражение в квадратных скобках (11) должно быть положительным. Поэтому необходимым условием для фазообразования движущимися границами является то, что длина h границы должна быть мала по сравнению с длиной диффузии λ_B . Если $h < \lambda_B$, вдоль всей длины границы устанавливается постоянная концентрация, а за мигрирующей границей будет образовываться фаза постоянного состава (но отличающейся от концентрации в границе). Таким образом, если фаза образуется позади мигрирующих границ без объемной диффузии, ее состав может быть практически неизменен с течением времени. Отметим, что фазообразование по механизму ДИГМ действительно приводит к увеличению доли межфазных границ, что и наблюдалось экспериментально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алюомагнетитовая шпинель широко используется в современной индустрии благодаря тому, что это тугоплавкий материал с низким коэффициентом теплового расширения, высокой химической стойкостью и ценными механическими свойствами, такими как высокая твердость и термостойкость. Шпинели также используются в качестве сенсорных материалов, в частности сенсоров влажности. Несмотря на столь высокую востребованность шпинелей, до сих пор не существует надежной промышленной технологии их производства. Метод, продемонстрированный в этой работе, закладывает научные основы новой технологии механохимического синтеза шпинелей и открывает путь к экономически эффективной промышленной технологии.

С применением современных методов исследования — сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской дифракции, оптической спектроскопии и аннигиляции позитронов — обнаружен и исследован новый размерный эффект в наноматериалах — размерный эффект механохимии. Построена описывающая этот эффект теоретическая модель, качественно согласующаяся со всей совокупностью экспериментальных данных. В наноматериалах происходит прин-

ципальная смена механизма механохимических твердофазных превращений: от дислокационного внутризеренного охрупчивания к зернограничному проскальзыванию, сопровождаемому генерацией динамических вакансий, и низкотемпературному фазообразованию по механизму диффузионно инициируемой миграции границ.

Низкотемпературный твердофазный синтез актуален не только для шпинелей, но и для других тугоплавких оксидных соединений. Практическое использование размерного эффекта механохимии позволит разработать новый метод синтеза целого класса тугоплавких материалов. Это станет возможным благодаря экспериментальному и теоретическому изучению размерных эффектов механохимии в наноматериалах.

Автор выражает благодарность Б.С. Бокштейну за плодотворное обсуждение материала статьи, а также коллективу кафедры ядерно-физических методов исследования МИФИ за проведенные измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyers M.A., Mishra A., Benson D. // J. Prog. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 247.
2. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 12.
3. Summers G.P., White G.S. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 2578.
4. Hautajarvi P. // Mater. Sci. Forum. 1995. V. 47. P. 175.
5. Андриевский П.А., Глезер А.М. // Успехи физ. наук. 2009. Т. 179. С. 4.
6. Gryaznov V.G., Trusov L.I. // J. Prog. Mater. Sci. 1993. V. 37. P. 289.
7. Chokshi A.H. // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 483. P. 485.
8. Baluffi R.W., Cahn J.W. // Acta Metall. 1981. V. 37. P. 2367.
9. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 446 с.
10. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1974. 224с.
11. Baluffi R.W. // Metal Trans. A. 1982. V. 13. № 12. P. 2069.
12. Yoon A.Y. // Int. Mater. Rev. 1995. V. 40. P. 149.
13. Rabkin E.I. // Scr. Metall. Mater. 1994. V. 30. P. 1043.
14. Bardeen J., Herring C. // Atom Movements. ASM. 1951. P. 87.