

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С РЕДКО- И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В. Г. Шевченко

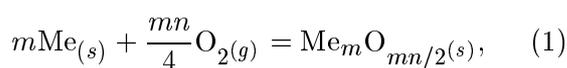
Институт химии твердого тела УрО РАН, 620041 Екатеринбург, shevchenko@ihim.uran.ru

Рассмотрены особенности окисления порошкообразных металлов, связанные с наличием барьерного слоя продуктов взаимодействия на поверхности частиц. Показано, что процессы фазообразования, а также напряжения, возникающие при росте толщины пленки в условиях нагревания, и термические напряжения на границе металл — оксид приводят к разрушению защитного слоя, что оказывает влияние на кинетику окисления. На основе анализа исследованных ранее физико-химических свойств сплавов алюминия с редкоземельными металлами и Са, Ва, а также экспериментальных данных об окислении порошков этих систем различной дисперсности представлена схема механизма их взаимодействия с воздушной средой в условиях программированного нагрева и процессов, определяющих кинетику взаимодействия. Рассмотрено влияние размера частиц и легирования на характер протекающих процессов.

Ключевые слова: порошки, легирование, окисление, кинетика.

ВВЕДЕНИЕ

Вероятность протекания процесса взаимодействия металлов с газами определяется изменением изобарно-изотермического потенциала (ΔG_s^0). В случае взаимодействия с кислородом



где m — число атомов металла в молекуле оксида, n — валентность металла, реакционная способность характеризуется величиной $\Delta G_s^0/mn$. Более отрицательные значения $\Delta G_s^0/mn$ коррелируют или могут указывать в рамках корреляционных соотношений на более высокую реакционную способность металла. Несмотря на кажущуюся простоту реакции (1), образующийся в процессе взаимодействия слой оксида на границе раздела твердой и газообразной фаз значительно осложняет ее понимание и теоретическое описание. Наличие барьерного слоя оксида приводит к тому, что дальнейшее течение реакции определяется уже не собственно химической реакцией (1), а является функцией свойств и состава продуктов окисления.

В этой связи математически строгая теория, даже для описания окисления чистых металлов, должна учитывать состояние поверхности, возможность растворения кислорода в металле, его полиморфизм при изменении температуры, возможность образования оксидов

переменной валентности, прочностные свойства оксидов, свойства их переноса и т. д. Поэтому до настоящего времени не создана количественная теория, объясняющая механизм окисления металлов и тем более сплавов в широком интервале температур.

О сложности процесса свидетельствует и тот факт, что существующие модели окисления разделяются даже по толщине оксидного слоя, в пределах которой они применимы [1–6].

Анализ литературных данных по окислению металлов [7, 8] показал, что различные механизмы, лежащие в основе процесса, зачастую приводят к одинаковым кинетическим уравнениям, т. е. экспериментальные результаты могут отражать картину взаимодействия, отвечающую одновременно и независимо нескольким механизмам. Поэтому по кинетическим данным можно лишь косвенно судить о наиболее вероятном механизме процесса окисления.

Картина еще более осложняется при переходе к исследованию окисления металлов в дисперсном состоянии, поскольку для порошков характерно большое значение отношения поверхности к объему. Если в случае массивного образца величина поверхности металла считается равной его геометрической поверхности и неизменной на протяжении всего периода окисления, то при взаимодействии порошков она уменьшается и в пределе стремится к нулю при полном окислении. Увеличение поверхности по

мере возрастания дисперсности обуславливает повышение роли дефектов оксидной оболочки и особенно трещин, возникающих в результате роста разнородных по составу и структуре фаз, в которых открывается свежая металлическая поверхность, доступная для взаимодействия с окислителем. Эти трещины могут возникать как из-за разности коэффициентов термического расширения металла и оксида, так и в случае образования и роста многофазных покрытий на металлах, обладающих переменной валентностью. Подтверждением этому служат результаты наших работ [9, 10]. В [9] получено выражение для оценки изменения идеальной удельной поверхности сферической частицы алюминия в процессе взаимодействия с окислительной средой (воздухом) при диффузионном контроле скорости реакции. Одновременно экспериментально установлено, что положительные отклонения от идеального поведения удельной поверхности при окислении (ее увеличение) вызваны фазовыми перестройками в металлическом ядре частицы и в барьерном слое продуктов взаимодействия на его поверхности. В работе [10] показана роль объемных изменений, происходящих при формировании оксидных фаз на порошках поливалентных металлов из ряда редкоземельных (РЗМ). Ранее нами была обнаружена корреляция между степенью превращения и величиной удельной поверхности в процессе окисления дисперсных металлов [11]. Рост удельной поверхности вызван процессом трещинообразования в барьерном слое продуктов окисления, а его интенсивность определяется физико-механическими свойствами контактирующих продуктов взаимодействия и сложностью процессов фазообразования в поливалентных системах. Показано, что реальная скорость окисления порошкообразных металлов выше скорости диффузии в оксидах, что подтверждает определяющую роль трещинообразования в механизме взаимодействия.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального изучения особенностей окисления на воздухе порошков сплавов алюминия с La, Ce, Sm, Sc, Y, Ca и Ba различной дисперсности. На основе изложенных выше результатов исследований [9–11], а также экспериментальных данных по физико-химическим свойствам и структуре жидких сплавов алюминия с РЗМ [12] предложены схема взаимодействия исследованных порошков с воздушной

средой и механизм процессов, определяющих кинетику в условиях программируемого нагрева.

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С РЕДКО- И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Экспериментальная часть

Порошки для исследований готовили двумя методами. Крупные, с удельной поверхностью $0.3 \div 0.4 \text{ м}^2/\text{г}$ при содержании активного металла $94 \div 98 \%$ получали распылением расплава азотом (технология АСД-4), ультра- и наноразмерные порошки — методом плазменной переконденсации, в этом случае анализу подвергались порошки из классификатора и из рукавного фильтра с удельной поверхностью $6.7 \div 8.7$ и $21 \div 24 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Удельную поверхность определяли на газометре ГХ-1 методом тепловой десорбции аргона. Химический анализ проводили с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и метода атомно-эмиссионной спектроскопии. Спектры всех образцов регистрировали на инфракрасном двухлучевом спектрофотометре Specord-M80 в спектральном диапазоне $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили методом прессования в таблетки с КВг. В канал сравнения помещали таблетку из оптически прозрачного спектрально-чистого бромида калия, что позволяло непосредственно регистрировать спектры поглощения исследуемого образца. Процесс окисления порошков сплавов алюминия изучали на дериватографе Q 1500-D при скорости нагрева на воздухе 7.5 К/мин до 1700 К при максимальной чувствительности весов. Масса всех образцов составляла 15 мг . Образец помещали в тарельчатый тигель из корунда, чтобы исключить взаимодействие с материалом контейнера.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены кинетические кривые окисления порошков, полученных распылением расплавов азотом. Частицы порошка имеют сферическую форму со средним диаметром $\approx 20 \text{ мкм}$, как это следует из данных растровой электронной микроскопии, полученных на РЭМ BS-301Tesla [13].

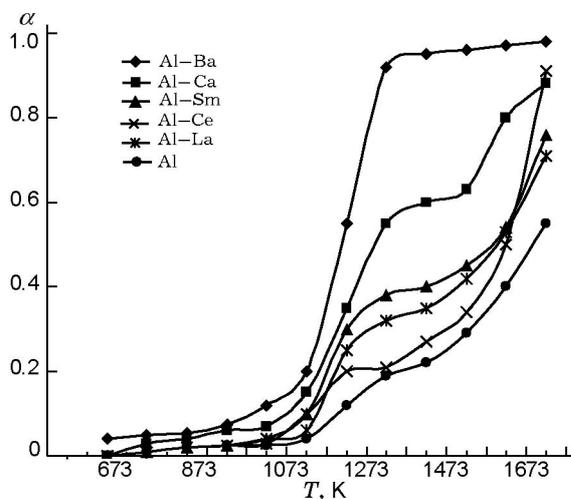


Рис. 1. Изменение степени превращения (α) в процессе окисления порошков алюминия и сплавов, полученных распылением азотом: содержание РЗМ 1.5 % (масс.), скорость нагрева на воздухе 7.5 К/мин

Все легирующие добавки ускоряют процесс окисления алюминия, но наиболее активно — Ca и Ba. Так, на первом этапе окисления (до 1373 К) порошка чистого алюминия провзаимодействовало около 20 % металла, с добавкой Ca — 56 %, а порошок алюминия, легированный Ba, был окислен на 90 %. При максимальной температуре нагрева на воздухе (1773 К) степень окисления всех легированных порошков на 15 ÷ 45 % выше, чем чистого алюминия. Конечным продуктом взаимодействия всех составов является α - Al_2O_3 [13]. Малое содержание легирующих добавок не отражается на результатах рентгенофазового анализа, однако приводит к снижению температуры появления α -оксида алюминия в продуктах взаимодействия.

На рис. 2 представлено изменение массы образцов порошков сплавов алюминия с РЗМ, полученных методом плазменной переконденсации. Расчет степени превращения не проводился вследствие погрешностей в определении активного металла, однако, как отмечалось выше, масса навесок была одинаковой.

Из анализа кривых, полученных для порошков, извлеченных из фильтра (см. рис. 2, верхняя серия кривых с темными значками), видно, что интенсивное взаимодействие этой серии порошков начинается при температуре ≈ 650 К.

При температурах 770 ÷ 830 К скорость

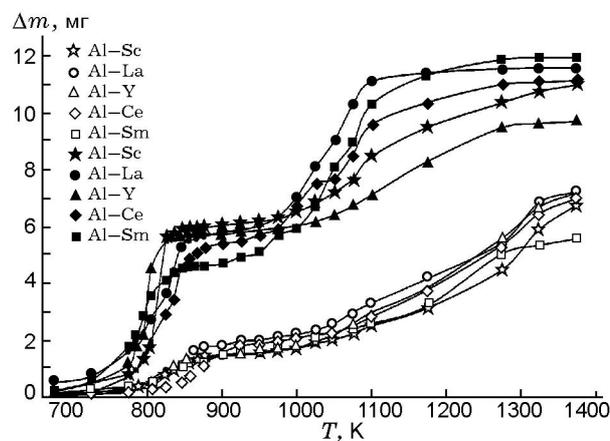


Рис. 2. Изменение массы порошков, полученных плазмохимическим методом, в процессе окисления на воздухе (содержание РЗМ 1.5 % (масс.)):

темные значки — порошки, извлеченные из фильтра, удельная поверхность $\approx 21 \div 24 \text{ м}^2/\text{г}$, светлые — порошки из классификатора, $6.4 \div 8.7 \text{ м}^2/\text{г}$

окисления резко увеличивается, что сопровождается скачком на кривых, получаемых методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ). Одновременно значительно поднимается температура внутри нагревательной печи, что свидетельствует о саморазогреве навески на несколько сотен градусов за счет выделения тепла в процессе взаимодействия. На этом участке, т. е. до температуры нагревателя ниже температуры плавления алюминия и сплавов, окисляется до 65 % металла в навеске.

Кинетические кривые порошков из классификатора (см. рис. 2, нижняя серия кривых со светлыми значками) свидетельствуют об уменьшении активности при снижении дисперсности порошков чистого алюминия и его сплавов, хотя характер кривых сохраняется. На начальном этапе окисления лишь 10 ÷ 20 % металлической фазы провзаимодействовало с газовой (воздушной) средой. Пики на кривых ТГ и ДТА в этом случае значительно ниже и ускорение окисления не приводит к значительному изменению температуры печного пространства.

Сравнением результатов по двум партиям порошков установлено, что порошки сплавов из фильтра на начальных участках окисления ведут себя активнее более крупных порошков сплавов из классификатора.

Максимумы полос поглощения исследованных образцов порошков сплава La

Номер образца	Дисперсность	Температура прокаливания, К	Максимумы полос поглощения, см ⁻¹
1	Классификатор	293	922, 740
2	Фильтр	293	922, 740
3	Классификатор	773	922, 740
4.	Фильтр	773	922, 740
5	Классификатор	873	750 (плечо), 680, 600 (плечо)
6	Фильтр	873	792
7	Классификатор	1 623	765, 640, 600, 500, 460
8	Фильтр	1 623	765, 640, 600, 500, 460

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при нагреве порошков обеих партий на воздухе до 870 К в продуктах взаимодействия кроме γ - и α -фазы оксида Al_2O_3 фиксируются нитридные фазы AlN.

При этом, как видно из результатов химического анализа, количество азота в более мелких порошках свидетельствует о том, что нитридной фазы образуется до 30 ÷ 40 % от массы продуктов взаимодействия и ее количество значительно падает при уменьшении дисперсности [13]. Набор этих фаз сохраняется до температур ≈ 1570 К, а при дальнейшем нагреве в продуктах окисления присутствует лишь $\alpha-Al_2O_3$, что согласуется с результатами работы [14], в которой показано, что при этой температуре идет интенсивное окисление нитрида кислородом воздуха.

Образование нитридной фазы характерно и для чистого алюминия, а причина взаимодействия с азотом связана со значительным саморазогревом навески в ходе окисления кислородом воздуха и с обеднением реакционного пространства по кислороду в результате этого процесса. Продукты взаимодействия, образующиеся при нагреве до различных температур, и исходные образцы были также проанализированы методом инфракрасной спектроскопии поглощения.

В таблице приведены максимумы полос поглощения исследованных образцов порошка сплава алюминия с La, нагретых до различных температур в условиях, аналогичных экспериментам на дериватографе.

Спектры образцов № 7 (классификатор) и № 8 (фильтр), выдержанные при температуре до 1623 К, имеют полосы поглощения, полностью совпадающие с описанными в литературе

[15] спектрами оксида алюминия $\alpha-Al_2O_3$.

Вид и форма полос поглощения образцов № 1–4, выдержанных при температуре до 773 К, похожи на ИК-спектры кристаллического $\gamma-Al_2O_3$. Отличие наблюдаемых нами полос (922 и 740 см⁻¹) и приведенных в работе [15] для $\gamma-Al_2O_3$ (890 и 600 см⁻¹) связано с тем, что при температуре до 773 К оксид алюминия имеет преимущественно аморфное строение, тогда как повышение температуры приводит к увеличению координационного числа и уменьшению частоты колебания связи Al—O [16].

При повышении температуры прокаливания образцов до 873 К наряду с $\gamma-Al_2O_3$ (полосы поглощения при 750 и 600 см⁻¹) появляется новое соединение AlN, характеризующееся максимумом полосы при 680 см⁻¹ для образца № 5 (классификатор) и 792 см⁻¹ для образца № 6 (фильтр). Такое отличие в спектрах можно объяснить, по всей вероятности, степенью дисперсности образцов, которая почти в три раза выше у образца № 6. Это обстоятельство связано со скоростью превращения $\gamma-Al_2O_3$, которая в образце № 6 в три раза больше, чем в образце № 5. Образцы № 7 и 8, выдержанные при температуре 1623 К, однозначно свидетельствуют об их окислении до $\alpha-Al_2O_3$, что согласуется с данными рентгенофазового анализа [13].

Аналогичные результаты получены и для других порошков сплавов.

Таким образом, результаты химического и рентгенофазового анализа, а также ИК-спектроскопических исследований свидетельствуют о сложности процесса взаимодействия высокодисперсных систем на основе алюминия и значительной активизации окисления при возрастании удельной поверхности порошков.

Как и в случае порошков микронных размеров, образование различных по структуре, физико-механическим и другим свойствам фаз (оксидов различной структуры, нитридов) приводит к активации окисления, что подтверждается результатами поэтапного изменения удельной поверхности и морфологических особенностей структуры изученных составов.

На рис. 3 представлены результаты определения удельной поверхности порошков в процессе их поэтапного окисления. Нижняя серия кривых соответствует порошкам из классификатора, верхняя — из фильтра, однако характер изменения удельной поверхности сохраняется.

Если сопоставить приведенные выше результаты химического, рентгенофазового анализа и данные спектроскопии с особенностями изменения удельной поверхности, то можно сделать вывод о том, что температурному интервалу сильного взаимодействия соответствует укрупнение агрегатов и частиц, их составляющих. Однако при последующем увеличении температуры за счет роста и кристаллизации γ - и α - Al_2O_3 , а также нитридной фазы происходит разрушение агрегатов и отдельных частиц, что приводит к резкому возрастанию дисперсности. Нагрев выше 1 100 К вновь сни-

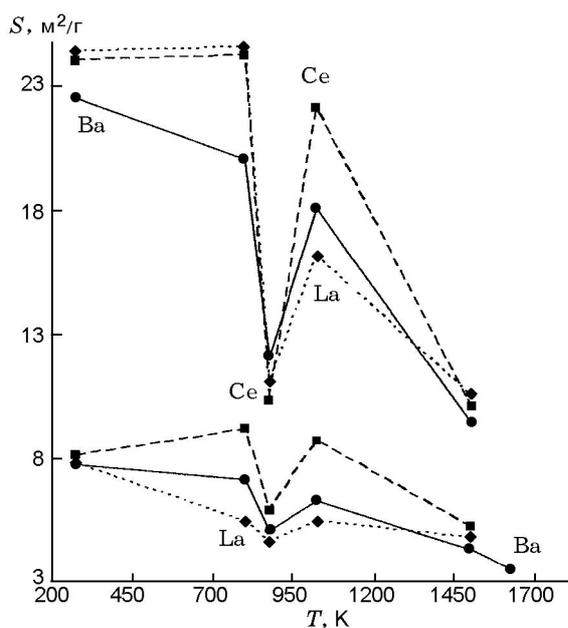


Рис. 3. Изменение удельной поверхности в процессе окисления порошков сплавов:

верхняя серия кривых — порошки из фильтра, нижняя — из классификатора

жает удельную поверхность за счет активации процессов спекания и перехода продуктов окисления в однофазное состояние α - Al_2O_3 .

Анализ результатов исследований показал, что и легирование, и снижение размера частиц значительно увеличивают полноту и скорость взаимодействия и уменьшают температуру начала интенсивных реакций. Такое поведение частиц в процессе окисления подтвер-

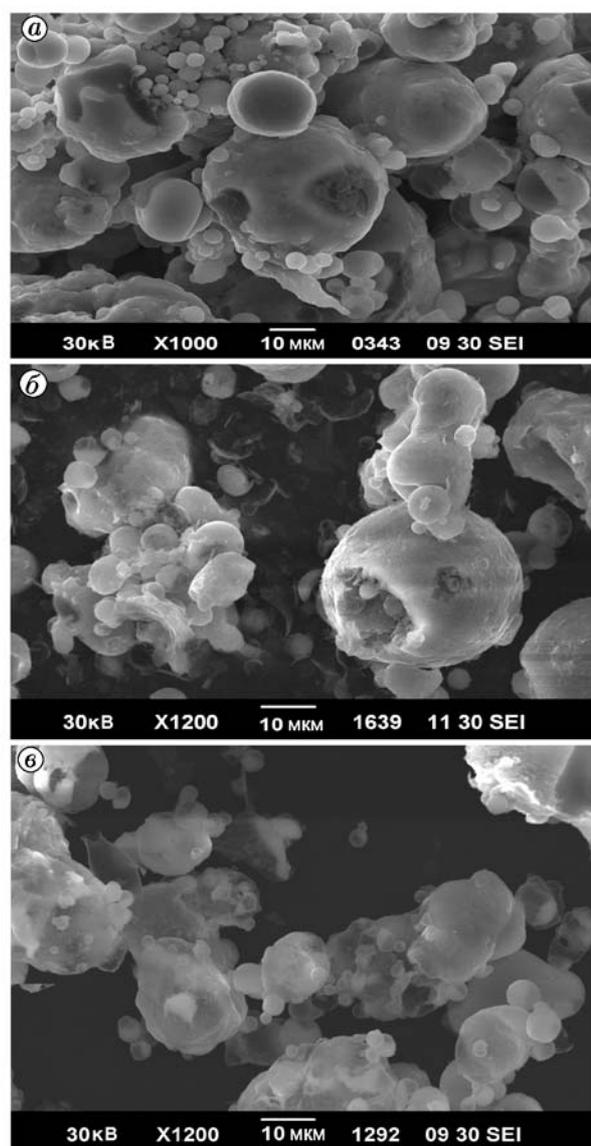


Рис. 4. Морфология частиц порошков, полученных распылением расплавов после нагрева на воздухе до 1 200 ÷ 1 220 К:

а — чистый Al, б — Al + 1.5 % (масс.) La, в — Al + 1.5 % (масс.) Ba

ждают не только данные фазового анализа продуктов взаимодействия, но и результаты исследования морфологии частиц в процессе нагрева на воздухе. На рис. 4 представлены микрофотографии порошков, полученных распылением расплавов, подвергнутых нагреву до $1200 \div 1220$ К. Видно, что продукты окисления легированных порошков имеют более развитую поверхность с большим количеством оксидной фазы, и чем более активно идет взаимодействие, тем более ярко это выражено (алюминий окисляется медленнее сплава с лантаном, а порошок сплава с барием — активнее алюминия и сплава с лантаном).

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Как видно из приведенных выше результатов работ по окислению порошков чистых металлов и данных об окислении сплавов алюминия с некоторыми РЗМ, а также Са и Ва, легирование активными добавками приводит к появлению дополнительных факторов, способствующих нарушению сплошности и проницаемости слоя продуктов взаимодействия на поверхности частиц и активации окисления.

На диаграммах состояния двойных систем этих элементов с алюминием имеются интерметаллические соединения Al_2Me и Al_4Me (Me — редко- и щелочно-земельные металлы) [17, 18], которые присутствуют в структуре частиц сплава.

Ранее нами установлено [12], что и в жидком состоянии энергетически выгодно образование упорядоченных группировок типа химических соединений Al_2Me и Al_4Me . Являясь более активными по отношению к кислороду, они инициируют процесс окисления сплавов и облегчают проникновение окислителя на большую глубину [19]. Кроме того, среди РЗМ имеются поверхностно-активные металлы La, Ce, Sm, а Са и Ва не уступают по влиянию на величину поверхностного натяжения алюминия наиболее активным металлам Sm, Eu и Yb [20, 21]. Концентрируясь в результате адсорбции в поверхностных слоях и имея наряду с этим повышенную реакционную активность по сравнению с Al, они активизируют процесс окисления [22].

В работе [22] методом рентгенофазового анализа исходных порошков и продуктов их поэтапного окисления в процессе программируемого нагрева нами установлено, что пер-

воначально образуются индивидуальные оксиды компонентов сплавов. По мере роста температуры образование продуктов взаимодействия на поверхности частиц подчиняется закономерностям, установленным при изучении фазовых равновесий в системах $Al_2O_3—Me_xO_y$. Однако тесный контакт первичных оксидных фаз и их малый размер способствуют снижению температур образования высокотемпературных фаз продуктов окисления. Многофазность структуры барьерного слоя и ее изменение в процессе роста температуры окислительной среды должны облегчать, как в случае чистых металлов, доступ окислителя к металлической поверхности.

Исходя из изложенного выше предложена схема механизма взаимодействия изученных сплавов.

На рис. 5 приведено схематическое изображение структуры частицы и оксидной пленки на ее поверхности, меняющейся в процессе нагрева. Исходная частица в твердом состоянии содержит в своей структуре алюминий (1) (твердый раствор) и, в зависимости от содержания легирующей добавки, то или иное количество интерметаллида (2). В процессе повышения температуры идет окисление алюминия и интерметаллидов с образованием индивидуальных оксидов Al_2O_3 и Me_2O_3 (3, 4). Активное окисление интерметаллидов способствует проникновению кислорода на большую глубину, чем в области твердого раствора, что приводит к ускорению процесса на его границах с

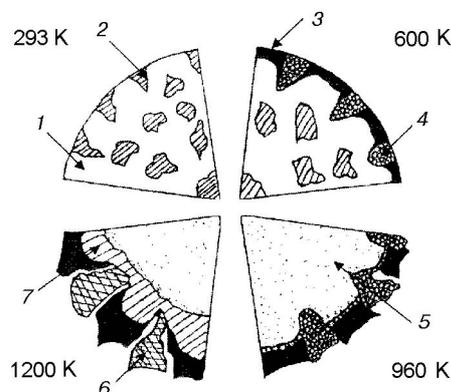
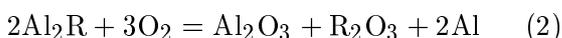


Рис. 5. Структура частицы и оксидной пленки на ее поверхности, меняющейся в процессе нагрева:

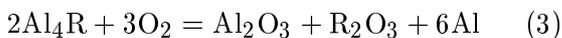
1 — твердый раствор РЗМ в алюминии, 2 — интерметаллид, 3 — Al_2O_3 , 4 — Al_2O_3 , R_2O_3 , $RAlO_3$, 5 — расплав, 6 — $RAlO_3$, 7 — Al_2O_3

окислившимся соединением. Этому способствуют также возникающие на межфазных стыках напряжения, которые могут вызывать появление трещин, открывающих доступ к чистой поверхности сплава.

После плавления металлического ядра под слоем продуктов взаимодействия образуется расплав (5), содержащий упорядоченные микрогруппировки, соответствующие наиболее устойчивым интерметаллидам. В этот момент наблюдается также значительное разрушение оксидного слоя и вытекание расплава, что приводит к слиянию и укрупнению частиц (агломерации). Дальнейший нагрев (≈ 1000 К) сопровождается увеличением удельной поверхности за счет интенсификации трещинообразования при одновременном росте кристаллов индивидуальных оксидов алюминия и РЗМ, их моноалюминатов [6] или других совместных оксидов. Процесс взаимодействия на примере сплавов Al—РЗМ(R) может быть описан реакцией



или



в зависимости от состава устойчивого соединения или микрогруппировки. Индивидуальные оксиды взаимодействуют между собой:



а остающийся металлический алюминий, находясь в атомарном или мелкодисперсном состоянии, более энергично и при более низких температурах взаимодействует с окислительной средой.

При этом необходимо отметить, что металлическая поверхность в случае поверхностной активности легирующей добавки (La, Ce, Sm, Ca, Ba) постоянно подпитывается поверхностно-активным элементом, работая как насос. Это также способствует ускорению окисления, поскольку все легирующие металлы окисляются активнее алюминия. С ростом температуры доступ окислителя к оставшемуся металлу затрудняется, чему способствует процесс спекания оксидов. Описанная картина взаимодействия напоминает тектонические процессы, протекающие в земной коре.

В случае окисления на воздухе ультрадисперсных порошков (размер частиц менее

1 мкм) характер взаимодействия усложняется. При температуре ≈ 600 К идут процессы рекристаллизации аморфной составляющей оксидной оболочки на поверхности частиц и их агломератов. Выделяющаяся при этом теплота приводит к дополнительному разогреву порошка, а процесс формирования кристаллической структуры продуктов взаимодействия на поверхности частиц — к снятию диффузионных ограничений и увеличению скорости взаимодействия с кислородом воздуха. Благодаря этому порошок разогревается до температуры выше 1173 К. За счет снижения концентрации кислорода окружающий объем обогащается азотом воздуха и начинается взаимодействие порошка с азотом с образованием нитридной фазы. В дальнейшем при росте температуры окружающей газовой среды идет окисление нитрида и образование оксидных фаз.

Таким образом, увеличение скорости транспортных процессов при образовании разнородных фаз и формирование трещин в барьерном слое продуктов взаимодействия на поверхности частиц и агломератов способствуют скачкообразному росту скорости взаимодействия металла и сплавов с окружающей газовой средой.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что и легирование активными элементами, и увеличение дисперсности являются положительными факторами при разработке эффективных металлических горючих для энергетических систем различного назначения.

Описанная картина взаимодействия, основанная на экспериментальных результатах, показывает сложность процессов, протекающих в условиях постоянного роста температуры окружающей окислительной среды. Поэтому до настоящего времени не найдены теоретические подходы, позволяющие достоверно описать поведение порошков металлов и сплавов в активных газовых средах. Более того, невозможно даже провести расчет влияния отдельных факторов на характер процесса, например критических напряжений, возникающих при росте разупорядоченных оксидных фаз, поскольку отсутствует информация о механических свойствах оксидов в высокодисперсном или аморфном состоянии. Практически нет информации о когезии в оксиде и его адгезии к металлу, а эти свойства влияют на условия протекания реакций в местах возникновения макроскопических дефектов.

В одной из последних работ о воспламенении частиц алюминия теоретически показано [23], что причиной воспламенения алюминиевых частиц являются напряжения, возникающие в оксидной пленке. Эти результаты согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными, полученными в условиях нагрева в окислительных средах для порошков различного диаметра. Согласуются они и с нашими представлениями о процессе окисления дисперсных частиц и влиянии свойств продуктов взаимодействия на кинетику и механизм.

ВЫВОДЫ

- Легирование алюминия La, Ce, Sm, Ca, Ba и уменьшение размера частиц увеличивают полноту и скорость окисления дисперсного алюминия.

- Поверхностная и реакционная активность легирующих добавок снижает защитные свойства барьерного слоя продуктов взаимодействия на поверхности частиц.

- Неоднородность структуры металлического ядра порошка и продуктов взаимодействия на поверхности способствует нарушению сплошности барьерного слоя и повышению реакционной активности.

- Предложена схема механизма окисления в зависимости от легирования и увеличения дисперсности частиц.

- Легирование активными элементами и уменьшение размера частиц алюминия являются положительными факторами при разработке эффективных металлических горючих для энергетических конденсированных систем различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Cabrera N., Mott N. F.** Theory of oxidation of metals // Rept. Progr. Phys. — 1949. — V. 12. — P. 163–184.
2. **Mott N. F.** Theory of the formation of protective oxide film on metals // Trans. Faraday Soc. — 1940. — N 36. — P. 472–483.
3. **Fehlner F. P., Mott N. F.** Low-temperature oxidation // J. Oxid. Met. — 1970. — V. 2, N 1. — P. 59–91.
4. **Fromhold A. T.** Theory of metal oxidation. — Amsterdam; New-York; Oxford: NorthHolland Publ. Comp., 1976.
5. **Кофстад П.** Высокотемпературное окисление металлов: пер с англ. — М.: Мир, 1969.
6. **Хауффе К.** Реакции в твердых телах и на их поверхности: пер. с англ. — М.: ИЛ, 1963. — 4.2.
7. **Жук Н. П.** Курс теории коррозии и защиты металлов. — М.: Metallургия, 1976.
8. **Кубашевский О., Гопкинс Б.** Окисление металлов и сплавов: пер. с англ. — М.: ИЛ, 1955.
9. **Шевченко В. Г., Булатов М. А., Кононенко В. И., Латош И. Н., Чупова И. А.** Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия // Порошковая металлургия. — 1988. — № 2. — С. 1–5.
10. **Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Латош И. Н. и др.** Реакционная способность порошков празеодима и тербия и изменение их удельной поверхности в процессе нагревания на воздухе // Неорган. материалы. — 1991. — Т. 27, № 10. — С. 2098–2107.
11. **Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Булатов М. А., Латош И. Н., Чупова И. А.** О механизме окисления порошкообразных металлов в процессе их нагревания на воздухе // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 1. — С. 45–49.
12. **Быков В. А., Упоров С. А., Сидоров В. Е., Сон Л. Д., Шевченко В. Г. и др.** Магнитная восприимчивость разбавленных сплавов Al—Ce при высоких температурах // Расплавы. — № 6. — 2006. — С. 25–29.
13. **Кононенко В. И., Шевченко В. Г.** Физико-химия активации дисперсных систем на основе алюминия. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
14. **Surayayand D.** Oxidation kinetic of aluminium nitride // Amer. Ceram. Soc. — 1990. — V. 73. — P. 1108–1110.
15. **Юрченко Э. Н., Кустова Г. Н., Бацианов С. С.** Колебательные спектры неорганических соединений. — Новосибирск: Наука, 1981.
16. **Финч А., Гейте П. и др.** Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. — М.: Мир, 1973.
17. **Савицкий Е. М., Терехова В. Ф.** Металловедение редкоземельных металлов. — М.: Наука, 1975.
18. **Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник; в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева.** — М.: Машиностроение, 1997.
19. **Кожанов В. Н., Шевченко В. Г., Булатов М. А. и др.** Элементный состав поверхности алюминия в присутствии церия // Журн. прикл. химии. — 1998. — Т. 71, вып. 5. — С. 712–715.
20. **Кононенко В. И., Шевченко В. Г., Торкин В. В. и др.** Влияние малых добавок металлов I–VIII групп на поверхностное натяжение алюминия и галлия // Металлы. — 2005. — № 3. — С. 20–25.
21. **Bohdansky J., Shins M. E.** Surface tension and density of liquid earth alkaline metals Mg, Ca, Ba, Sr // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1968. — V. 30, N 9. — P. 2331–2337.

-
22. Шевченко В. Г., Латош И. Н., Григоров И. А., Чупова И. А., Кочедыков В. А. Роль интерметаллидов в процессе окисления порошков систем Al-PЗМ // Расплавы. — 2009. — № 3. — С. 61–68.
23. Гремячкин В. М., Еремеев П. М. О воспламенении частиц алюминия в окисляющей среде // Хим. физика. — 2006. — Т. 25, № 8. — С. 42–46.

*Поступила в редакцию 12/І 2010 г.,
в окончательном варианте — 27/V 2010 г.*
