

УДК 541.124

# ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЯХ $\text{SiO}_2\text{—Al}$

М. А. Корчагин<sup>1,2</sup>, Е. Г. Аввакумов<sup>1</sup>, Г. Г. Лепезин<sup>3</sup>, О. Б. Винокурова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru<sup>2</sup>Томский государственный университет, 634050 Томск<sup>3</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск

Реализованы тепловой взрыв и самораспространяющийся высокотемпературный синтез в низкокалорийных смесях системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}$ , прошедших предварительную механическую активацию. Приведены результаты рентгенографического и электронно-микроскопического исследования микроструктуры и фазового состава активированных смесей и продуктов реакции. Установлено, что полное восстановление кварца алюминием реализуется только в режиме теплового взрыва.

Ключевые слова: алюминотермическое восстановление  $\text{SiO}_2$ , механическая активация, тепловой взрыв, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

## ВВЕДЕНИЕ

Система  $\text{SiO}_2\text{—Al}$  относится к низкокалорийным составам, и поэтому алюминотермическое восстановление диоксида кремния не используется для получения кремния. В смесях порошков реакция между  $\text{SiO}_2$  и алюминием с заметной скоростью идет только при температуре выше  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Обнаружено также, что при нанесении методом вакуумного напыления тонкого слоя алюминия на полированную поверхность пластинки из оксида кремния (плавленый кварц, горный хрусталь) очень медленная реакция восстановления  $\text{SiO}_2$  с образованием оксида алюминия и кремния начинается при температуре  $440 \div 550\text{ }^\circ\text{C}$  [1].

С другой стороны, в последние годы растет интерес к совмещению методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механической активации (МА). Объясняется это тем, что предварительная механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить возможности безгазового горения для высокотемпературного синтеза неорганических материалов, в частности, увеличить концентрационные пределы горения, использовать для син-

теза такие составы, которые в обычных условиях не горят из-за низкой калорийности, отказать от прессования исходных образцов [2–15]. Наиболее интересным и практически важным является существенное снижение температуры инициирования химического взаимодействия реагентов в механоактивированных составах.

Хорошо известно, что самораспространяющийся синтез в экзотермических смесях можно проводить в двух режимах: послойного горения (СВС) и теплового взрыва (ТВ) [15–18]. Большая часть экспериментальных исследований процессов в механоактивированных составах посвящена изучению режимов послойного горения. Особенности динамики тепловыделения в режиме ТВ в активированных системах еще мало изучены. Вместе с тем синтез в режиме ТВ обладает рядом преимуществ, обусловленных возможностью внешнего воздействия на реакционную способность смеси путем изменения темпа внешнего нагрева, температуры окружающей среды, времени выдержки образца после прохождения реакции и т. д. Это способствует более полному прохождению реакции, что особенно важно для низкокалорийных составов, к которым относится и система  $\text{SiO}_2\text{—Al}$ . Кроме того, термограммы теплового взрыва позволяют получать информацию о таких важных параметрах синтеза, как эффективная энергия активации взаимодействия реагентов и критические условия инициирования

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-2938.2014.3) и интеграционного проекта № 72 СО РАН.

© Корчагин М. А., Аввакумов Е. Г., Лепезин Г. Г., Винокурова О. Б., 2014.

ТВ [12–15].

Используя предварительную МА смесей системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}$ , авторам работ [19, 20] удалось осуществить СВС. Однако в этих экспериментах в качестве исходного реагента применялся ультрадисперсный диоксид кремния (аэросил). С учетом рентгеноаморфности аэросила и присутствия в продуктах реакции частично не прореагировавшего алюминия [19] вопрос о полноте восстановления  $\text{SiO}_2$  в данных экспериментах остался открытым.

Целью данной работы является исследование возможности восстановления диоксида кремния алюминием в режимах теплового взрыва и СВС в механически активированных смесях, содержащих промышленный крупнозернистый  $\text{SiO}_2$  (кварцевый песок).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления исходных реакционных смесей использовали крупнозернистый кварцевый песок  $\text{SiO}_2$  Кяхтинского месторождения и алюминий марки ПА-4. Механическую активацию исходных смесей с различным содержанием алюминия проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [21]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы  $160 \text{ см}^3$ . Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров  $400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$  (40g). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами заполняли аргоном. После МА образцы выгружали из барабанов в боксе с аргонной средой.

В экспериментах массовое содержание алюминия в исходных смесях варьировалось от стехиометрического 37.466 % до 60 %. Известно, что в практике алюминотермического восстановления оксидов используется несколько повышенное содержание восстановителя по сравнению со стехиометрическим количеством [18]. Поэтому основная часть экспериментов была проведена с составами, содержащими 39 % Al.

Время механической активации реакционных смесей изменялось от 1 до 20 мин.

Основным конструкционным элементом экспериментальной установки для проведения реакции в режиме динамического ТВ является специализированный реактор, созданный на базе индукционной печи (схему установки см. в [15]). Синтез проводился в среде арго-

на. Скорость нагрева и температуру печи контролировали с помощью блока управления печи. Для записи термограмм ТВ использовали вольфрам-рениевые термопары (ВР5/ВР20) диаметром 100 мкм. Сигнал термопары поступал на аналого-цифровой преобразователь ЛА-2USB-14 и далее на компьютер.

СВС проводили в горизонтально расположенных контейнерах из асбестового картона в проточном реакторе объемом 6 л. Относительная плотность образцов составляла  $0.3 \div 0.4$ . Перед иницированием СВС реактор с образцом продували аргоном. Во время СВС и до полного остывания продуктов горения в реактор постоянно подавался аргон со скоростью 9.5 л/мин. Горение иницировали запальным составом (Ti + 2B) + 35 % Ni, который поджигали нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Для измерения скорости и температуры горения использовали вольфрам-рениевые термопары (ВР5/ВР20) диаметром 100 мкм, закрепленные в образце на определенном расстоянии друг от друга. Сигналы термопар подавались на аналого-цифровой преобразователь ЛА-2USB-14 и далее на компьютер.

Реакционные смеси после механической активации и продукты теплового взрыва или СВС исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии. Рентгенограммы снимались на дифрактометре ДРОН-4,0 в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Электронно-микроскопическое изучение проведено на микроскопе ТМ-1000, «Hitachi».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Адиабатическая температура горения стехиометрического состава данной системы, рассчитанная с использованием данных [22], равна 1900 К. Считается, что при таких значениях адиабатической температуры в обычных порошковых смесях невозможно реализовать самораспространяющуюся реакцию в режиме СВС [16–18].

На рис. 1 приведена фотография обычной (перемешанной в ступке) реакционной смеси состава  $\text{SiO}_2 + 39 \% \text{ Al}$ , полученная на сканирующем электронном микроскопе. Здесь крупные частицы неправильной формы — это  $\text{SiO}_2$ , а более мелкие сферические частицы — Al. Ситовой анализ исходного кварцевого песка показал, что примерно 60 % частиц  $\text{SiO}_2$  имеет размер больше 200 мкм. Самой мелкой фракции (–100 + 70 мкм) содержится всего 6 %. Размер

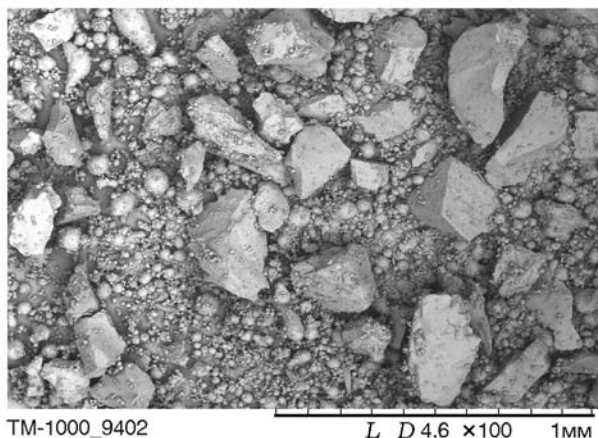


Рис. 1. Микроструктура исходной смеси состава  $\text{SiO}_2 + 39\% \text{ Al}$  (без механической активации)

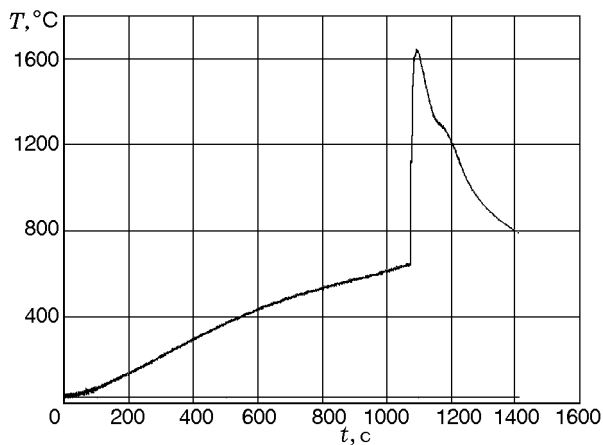


Рис. 2. Термограмма теплового взрыва смеси  $\text{SiO}_2 + 39\% \text{ Al}$  после ее предварительной механоактивации в течение 1 мин

частиц основной доли исходного алюминия равен  $5 \div 60$  мкм.

Как и следовало ожидать, осуществить СВС в данной смеси не удалось. Не удалось реализовать и ТВ (при различных скоростях нагрева, вплоть до  $40^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). На термограмме наблюдается только медленное и очень небольшое тепловыделение, начинающееся после плавления алюминия. Даже после нагрева этого образца до температуры  $940^\circ\text{C}$  на рентгенограмме продуктов имеются лишь небольшие по интенсивности пики кремния и оксида алюминия. Основными фазами являются  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}$ . Полученный результат согласуется со всеми известными литературными данными о низкой скорости восстановления оксида крем-

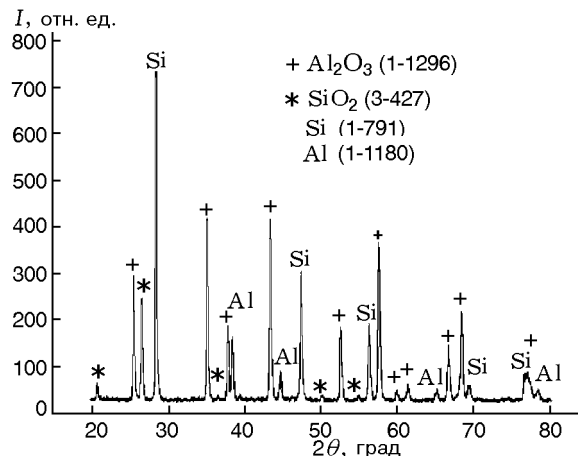


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов теплового взрыва смеси  $\text{SiO}_2 + 39\% \text{ Al}$  после ее предварительной механоактивации в течение 1 мин

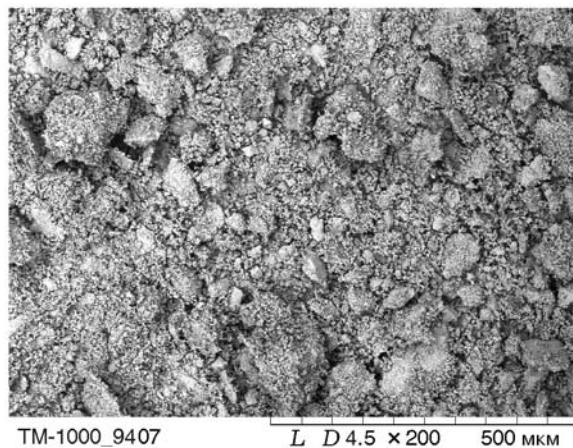


Рис. 4. Микроструктура образца смеси  $\text{SiO}_2 + 39\% \text{ Al}$  после ее предварительной механоактивации в течение 1 мин

ния алюминием в обычных порошковых смесях [1].

Резкое изменение характера термограммы и состава продуктов реакции происходит уже для смеси, подвергнутой МА в течение 1 мин. На рис. 2 видно, что в этом случае реализуется ТВ. При температуре инициирования ТВ, равной в данном случае  $645^\circ\text{C}$ , наблюдается очень резкий подъем температуры до максимального значения  $1660^\circ\text{C}$ .

По данным РФА основными фазами в продуктах ТВ этого образца являются  $\text{Si}$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Однако остаются частично не прореагировавшие  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}$  (рис. 3).

Как показано на рис. 4, микроструктура образца из смеси, прошедшей МА в течение

1 мин, претерпевает существенное изменение, заключающееся в измельчении частиц оксида кремния и диспергировании частиц алюминия. Однако при таком времени активации в объеме образца все еще встречаются отдельные крупные частицы  $\text{SiO}_2$  размером до  $50 \div 100$  мкм, но крупных частиц алюминия характерной сферической формы уже нет. Диспергированные частицы алюминия в виде рыхлого слоя покрывают поверхность частиц  $\text{SiO}_2$ .

Увеличение времени МА приводит к дальнейшему постепенному измельчению частиц оксида кремния и повышению гомогенности реакционной смеси. Однако даже после 20 мин МА в образцах наблюдаются только неплотные агломераты, состоящие из частиц  $\text{SiO}_2$  с налипшими на них мелкодисперсными частицами алюминия.

Довольно необычным здесь является существенное диспергирование пластичного алюминия. Уже на ранних стадиях МА исходные сферические частицы алюминия трансформируются в частицы неправильной формы размером в доли микрометра. Эта особенность приводит к тому, что морфология продуктов МА исследуемых составов резко отличается от морфологии продуктов активации смесей с более пластичными компонентами. Например, для смесей системы Ni—Al уже после 1 мин МА в мельнице образуются плотные механокомпозиаты размером до нескольких сотен микрометров, большинство которых имеют характерную пластинчатую форму [2].

В результате РФА продуктов ТВ установ-

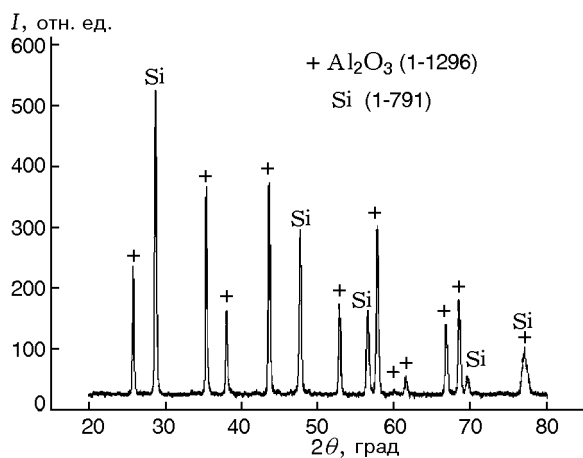


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов теплового взрыва смеси  $\text{SiO}_2 + 39\% \text{ Al}$  после ее предварительной механоактивации в течение 10 мин

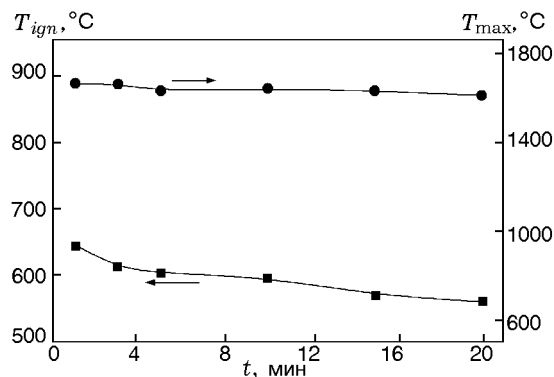


Рис. 6. Зависимость температуры инициирования ( $T_{ign}$ ) и максимальной температуры ( $T_{max}$ ) теплового взрыва смеси  $\text{SiO}_2 + 39\% \text{ Al}$  от времени предварительной механоактивации

лено, что начиная с 10 мин предварительной МА исследуемого состава (39 % Al) в образцах происходит полное восстановление оксида кремния. На рис. 5 приведена рентгенограмма образующихся продуктов.

Зависимость температуры инициирования теплового взрыва и максимальной температуры реакции от времени предварительной МА исследовалась на реакционных смесях с 39 % Al. Эти параметры ТВ слабо зависят от продолжительности МА (рис. 6). Значения температуры инициирования снижаются всего на  $85^\circ\text{C}$  при увеличении времени МА от 1 до 20 мин. Также очень слабо меняются значения максимальной температуры реакции. Из полученных данных следует, что в смесях, активированных больше 1 мин, тепловыделение начинается при температуре заведомо ниже температуры плавления алюминия. То есть восстановление начинается между твердыми реагентами.

Очевидно, что при температурах ТВ, равных  $1440 \pm 30^\circ\text{C}$ , восстановленный кремний, алюминий и частично оставшийся невосстановленным кварц будут находиться в жидком состоянии ( $T_{пл\text{Si}} = 1410^\circ\text{C}$ ,  $T_{пл\text{Al}} = 660.5^\circ\text{C}$  [23],  $T_{пл\text{SiO}_2} = 1610^\circ\text{C}$  [24]). В частности, это подтверждается тем, что на кривой охлаждения образца наблюдается очень характерный излом, обусловленный кристаллизацией этих продуктов ТВ (см. рис. 2). Такая же особенность присутствует и на термограммах ТВ полного восстановления оксида кремния. В этом случае в расплавленном состоянии может быть только кремний, так как температура

плавления оксида алюминия равна 2046.5 °С [24].

Значения температуры инициирования теплового взрыва и их слабая зависимость от времени МА хорошо согласуются с данными [20] по температуре экзоэффектов в механоактивированных смесях исследуемой системы, полученными методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В этих экспериментах в качестве исходного использовался ультрадисперсный SiO<sub>2</sub> (аэросил). Отсюда следует, что независимо от дисперсности исходного оксида кремния значения температуры инициирования экзотермических реакций в механоактивированных смесях практически совпадают и начинаются эти реакции между твердыми реагентами.

Здесь необходимо отметить, что обнаруженная слабая зависимость температуры инициирования теплового взрыва и максимальной температуры реакции от продолжительности предварительной МА нетипична для экзотермических смесей с более пластичными компонентами. Согласно приведенным в работах [2–15] экспериментальным и литературным данным, предварительная активация таких реакционных смесей существенно снижает температуру начала химического взаимодействия реагентов, в некоторых составах — на сотни градусов. По-видимому, нетипичная слабая зависимость параметров ТВ в исследованных смесях обусловлена низкой пластичностью SiO<sub>2</sub> и его большой объемной долей. Как уже отмечалось, во время МА происходит только измельчение оксида кремния и диспергирование алюминия, но не наблюдается массового образования плотных механокомпозитов. При использовании более пластичных компонентов реакционных смесей такие механокомпозиты практически всегда образуются в результате интенсивной пластической деформации.

В образцах исследуемой системы образование более плотных механокомпозитов наблюдается при увеличении содержания алюминия в исходной смеси. Например, при его увеличении до 60 % уже после 5 мин активации основная часть образца состоит из довольно плотных механокомпозитов размером 100 ÷ 150 мкм. Продуктами ТВ этих образцов являются силумин (эвтектика Al—Si) и α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7).

Продукты ТВ всех исследованных составов состоят из слабоспекшихся и очень непрочных порошковых агломератов. При увеличении

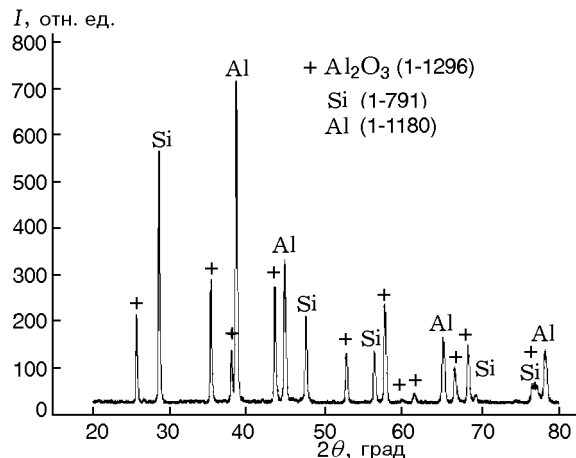


Рис. 7. Рентгенограмма продуктов теплового взрыва смеси SiO<sub>2</sub> + 60 % Al после ее предварительной механоактивации в течение 5 мин

содержания алюминия в исходной смеси прочность образцов немного увеличивается, но они также очень легко растираются в ступке. Разделения на кремний (или силумин) и шлаковую часть не наблюдается. Не удалось добиться этого разделения даже при нагреве продуктов ТВ с силумином до 1000 °С.

Типичная микрофотография продуктов полного восстановления SiO<sub>2</sub>, полученная на сканирующем электронном микроскопе, приведена на рис. 8. Видно, что основная часть этих продуктов состоит из ультрадисперсных частиц неправильной формы размером 0.1 ÷ 0.3 мкм. Исходные крупные агломераты становятся менее плотными. После растирания

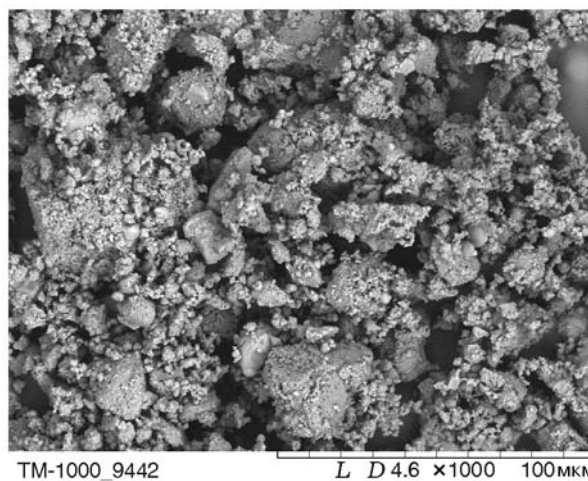


Рис. 8. Микрофотография продуктов теплового взрыва

продуктов ТВ в ступке внутри крупных частиц наблюдаются плавненные участки больших размеров, состоящие из сферических зерен диаметром  $1 \div 3$  мкм. Из данных РФА и значений максимальной температуры ТВ следует, что эти частицы могут состоять только из кремния, поскольку только он может находиться в расплавленном состоянии при этих температурах. Отсюда же следует, что более мелкодисперсные частицы размером  $0.1 \div 0.3$  мкм в этих продуктах состоят из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

При увеличении массового содержания алюминия в исходной смеси до 60 % в продуктах ТВ частицы крупных механокомпозигов сохраняют исходные размер и форму, но их поверхность становится очень неровной. Наблюдаются следы частичного оплавления.

В составах с 39 % Al удалось провести и СВС. Реализуется этот процесс начиная с 5 мин МА. Скорость распространения фронта реакции в данном образце составляет 0.8 мм/с, максимальная температура горения  $1330 \pm 20$  °С. При увеличении времени МА до 15 мин скорость горения увеличивается до 2.5 мм/с, а максимальная температура в волне СВС снижается до  $1260 \pm 20$  °С. Однако, в отличие от режима ТВ, в продуктах СВС даже после 20-минутной МА исходной смеси всегда присутствуют следы  $\text{SiO}_2$ . То есть при всех используемых режимах МА полного восстановления оксида кремния в результате СВС не происходит. Очевидно, что это в первую очередь обусловлено более низкой максимальной температурой в волне СВС, чем в процессе ТВ, и кратковременностью нахождения продуктов при этой температуре.

## ВЫВОДЫ

1. С использованием предварительной механической активации удалось осуществить тепловой взрыв и самораспространяющийся высокотемпературный синтез в низкокалорийных смесях системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}$ .

2. Полное восстановление оксида кремния алюминием наблюдается только при проведении реакции в режиме теплового взрыва.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Подергин В. А. Металлотермические системы. — М.: Металлургия, 1992.
2. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим

горения в механически активированных системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.

3. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.
4. Korchagin M. A., Grigorieva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // Intern. J. of SHS. — 2000. — V. 9, N 3. — P. 307–320.
5. Корчагин М. А., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
6. Korchagin M. A., Filimonov V. Yu., Smirnov E. V., Lyakhov N. Z. Thermal explosion in mechanoactivated  $3\text{Ni} + \text{Al}$  mixtures // Intern. J. of SHS. — 2009. — V. 18, N 2. — P. 133–136.
7. Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2000. — № 6. — С. 61–67.
8. Рогачев А. С., Кочетов Н. А., Курбаткина В. В., Левашов Е. А., Гринчук П. С., Рабинович О. С., Сачкова Н. В., Бернар Ф. Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. I. Высокоскоростная микровидиосъемка состава  $\text{Ni} + \text{Al}$  // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 61–70.
9. Корчагин М. А., Дудина Д. В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокомпозитов // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 58–71.
10. Филимонов В. Ю., Евстигнеев В. В., Скаков Д. М., Корчагин М. А. Особенности твердофазного взаимодействия в механически активированной системе  $\text{Ti} + \text{C} + x\text{Ni}$  в режиме динамического теплового взрыва // Перспективные материалы. — 2009. — № 4. — С. 79–84.
11. Корчагин М. А., Бохонов Б. Б. Горение механически активированных смесей состава  $3\text{Ti} + 2\text{BN}$  // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 59–67.
12. Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Евстигнеев В. В., Ляхов Н. З. Аномальное снижение энергии активации и температуры

- иницирования теплового взрыва в механически активированном составе  $3\text{Ni} + \text{Al}$  // Докл. АН. — 2009. — Т. 426, № 6. — С. 754–757.
13. **Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З.** Макрокинетика твердофазного синтеза активированной смеси  $3\text{Ni} + \text{Al}$  в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 90–98.
  14. **Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Lyakhov N. Z.** Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  in the thermal explosion mode // Intermetallics. — 2011. — V. 19. — P. 833–840.
  15. **Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Di-etenberg I. A., Tyumentsev A. N., Lyakhov N. Z.** High temperature synthesis of single-phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$  intermetallic compound in mechanically activated powder mixture // Powder Technol. — 2013. — V. 335. — P. 606–613.
  16. **Мержанов А. Г.** Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000.
  17. **Рогачев А. С., Мукасян А. С.** Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2012.
  18. **Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. — М.: Машиностроение, 2007.
  19. **Анчаров А. И., Аульченко В. М., Барина А. П. и др.** Механокомпозиты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. — С. 147–151.
  20. **Григорьева Т. Ф., Талако Т. Л., Шарфутдинов М. Р., Каминский Ю. Д., Ворсина И. А., Цыбуля С. В., Барина А. П., Ляхов Н. З.** Ультрадисперсные композиты  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные комбинированием методов механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 43–47.
  21. **А. с. № 975068 (СССР).** Планетарная мельница / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. // Бюл. изобрет. — 1982. — № 43.
  22. **Термодинамические свойства неорганических веществ** / под ред. А. П. Зефирова. — М.: Атомиздат, 1965.
  23. **Эмсли Дж.** Элементы. — М.: Мир, 1993.
  24. **Физико-химические свойства окислов: справочник** / под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978.

*Поступила в редакцию 6/XI 2013 г.*