

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА $Al_2O_3$ ВЗРЫВНОГО СИНТЕЗА

А. А. Букаемский, А. Г. Белошапко, А. П. Пузырь\*

Научно-исследовательский физико-технический институт при Красноярском государственном университете, 660036 Красноярск

\* Институт биофизики СО РАН, 660036 Красноярск

Экспериментально исследованы фазовые, дисперсные и морфологические особенности порошка оксида алюминия, полученного взрывным методом синтеза. Показано, что распределение частиц по размерам имеет три выраженных максимума, появление которых связано с протеканием различных режимов горения. Определена взаимосвязь между размерами и морфологией исходного и синтезированного порошков. Значительное внимание уделено изучению ультрадисперсной части синтезированного порошка. Показано, что ультрадисперсные частицы имеют правильную сферическую форму, спеков не обнаружено. Кроме сферических частиц в синтезированном порошке наблюдаются и ограненные кристаллы. Рентгенофазовый анализ ультрадисперсной части синтезированных порошков показал, что она состоит только из метастабильных фаз оксида —  $\delta$ - или оксинитридной. Причем  $\delta$ -модификация отличается от описанной в литературе.

Большинство существующих физико-химических методов синтеза ультрадисперсных порошков основано на принципах испарения вещества и его последующей конденсации, причем на последней стадии дополнительный подвод энергии может осуществляться за счет протекания различных химических реакций, например, окисления металлов [1]. Физико-химические свойства ультрадисперсных порошков в значительной мере определяются размером частиц и методом их получения. Именно условия синтеза определяют такие характеристики получаемого материала, как средний размер, степень агломерации частиц и их кристаллическое строение.

Отличительной особенностью порошков оксидов металлов, получаемых физико-химическими методами, является полидисперсность частиц. Этот эффект отмечался для порошков, полученных как плазмохимическим синтезом [2], так и методом взрывающихся проволок [3]. Однако основное внимание в этих работах уделялось изучению ультрадисперсной части синтезированного материала, представляющей наибольший научный и практический интерес. С другой стороны, достаточно подробно изучены морфологические особенности строения продуктов горения металлов в агрессивных средах и их взаимосвязь с режимами окисления [4]. В этом случае,

наоборот, более изучены крупные частицы оксидов, а о субмикронной фракции сообщается только то, что она образуется в результате горения металла в паровой фазе [4].

Взрывной способ синтеза описан в [5]. Показано, что в синтезированном продукте содержатся и ультрадисперсная, и крупная (более 1 мкм) фракции порошка. Их содержание определяется технологическими параметрами синтеза и связано с агрегатным состоянием исходного металла во фронте ударной волны [6].

Целью данной работы является исследование фазовых, дисперсных и морфологических особенностей порошка оксида алюминия, в том числе и ультрадисперсного, получаемого взрывным методом синтеза.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наиболее подробно исследовались порошки, синтезированные в условиях, благоприятных для получения вещества в ультрадисперсном состоянии [6]. В этом случае продукт взрывного синтеза представляет собой высокопористый порошок белого цвета с крупными (более 1 мкм) серыми включениями; его насыпная плотность  $\approx 0,05$  г/см<sup>3</sup>.

Дисперсность частиц синтезированных порошков исследовались методами ситового и седиментационного анализов [7] и с помощью электронного микроскопа. Полное распределе-

ние частиц по размерам строилось следующим образом. Осредненная проба порошка разводилась в дистиллированной воде, обрабатывалась ультразвуком и проливалась через стандартный набор сит (ГОСТ 3584-53). Для более полного извлечения ультрадисперсной части порошка и уменьшения количества используемой жидкости суспензия в нижней емкости отстаивалась и поливание осуществлялось ее верхней, более жидкой фракцией. Эта операция повторялась несколько раз. Последний пролив осуществлялся чистой дистиллированной водой. Далее порошок высушивался на ситах, и определялась масса конкретных фракций. Методами седиментационного анализа проводился анализ суспензии [7]. После этого строилось полное распределение частиц по размерам.

На электронном микроскопе JEM-100C с растровой приставкой EM-ASID-4 в сканирующем и просвечивающем режимах изучались особенности морфологического строения частиц различных фракций. Удельную поверхность порошков определяли методом БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер). Фазовый состав синтезированного порошка и его различных размерных фракций определялся на установке ДРОН-3.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведено типичное полное распределение частиц по размерам. Видно, что данное распределение имеет три выраженных максимума при среднемассовом размере частиц  $d_m = 0,25, 22$  и  $360$  мкм.

Для проверки корректности результатов седиментационных измерений в субмикронной области и для уточнения характера распреде-

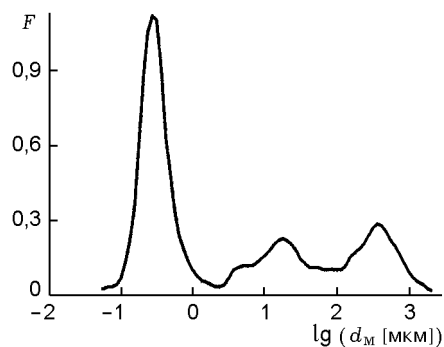


Рис. 1. Типичное распределение частиц по размерам:

$F$  — плотность функции распределения

ления ультрадисперсных частиц по размерам проводилось измерение диаметров частиц по снимкам, сделанным на электронном микроскопе, с последующей обработкой результатов статистическими методами [7]. Было показано, что характер распределения частиц по размерам во всех экспериментах логарифмически-нормальный (типичное распределение приведено в [5]). Для обсуждаемого эксперимента параметры следующие: среднечисленный размер  $d_{0,5} = 70$  нм, дисперсия  $\sigma = 1,9$ . При логарифмически-нормальном распределении среднечисленный и среднемассовый размеры связаны соотношением  $\ln d_m = \ln d_{0,5} + 3 \ln^2 \sigma$ , что достаточно хорошо выполняется в нашем случае. Это, в частности, свидетельствует о том, что оседание порошка в дисперсионной жидкости хорошо описывается уравнениями, применяемыми в седиментационном анализе. Получаемый порошок характеризуется тем, что ультрадисперсная часть четко отделена от крупной фракции (см. рис. 1). Это упрощает разделение порошка по размерам частиц седиментационными методами.

Из рис. 2,а видно, что частицы имеют правильную сферическую форму, спеков не наблюдается. Частицы собираются в цепочки и сростки, по-видимому, под действием электростатических сил. При разведении в дисперсионной среде ( $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$  и др.) ультрадисперсные частицы образуют устойчивую суспензию. Кроме сферических частиц в синтезированном порошке наблюдаются и ограненные кристаллы. Наиболее часто количество сторон у «тени» объекта равно 8, а размеры сторон близки между собой. Достаточно редко встречаются правильные шестиугольники и неправильные восьмиугольники, у которых противоположные грани параллельны и равны.

Распределение частиц по размерам для фракции крупнее 50 мкм, определенное методом ситового анализа, также имеет логарифмически-нормальный характер. В зависимости от условий синтеза  $\sigma = 1,2 \div 1,4$ .

Морфологические особенности строения частиц размером более 1 мкм исследовались в растровом режиме электронного микроскопа. Типичные фотографии приведены на рис. 2,б–г. Крупная фракция состоит из образований типа «пена», полых сферических частиц и их осколков. На рис. 2,в показан внешний вид сферической оболочки. При внешнем диаметре сферы 170 мкм толщина стенки составляет

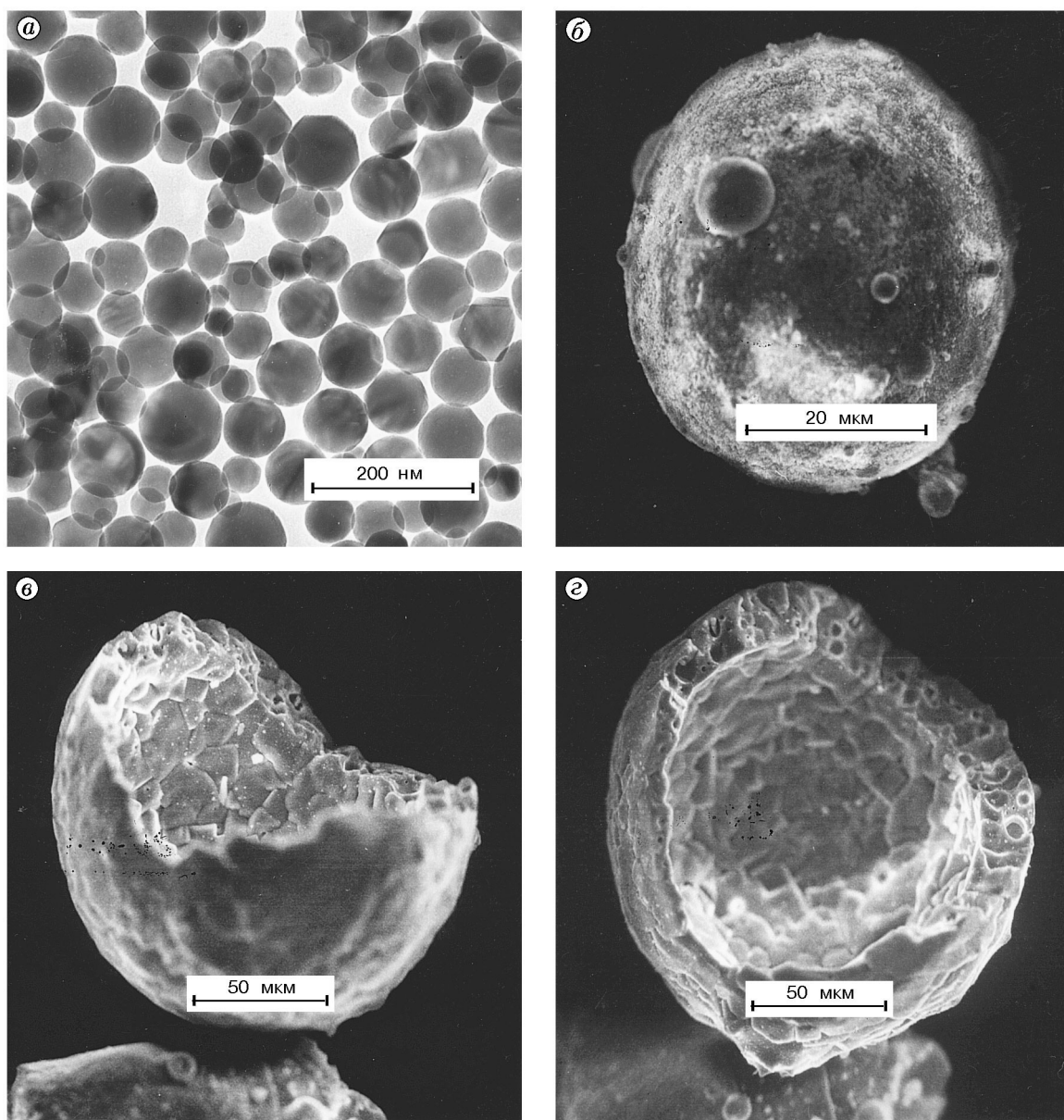


Рис. 2. Фотографии частиц различных фракций синтезированного порошка

20 мкм (см. рис. 2,г). Стенка имеет пористую структуру и состоит из блоков с характерным размером  $\approx 10$  мкм.

Частицы с характерными размерами  $1 \div 50$  мкм отчетливо наблюдаются при седиментационном разделении синтезированного продукта, образуя значительный серый осадок. Исследования на электронном микроскопе показали, что эта часть порошка состоит преимущественно из сплошных частиц с формой, близкой к сферической (см. рис. 2,б). Количество

полых сфер и вспененных агломератов незначительно.

При седиментационном разделении часть порошка всплывала на поверхность, образуя пленку. Было обнаружено, что это полые сферические оболочки с характерными размерами  $10 \div 20$  мкм. Их стенки прозрачны в видимом диапазоне частот (по данным световой микроскопии).

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков на установке ДРОН-3 с по-

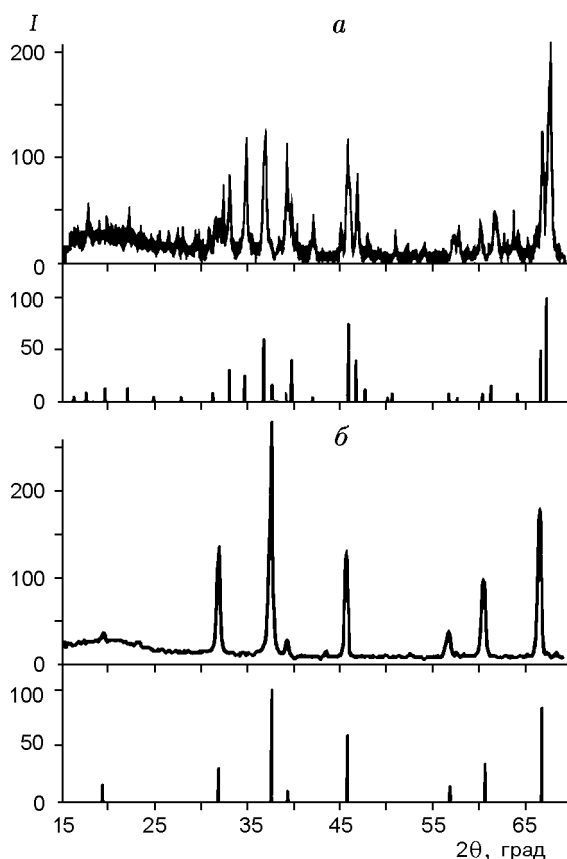


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа и данные каталога ASTM синтезированного порошка, стабилизированного в  $\delta$ -фазе оксида (*a*) и в оксинитридной модификации (*б*)

следующей расшифровкой по каталогу ASTM показал наличие в них  $\alpha$ -,  $\delta$ -модификаций оксида, а также оксинитридной фазы типа  $\text{Al}_{8/3-x/3}\text{O}_{4-x}\text{N}_x$ , где  $0,22 < x < 0,5$ . Наличие и количественное соотношение фаз определяются параметрами синтеза [5, 6]. Рентгенофазовый анализ ультрадисперсной части синтезированных порошков показал, что она состоит только из метастабильных фаз оксида ( $\delta$ - или оксинитридной) либо из их смеси (в зависимости от условий синтеза).

Рентгенограмма ультрадисперсной части порошка, которая расшифровывается как  $\delta$ -фаза оксида алюминия, и данные каталога ASTM приведены на рис. 3, *a*. Эта фаза обладает решеткой, параметры которой следующие:  $a = 15,8 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,7 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,9 \text{ \AA}$  [8]. Отметим, что  $\delta$ -модификация наиболее часто встречается в порошках взрывного синтеза. Она образуется при использовании различных марок исходного порошка, в широком

диапазоне значений начального давления во взрывной камере ( $2 \div 7$  атм), в различных газовых средах (воздух,  $\text{CO}_2$ ), при изменении масс используемого взрывчатого вещества и исходного порошка алюминия в 20 раз.

Рентгенограмма ультрадисперсной части порошка, соответствующая оксинитридной фазе  $\text{Al}_{8/3-x/3}\text{O}_{4-x}\text{N}_x$  (рис. 3, *б*), идентифицирует кубический тип кристаллической решетки с параметром  $a = 7,92 \text{ \AA}$ . Эта фаза менее типична для взрывного синтеза и образуется в тех случаях, когда при разлете синтезированных продуктов реализуются менее благоприятные условия охлаждения, например при начальном давлении воздуха во взрывной камере, равном 1 атм.

Методом рентгенофазового анализа исследовались порошки отдельных ситовых фракций. Было показано, что при размере частиц менее 50 мкм порошок стабилизируется только в  $\alpha$ -фазе. При увеличении размера частиц доля метастабильной  $\delta$ -фазы возрастает и достигает 30%. О частичном присутствии метастабильных фаз в крупных частицах оксидов металлов сообщалось в [9, 10]. В качестве основных причин указывались малый размер кристаллитов [9] и нестехиометричность оксида внутри частицы [10]. Для наших порошков это может быть связано также с наличием некоторого количества ультрадисперсного материала в порах крупных частиц.

Были проведены измерения удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) ультрадисперсной части синтезированного порошка. Вне зависимости от фазового состава  $S_{уд} \approx 20 \text{ м}^2/\text{г}$ . В предположении, что форма частиц сферическая, рассчитывался среднеповерхностный размер частиц:  $d_s = 106 \text{ нм}$ .

Удельная поверхность крупной фракции порошка значительно меньше, чем ультрадисперсной части:  $S_{уд} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Эта величина определяется, по-видимому, не размером частиц, а характерными размерами кристаллитов и наличием в порах ультрадисперсных частиц.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Логично предположить, что каждому максимуму в распределении частиц по размерам (см. рис. 1) соответствует определенный режим горения алюминия. Согласно [4] парофазное горение является наиболее вероятной фор-

мой стационарного горения алюминия в высокотемпературном газовом потоке, реализация его зависит от теплообмена с окружающей средой и от размера исходных частиц металла.

Для крупных частиц значительная часть тепла отводится от поверхности в объем материала, поэтому реализуется поверхностное окисление твердого металла. Для малых частиц за время прогрева на поверхности не успевает образоваться значительный слой оксида. В зависимости от теплообмена с окружающей средой возможны следующие механизмы горения. Если температура поверхности не превышает температуру плавления оксида, то, как и в предыдущем случае, происходит поверхностное окисление. При температуре поверхности выше температуры плавления оксида частица покрыта жидким слоем оксида. Полное окисление частиц происходит быстрее, поскольку скорость диффузии кислорода через жидкий оксид выше, чем через твердый. Возможно частичное испарение оксида. В результате горения образуются сплошные капли оксида, размер которых близок к размеру исходных частиц. Если в исходном металле присутствует растворенный газ, при нагреве происходит его выделение. Это приводит к раздуванию оболочки жидкого оксида. В результате горения образуются полые сферические оболочки оксида. При высоких скоростях нагрева частиц возможны перегрев металла и разрыв покрывающей его оболочки оксида. В дальнейшем металл сгорает в паровой фазе с образованием субмикронных частиц оксида.

При взрывном синтезе в качестве исходного материала использовалась алюминиевая пудра марки ПАП-1. Она состоит из частиц чешуйчатой формы, средний размер которых по данным исследований на электронном микроскопе составляет  $7,2 \times 10,6 \times 1$  мкм (среднеобъемный размер — 4,3 мкм). Толщина чешуек 1 мкм, что позволяет по классификации [4] отнести их к малым частицам. Специальными экспериментами по синтезу в инертных по отношению к алюминию средах ( $N_2$ ,  $CO_2$ ) было показано, что во фронте ударной волны происходит частичное спекание частиц алюминиевой пудры. За счет выделения тепла при реакции с кислородом материал нагревается выше температуры плавления алюминия, чешуйчатая форма частиц переходит в сферическую. Последующее горение приводит к образованию сплошных частиц оксида с размерами

$5 \div 50$  мкм (средний максимум на рис. 1). Форма образований — сферическая или «неправильная» — определяется температурой поверхности частицы в процессе окисления. Образование полых сферических оболочек с характерным диаметром  $10 \div 20$  мкм, по-видимому, происходит при горении отдельных частиц алюминиевой пудры.

Первый максимум распределения на рис. 1 ( $d_m = 0,25$  мкм) соответствует горению металла в паровой фазе. Такой режим горения характерен для малых частиц металла. Форма частиц определяется характерной температурой в зоне их роста [11]. Правильная сферическая форма получаемых ультрадисперсных частиц свидетельствует о наличии при взрывном синтезе температур выше температуры плавления оксида. Рост ограненных кристаллов происходит при температурах меньших, чем температура плавления оксида. Сферическая форма частиц (см. рис. 2, а) и логарифмически-нормальный характер распределения по размерам свидетельствуют о том, что рост частиц происходит из паров оксида по механизму жидкокапельной коалесценции [1].

Продукты горения крупных частиц алюминия достаточно подробно исследованы в ряде работ, например в [4]. Полые сферические оболочки наблюдались при горении крупных ( $d = 3$  мм) частиц алюминия в воздушном потоке [12, 13]. Внешний вид образований со вспененной структурой аналогичен агломератам оксида магния, полученным при низкотемпературном горении крупных ( $d = 3 \div 6$  мм) частиц металла в режиме с пенообразованием [14]. Размер полученных образований оксида приблизительно равен исходному размеру частиц металла.

При взрывном синтезе крупные частицы металла образуются при нагреве и спекании исходных частиц алюминиевой пудры во фронте ударной волны. В [6, 15] было показано, что температуры, достаточные для полного плавления исходного металла, реализуются в граничной с взрывчатым веществом области. Жидкий слой металла при последующем разлете распадается на капли, размер которых, по-видимому, коррелирует с размером крупных частиц синтезированного оксида (третий максимум на рис. 1). Процесс дробления слоя определяет, согласно [7], логарифмически-нормальный характер распределения частиц крупной фракции по размерам.

В экспериментах использовались металлические среды с начальной плотностью порядка  $0,4 \div 1,0 \text{ г/см}^3$ . Это приводит к тому, что в ударно-сжатом расплавленном металле имеется значительное количество захваченного газа. Его выделение в процессе разлета и последующего горения способствует синтезу вспененных образований и полых сферических оболочек, а не сплошных частиц оксида.

Единственной стабильной кристаллической модификацией оксида алюминия является  $\alpha$ -фаза, или корунд. Все остальные модификации при  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  необратимо переходят в корунд. В проведенных нами экспериментах  $\delta$ - и оксинитридная фазы относятся к группе высокотемпературных безводных окисей [16]. Для ультрадисперсного состояния характерна стабилизация окиси алюминия в  $\gamma$ ,  $x$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ -фазах. Например, о смеси  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз упоминается при описании ультрадисперсных порошков, полученных методом взрывающихся проволочек [3] и плазмохимическим способом [2].

Положение линий рентгеновской дифракции синтезированного порошка с хорошей точностью совпадает с данными каталога ASTM (карточка № 16-394) для  $\delta$ -фазы (см. рис. 3,а). Однако интенсивности некоторых линий отличаются, и значительно, например для углов  $2\theta = 38,90^\circ$ ;  $34,48^\circ$ . На рентгенограмме также присутствует значимый пик ( $2\theta = 32,06^\circ$ ), единственный, который не удалось идентифицировать по каталогу ASTM.

Для детального исследования фазовой структуры синтезированного материала порошок отжигался при  $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эта температура достаточна для протекания всех фазовых переходов в оксиде алюминия (например,  $T_{\delta \rightarrow \theta} = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  [16]), кроме перехода в  $\alpha$ -модификацию. Было показано, что рентгенограммы исходного и отожженного порошков идентичны. Отжиг не приводит к изменению амплитуд дифракционных линий при  $2\theta = 38,90^\circ$ ;  $34,48^\circ$ , рефлекс при  $2\theta = 32,06^\circ$  не исчезает. Кроме того, амплитуды «спорных» пиков нормировались на амплитуды наиболее значимых линий  $\delta$ -фазы  $A_{ij} = I_i/I_j$ , где  $i = 38,90^\circ$ ;  $34,48^\circ$ ,  $32,06^\circ$ ;  $j = 67,04^\circ$ ,  $45,68^\circ$ ,  $36,52^\circ$ . На основании обработки результатов более 20 рентгенограмм порошков, полученных в вышеуказанных диапазонах технологических параметров, было показано, что значения  $A_{ij}$  в пределах экспериментальных ошибок остаются постоянными. Полученные результаты позволя-

ют утверждать, что приведенная на рис. 3,а рентгенограмма соответствует  $\delta$ -фазе оксида алюминия взрывного синтеза.

Приведенные выше отличия синтезированного порошка от справочных данных могут быть связаны с тем, что  $\delta$ -фаза является метастабильной и положение пиков на ее рентгенограмме сильно зависит от способа получения [16]. Так, в каталоге ASTM имеется три карточки (№ 16-394, № 4-0877, № 20-43), соответствующие  $\delta$ -модификации, которые отличаются как положением, так и амплитудами дифракционных линий.

Метастабильность фаз, получаемых при взрывном синтезе, определяется высокой скоростью закалки материала, обусловленной малыми размерами частиц и взаимодействием их с высокоскоростным газовым потоком при разлете. Например, в работе [17] сообщается о получении  $\delta$ -фазы при быстром охлаждении расплава оксида.

Отсутствие в синтезированных порошках  $\gamma$ -фазы однозначно доказано отжигом при  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , так как температура перехода  $\gamma \rightarrow \delta$  равна  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  [16]. Отжиг при  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  стабилизирует синтезированный порошок в чистой  $\alpha$ -фазе.

По каталогу ASTM аналогично оксинитридной модификации оксида  $\text{Al}_{8/3-x/3}\text{O}_{4-x}\text{N}_x$  (карточка № 18-52, рис. 3,б) расшифровывается и нитрид алюминия (карточка № 34-679). Для более корректной идентификации в синтезированном порошке определялось содержание азота по методу Кьельдаля. Было показано, что количество азота в этом случае составляет  $1,11 \%$ , а для контрольного образца нитрида алюминия —  $37,3 \%$ . Однако процентное содержание азота в оксинитридной фазе ниже, чем указанное в каталоге ( $x_{\min} = 0,22$ ). Это может быть связано с условностью границ по  $x$  в каталоге ASTM либо с наличием в наших порошках «нерастворимого» азота. Таким образом, можно считать обоснованным утверждение о наличии в порошках взрывного синтеза оксинитридной фазы, а не нитрида алюминия.

Содержание азота в  $\delta$ -фазе оксида, полученной взрывным методом, составляет  $2,2 \%$ . По данным [18]  $\delta$ -фаза может содержать до  $7 \%$  азота и на диаграмме системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$  может рассматриваться как оксинитридная фаза.

Таким образом, в работе исследованы фазовые, дисперсные и морфологические свойства порошка оксида алюминия, получаемого

взрывным методом синтеза. Показано, что полное распределение частиц по размерам имеет три выраженных максимума, связанных с протеканием различных режимов горения алюминия. Определена взаимосвязь между размерами и морфологией исходного и синтезированного порошков.

Рентгенофазовый анализ ультрадисперсной части синтезированных порошков показал, что она состоит только из метастабильных фаз окиси —  $\delta$ - или оксинитридной. Причем  $\delta$ -модификация, наиболее типичная для порошков взрывного синтеза, отличается от своих литературных аналогов.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда INTAS (грант 97-1754).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Морохов И. Д., Трусев Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
2. Айвазов М. И., Володько В. В. и др. Формы роста ультрадисперсных порошков в плазмохимических реакциях // Порошковая металлургия. 1981. № 1. С. 1–5.
3. Котов Ю. А., Яворский Н. А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 24–29.
4. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. М.: Наука, 1972.
5. Белошапко А. Г., Букаемский А. А., Ставер А. М. Образование ультрадисперсных соединений при ударно-волновом нагружении пористого алюминия. Исследование полученных частиц // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 4. С. 93–98.
6. Букаемский А. А. Получение новых ультрадисперсных материалов и исследование их свойств: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Красноярск, 1995.
7. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1974.
8. Bonevich J. E., Marks L. D. The sintering behavior of ultrafine alumina particles // J. Mater. Res. 1992. V. 7, N 6. P. 1489–1500.
9. Кульков С. Н., Нестеренко В. Ф., Бондарь М. П. и др. Активация взрывом быстроокаленных субмикронных керамических порошков  $ZrO_2 - Y_2O_3$  // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 6. С. 66–72.
10. Белошапко А. Г., Букаемский А. А., Кузьмин И. Г., Ставер А. М. Динамический синтез порошков диоксида циркония // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 6. С. 78–81.
11. Грачухо В. П., Степанов А. М., Хватцев А. А. К оценке дисперсности продуктов сгорания металлической частицы // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 4. С. 519–530.
12. Смелков Г. И., Александров А. А., Пехотиков В. А., Гришин Е. В. Некоторые аспекты горения крупных алюминиевых частиц в воздушном потоке // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 33–37.
13. Архипов В. А., Ермаков В. А., Раздобре-ев А. А. Дисперсность конденсированных продуктов горения капли алюминия // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 2. С. 16–19.
14. Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А. Режим горения магнезия // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 3–10.
15. Белошапко А. Г., Букаемский А. А. Ударная адиабата высокопористого алюминия // Обработка материалов импульсными нагрузками: Тематический сборник. Новосибирск, 1990. С. 19–21.
16. Липпенс Б. К., Стеггерда Й. Й. Активная окись алюминия // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 191–232.
17. Новая керамика / П. П. Будников, И. А. Булавин и др. М.: Стройиздат, 1969.
18. Самсонов Г. В., Кулик О. П., Полищук В. С. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. думка, 1978.

Поступила в редакцию 24/VI 1999 г.