

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.St, 68.47.De, 81.20.Ev, 81.40.Lm, 81.65.Kn, 81.65.Mq

Механохимическое окисление поверхности металлических сплавов под действием интенсивной пластической деформации

М. А. Васильев, С. М. Волошко*, Л. Ф. Яценко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Национальный технический университет Украины «КПИ»,
проспект Победы, 37,
03056 Киев-56, Украина*

Цель данного обзора заключается в рассмотрении протекания механохимических процессов, в частности механоокисления поверхности различных материалов при воздействии интенсивной пластической деформации. Рассмотрена природа механохимических реакций с образованием окисной плёнки при механическом воздействии, в частности в процессах трения и износа материалов. Показано, что повышение механохимической активации поверхностных слоёв металлических сплавов при разных видах механических воздействий связывают, прежде всего, с накоплением структурных дефектов (точечных дефектов, дислокаций), образованием ювенильных поверхностей, аморфных фаз и др. Установлен эффект механохимического взаимодействия кислорода с поверхностью титанового и алюминнииевого сплавов при воздействии ультразвуковой ударной обработки на воздухе. Предложен механизм механохимического синтеза прочного оксидного слоя, а также исследована кинетика процессов окисления поверхности при данном виде интенсивной пластической деформации.

Мета даного огляду полягає у розгляді перебігу механохімічних процесів, зокрема механоокиснення поверхні різних матеріалів під дією інтенсивної пластичної деформації. Розглянуто природу механохімічних реакцій з утворенням оксидної плівки за механічного впливу, зокрема в процесах тертя і зношення матеріалів. Показано, що підвищення механохімічної активції металевих поверхонь за різних видів механічних впливів пов'язують, насамперед, з накопиченням структурних дефектів (точкових дефектів, дислокацій), утворенням ювенільних поверхонь, аморфних фаз та ін. Встановлено ефект механохімічної взаємодії кис-

ню з поверхнею титанового та алюмінієвого стопів за ультразвукового ударного оброблення у повітрі. Запропоновано механізм механохімічної синтези міцного оксидного шару, а також досліджено кінетику процесів окиснення поверхні за даного виду інтенсивної пластичної деформації.

The purpose of this review consists in the consideration of mechanochemical processes, particularly, mechanochemical oxidation of the surface of different materials under the severe plastic-deformation exposure. The nature of mechanochemical reactions with the formation of the oxide film at the mechanical exposure, particularly during the processes of friction and wear of materials, is considered. As shown, the increase of the mechanochemical activity of surface layers of metal alloys during the different mechanical treatments is associated, first of all, with the accumulation of structural defects (point ones, dislocations), the formation of juvenile surfaces, amorphous phases, etc. The effect of mechanochemical oxygen interaction with the surface of titanium and aluminium alloys under the exposure of ultrasonic impact treatment in the air is revealed. The mechanism of mechanochemical synthesis of strong oxide layer is suggested, and the kinetics of the surface oxidation under such type of severe plastic deformation is studied.

Ключевые слова: механохимия, механоокисление, металлические сплавы, интенсивная пластическая деформация, структурные дефекты.

(Получено 21 июня 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отмечается повышенный интерес к механохимии и процессам механохимической активации (МХА) металлов и сплавов, инициируемых механическими воздействиями. В роли таких воздействий могут выступать методы интенсивной пластической деформации (ИПД), в частности ультразвуковая ударная обработка (УЗУО), и также обработки в планетарных и шаровых мельницах.

Повышение МХА материалов при механических воздействиях связывают, прежде всего, с изменениями их структурно-чувствительных свойств, вызванных накоплением долгоживущих нарушений атомной структуры (точечных дефектов, дислокаций, аморфных областей, увеличение площади межзёренных границ, образование ювенильных поверхностей и др.). Однако роль тех или иных структурных дефектов на механизм и кинетику механохимических реакций ещё недостаточно изучена. Необходимы дополнительные исследования природы влияния типа и концентрации таких дефектов, что позволит прогнозировать эффективность механохимических реакций при разных видах механиче-

ских воздействий, в том числе, и при интенсивных пластических деформациях.

С помощью механических обработок реализуются различные механохимические реакции как в системе «твёрдое тело–твёрдое тело», так и при взаимодействии «газ–твёрдое тело». Такие реакции в механохимических мельницах-активаторах приводят к синтезу новых соединений (интерметаллидов, сложных оксидов типа ферритов-шпинелей и перовскитов, и др.) с улучшенными свойствами, представляющие широкий практический интерес. Механоиндуцированные реакции в системе газ–твёрдое тело включают синтез оксидов, нитридов, гидридов, карбониллов при взаимодействии газов (кислорода, азота, водорода, оксида углерода и др.) с порошками металлов и неметаллов [1].

Другим важным направлением исследований механохимических процессов является учёт и ликвидация нежелательных последствий механохимических реакций, таких как износ поверхностей трения и рабочих инструментов при механической обработке, разрушение материалов, работающих при статических и динамических деформациях в различных средах, например, коррозия под напряжением или фриттинг-коррозия.

В связи с вышесказанным, большой интерес представляет исследование протекания механоокисления на поверхности металлических сплавов при интенсивных механических воздействиях на них.

2. РАЗВИТИЕ МЕХАНОХИМИИ

Впервые термин «механохимия» был предложен известным химиком В. Оствальдом в 1891 г. Он определил механохимию как раздел химии, занимающейся химическим и физико-химическим изменением веществ во всех агрегатных состояниях. Конец 1960-х годов играет ключевую роль в развитии и дальнейшей ориентации механохимии в области физического материаловедения и практики. Основные направления по механохимии включали в себя: изучение природы и механизма механохимических процессов и реакций в различных системах, термодинамика этих же процессов [2].

На рисунке 1 представлено число патентов в области механохимии за период 1970–2010 гг. Как видно, в последнее время количество публикаций и патентов в этой области растёт очень стремительно [3].

В настоящее время механохимия применяется к процессам, в которых химические превращения и физико-химические изменения материалов происходят в результате действия приложенной к ним механической энергии [2, 4–7]. Физико-химические изменения, протекающие на поверхности трения металлических пар,

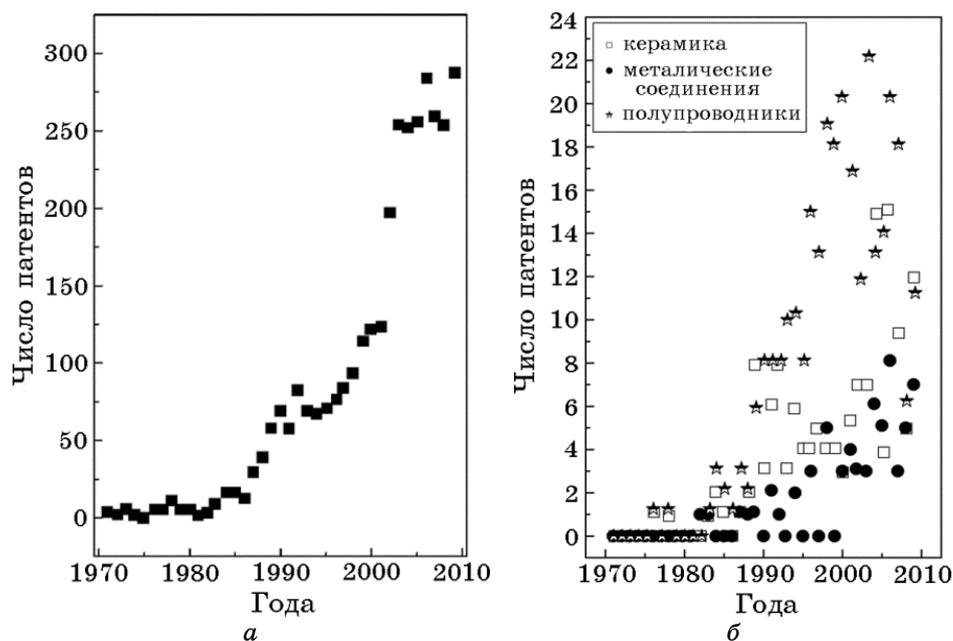


Рис. 1. Общее число патентов (*a*) и отдельно для керамики, металлических соединений и полупроводников (*б*) в области механохимии за период 1970–2010 гг. [3].

выделяют в отдельный раздел механохимии, называемый «трибохимией» [8]. Используются различные способы передачи механической энергии пластичным материалам: обработка на вальцах, в экструдерах, в шаровых мельницах и дезинтеграторах, деформацию при высоких давлениях (до 1–10 МПа) и ударными волнами. Впервые методом механического легирования в шаровых мельницах получены упрочняющиеся оксидно-дисперсионные суперсплавы на основе никеля и железа [9]. Обработка в шаровых мельницах существенно повышает скорость химической реакции благодаря повышению площади интерфейса и постоянного обновления поверхности, что и приводит к бездиффузионным процессам.

Ниже рассмотрим природу механохимического окисления на поверхности металлических материалов.

3. ПРИРОДА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Механоадсорбция. Первая стадия взаимодействия в системе «твёрдое тело–газ» начинается с элементарного акта адсорбции молекул активного газа на поверхности твёрдого тела. Адсорбция

молекул кислорода происходит на активных центрах, всегда присутствующих на поверхности металла. Пластическая деформация существенно увеличивает физико-химическую активность поверхностных слоёв за счёт роста числа таких центров. От степени активности поверхностных центров в значительной мере зависит кинетика физической и химической адсорбции, а также и химического взаимодействия при деформации. Взаимодействие газов с короткоживущими и стабильными активными центрами, возникшими на поверхности твёрдых тел вследствие механического воздействия, называется механической хемосорбцией. При хемосорбции молекулы кислорода и металла связываются более прочными силами химического взаимодействия, приводящего к образованию нового вещества (например, оксида) [10].

Механоокисление. Если металл подвергается в процессе окисления механическому воздействию, то необходимо учитывать и вклад механической энергии активации ε , который описывается уравнением Кара–Лианга [11]:

$$k = k_0 \exp\left(-\Delta G^\ddagger + \frac{\varepsilon}{RT}\right). \quad (1)$$

При существенном превышении механической энергии над энергией Гиббса, термический вклад в кинетику химической реакции оказывается незначительным, и реакция окисления приобретает атермический характер. В этом случае возможно протекание таких химических реакций, которые не отвечают термодинамическим закономерностям.

В настоящее время самой распространённой технологией механической активации является обработка порошков различных материалов в шаровых мельницах. Такая низкотемпературная обработка, в частности, широко используется для управления окислительно-восстановительными реакциями формирования химического и фазового состава эффективных гетерогенных катализаторов на основе оксидов металлов [5, 11–15]. С помощью механохимической технологии синтезируются, например, сложные оксиды со структурой шпинелей и перовскиты из смесей исходных порошковых материалов. По современным представлениям механохимический синтез металлооксидных катализаторов с участием кислорода в вибромельницах включает в себя несколько стадий: постоянное обновление поверхности (формирование ювенильной поверхности) за счёт диспергирования исходных порошков; накопление структурных дефектов, способствующих образованию аморфной фазы; зародышеобразование на поверхности частиц; реакция окисления. Скорость этой реакции непрерывно увеличивается до момента достижения предела измельчения [12,

16–18].

Актуальность изучения природы механохимических реакций связана также с их негативным проявлением. В частности, они оказывают существенное влияние на процессы трения и износа в узлах деталей и машин как в условиях сухого трения на воздухе, так и в присутствии кислородосодержащих смазочных материалов [19]. Эффекты трибохимии известны ещё в XVIII веке. Уже тогда было установлено, что в присутствии трения наблюдается более быстрое растворение металлов, а образование оксидных плёнок на металлических колёсах происходит в течение нескольких минут. Фундаментальным и прикладным аспектам трения и износа посвящено огромное количество исследований [20–22]. В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что основными механохимическими реакциями при трении являются окисление поверхности участвующих в нем металлических пар, а также процессы массопереноса между трущимися металлами. Это является следствием фрикционной упругопластической деформации, способствующей ускорению адсорбционно-диффузионных процессов и аномальных эффектов резкого повышения химической активности материала. Окислительный механизм является основой изнашивания как смазываемых, так и несмазываемых трибосопряжений на воздухе. Особенностью формирования оксидного слоя в зоне фрикционного контактирования при трении является его постоянное разрушение и формирование свежего слоя на ювенильном участке поверхности. Разрушению оксидов способствует также их низкая адгезия к подложке. Вопрос о влиянии локальной высокой температуры в месте контактирования до настоящего времени является спорным. В то же время, не вызывает сомнения тот факт, что реакция окисления при трении протекает со значительно большими скоростями, чем при обычном термическом окислении, благодаря значительному уменьшению энергии активации такой реакции. Однако физическая причина этого явления на атомно-молекулярном уровне не имеет пока однозначного объяснения. Один из механизмов окисления при трении основан на предположении о постоянном очищении поверхности и образовании ювенильной поверхности, которая характеризуется высокой химической активностью. Известно, что молекула кислорода в химическом отношении является чрезвычайно инертной. Вступление её в процессы окисления при трении может быть обусловлено распадом двухатомной молекулы на свободные атомы кислорода или его радикала, который является одной из самых активных химических частиц. Таким образом, диссипация механической энергии связана не только с активацией поверхности металла, но и атомов кислорода, взаимодействующих с её активными центрами. Авторы [23, 24] сделали заключение о том,

что в результате фрикционного воздействия при граничном трении в средах, содержащих кислород, возможно образование не только оксидов контактирующих металлов, но и легированных кислородом неравновесных наноструктур. В последних при содержании кислорода до 38 ат.% не установлена характерная для стехиометрических оксидов ионная компонента связи металл-кислород.

В связи с установленным нами в предыдущих работах [25, 26] эффектом интенсивного окисления поверхности титанового и алюминиевого сплавов при ИПД методом ультразвуковой ударной обработки (УЗУО), рассмотрим ниже основные результаты с точки зрения протекания поверхностных механохимических процессов.

4. ТИТАН И ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ

С целью более глубокого понимания механохимических процессов, происходящих в поверхностных слоях титанового сплава ВТ6 при УЗУО в химически активной газовой среде, рассмотрим существующие представления о механизме и кинетике механохимических процессов окисления металлов в условиях других способов деформационного воздействия.

Как известно, титан и его сплавы характеризуются низкими трибологическими свойствами. Одним из эффективных путей их улучшения является окисление поверхности до формирования относительно толстых оксидных слоёв [27]. Однако с ростом толщины оксидного слоя он становится пористым, а также возникают существенные внутренние напряжения, которые ухудшают механические свойства покрытия. В последние годы исследуются различные способы создания толстых оксидных слоёв на поверхности титана и его сплавов [28]. Наибольшее число работ посвящено термическому окислению. Однако нагрев сплавов при высоких температурах (400–900°C) в течение длительного времени (до сотен часов) приводит к существенным структурно-фазовым изменениям, ухудшающим объёмные механические свойства. Кроме того, сохраняется высокий уровень остаточных напряжений из-за большого различия между коэффициентами термического расширения оксида и основного металла, и низкая адгезия покрытия. В связи с этим, практический интерес представляет разработка нетермических способов окисления. К ним относятся электролитическое анодирование, ионная имплантация, микродуговое электролитическое окисление, окисление в тлеющем разряде. Однако эти способы не обеспечивают получение достаточно толстых и беспористых оксидных слоёв.

Синтезированные поверхностные оксиды применяются в каче-

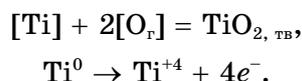
стве многофункциональных покрытий на деталях в различных отраслях машиностроительной промышленности для защиты от схватывания и заедания при трении (диспергирование), коррозии, эрозионного, кавитационного, окислительного, коррозионно-механического, водородного и других видов изнашивания, а также для получения декоративных, биоцидных и биоадаптивных, теплозащитных и гигроскопических покрытий.

В связи с вышесказанным, поиск новых способов формирования высокопрочных и плотных оксидных покрытий на поверхности титана и его сплавов является актуальной задачей для современной космической и авиационной техники, а также для изготовления медицинских имплантатов.

Ниже рассмотрена возможность принципиально нового способа окисления металлов и сплавов, основанного на механохимической реакции, индуцированной УЗУО на воздухе при комнатной температуре.

4.1. Низкотемпературное окисление титана

Как известно, взаимодействие кислорода с металлами включает в себя три основных стадии: диссоциативную хемосорбцию O_2 , внедрение атомов кислорода в решётку металла и образование поверхностных оксидных слоёв [29]. В частности, окисление титана в термодинамических равновесных условиях происходит по схеме [27, 30]:



Благодаря высокому сродству титана к кислороду ($\Delta H_{TiO_2} = 944$ кДж/моль), даже при комнатной температуре на его поверхности образуется тончайшая оксидная плёнка ($\cong 3-10$ нм) диоксида титана TiO_2 . Согласно диаграмме равновесия системы Ti–O при более высоких температурах возможно образование следующих промежуточных оксидов титана: $Ti_2O > TiO_{0,9-1,1} > Ti_3O_5 > Ti_2O_3 > Ti_4O_7 > Ti_6O_{11} > Ti_7O_{13} > Ti_8O_{15} > Ti_9O_{17} > Ti_{10}O_{19} > TiO_2$.

Теория низкотемпературного окисления металлов впервые была сформулирована в работе Кабрера и Мотта [31]. Согласно данной теории определяющую роль на этапе низкотемпературного окисления играет электрическое поле напряжённостью до $\cong 10^7$ В/см, которое возникает в результате хемосорбции кислорода на поверхности металла. Такое поле стимулирует массоперенос в виде катионов и анионов, а также туннелирование электронов, участвующих в процессе окисления. При достижении толщины

оксидной плёнки $\cong 1-3$ нм напряжённость поля и вероятность туннелирования электронов снижаются, и рост толщины плёнки прекращается. Обычно кинетика окисления металлов, в том числе и титана, при низких температурах описывается логарифмическим законом ($x \propto \lg t$). Приведённая модель окисления объясняет механизм формирования тончайших оксидных слоёв, в частности, при комнатной температуре. Дальнейший рост толщины оксидной плёнки возможен только по высокотемпературному механизму, который описан Вагнером [32]. Контролирующим процессом в этом случае является термодиффузионный процесс переноса реагентов через слой оксида, зависящий от температуры. Для толстых оксидных слоёв, образующихся при более высокой температуре, электрический потенциал не в состоянии обеспечить диффузию анионов и катионов, участвующих в химической реакции. В этом случае скорость химической реакции окисления от температуры характеризуется термодинамическим уравнением Аррениуса, которое определяет влияние температуры на константу скорости химической реакции k [33]:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (2)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, связанный с числом столкновений реагирующих частиц; ΔG^\ddagger — энергия активации Гиббса; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Однако в условиях деформационного воздействия кинетика и механизм окисления металлов существенно отличается от термодинамических равновесных процессов окисления.

Как установлено [25], при УЗУО титанового сплава ВТ6 на воздухе при комнатной температуре формируется оксидный слой, толщина которого существенно больше, чем в результате естественного окисления в воздушной среде при такой же температуре. При этом кинетика роста оксидного слоя соответствует не логарифмическому, а линейному закону $x = kt$ ($k = 0,11$; рис. 2).

В основе механического воздействия при УЗУО лежат сложные диссипативные процессы, механизмы которых на атомно-молекулярном и электронном уровне ещё не достаточно изучены. Для динамического контакта стального бойка (сталь ШХ15) с поверхностью металла характерен прерывистый локальный подвод механической энергии, её рассеяние и поглощение. При этом значительная часть механической энергии трансформируется в разнообразные поверхностные механофизические процессы, включая генерацию структурных дефектов и химические реакции с формированием вторичных структур.

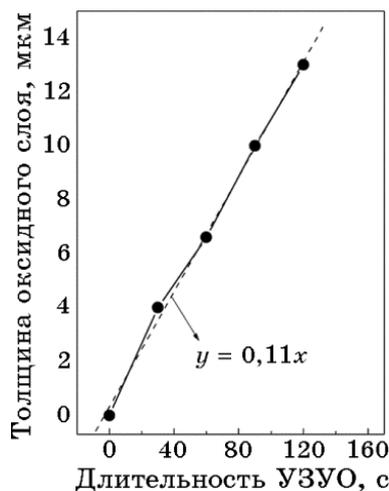


Рис. 2. Зависимость толщины оксидного слоя от длительности ультразвуковой ударной обработки поверхности титанового сплава ВТ6.

Физическая природа вторичных структур, образовавшихся, в частности, благодаря механохимическим реакциям при УЗУО в активных средах, совершенно не изучена. В то же время формирование таких структур оказывает существенное влияние на конечные физико-химические и механические свойства обрабатываемых металлических поверхностей. Понимание механизма механохимических реакций при УЗУО важно, с одной стороны, для создания режимов обработки, исключающих протекание таких негативных реакций, а с другой стороны, для целенаправленного формирования высокопрочных покрытий с одновременным наноструктурированием металлической подложки. Такая комбинированная обработка является особо актуальной для инженерии поверхности, в частности, титановых сплавов.

Следует подчеркнуть, что между УЗУО и другими видами механической активации металлических поверхностей существуют принципиальные отличия. Например, при такой деформационной обработке отсутствуют процессы диспергирования и постоянной очистки поверхности до ювенильного состояния, как это происходит при обработке в шаровых мельницах или при трении. Если сравнивать УЗУО с трением, то можно отметить отсутствия процесса постоянного разрушения окисленного слоя. В то же время, общим для всех видов механической активации является генерация структурных дефектов. Считается, что основным типом дефектов, ответственных за химическую активность поверхности металлов являются дислокации, плотность которых при УЗУО достигает высоких значений ($\cong 10^{10}-10^{11} \text{ см}^{-2}$). В связи с этим

стоит рассмотреть особенности электронной структуры ядер дислокаций и обусловленную этим их химическую активность.

4.2. Роль дислокаций в механохимических реакциях

Впервые влияние пластической деформации на каталитическую активность металла было установлено в работе [34]. Автор данной работы показал, что после холодной прокатки никеля активность реакции гидрирования этилена возрастает до 1000 раз. После отжига деформированного никеля этот эффект пропадает. В последующих работах [35, 36] установлена высокая каталитическая активность мест выхода дислокаций на поверхность твёрдых тел. Наблюдается, что активность химических реакций практически линейно растёт с увеличением плотности дислокаций. Высокая каталитическая активность мест выхода дислокаций на поверхность твёрдых тел была подтверждена также авторами [37, 38]. В указанных работах высокая химическая активность дислокаций объясняется наличием в ядре дислокации низкокоординированных атомов из-за отсутствия строго направленных связей.

Роль дислокаций, созданных при пластической деформации, в усилении электрохимической коррозии металлов детально рассмотрена в монографии [39]. Показано, что химический потенциал дислокации μ_d характеризуется выражением:

$$\mu_d = \frac{\tau}{a^{1/m}}, \quad (3)$$

где τ — механическая нагрузка; a — концентрация дислокаций; m — коэффициент (для металлов близкий к единице). Считается, что вакансии не играют заметной роли в механохимическом растворении. Именно с ростом количества линейных дефектов и их химического потенциала связывается повышение реакционной способности чистых металлов и сплавов.

Более тонкие детали механизма химической активности дислокаций связываются с особенностью их электронной структуры. В частности, в работах [40–43] доказывалось, что в ядрах дислокаций металлических кристаллов возможно существование ненасыщенных орбиталей с неспаренными спинами. Взаимодействие таких орбиталей с парамагнитными примесями приводит к образованию радикальных пар в синглетном (S) или триплетном (T) состоянии. Проведённые расчёты указывают на значительный рост числа свободных состояний в d -зоне при переходе от идеальной поверхности металла к месту выхода краевой дислокации на поверхность и высокое значение плотности состояний электронов дислокаций на уровне Ферми. Локализация электронной плотно-

сти вблизи дислокационных линий в металлах приводит к формированию дискретных энергетических уровней в некоторых областях электронного спектра. Такая локализация может влиять на изменение химического потенциала дислокаций под влиянием внешних воздействий, например, деформации. Это подтверждается, в частности, высокой каталитической активностью медных катализаторов при появлении деформационных дислокаций, обладающих свойствами переходных металлов [38]. Механохимический эффект наиболее активно проявляется на стадии деформационного упрочнения и образования дислокационных скоплений.

Можно отметить ещё один аспект роли дислокаций в усилении процесса механохимического окисления. Он связан с формированием более химически активной формы молекулы кислорода. Известно, что окружающий нас молекулярный кислород отличается от большинства молекул наличием триплетного основного состояния $O_2(X^3\Sigma_g^-)$. Для него характерно наличие двух неспаренных электронов с параллельными спинами на различных электронных оболочках. В синглетном состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ электроны обладают антипараллельными спинами. Синглетный кислород имеет более высокую энергию и химически более активен, чем в триплетном состоянии [44, 45]. Для перехода из основного триплетного в возбуждённое синглетное состояние молекулы кислорода необходимо затратить достаточно значительную энергию. При поглощении энергии и возбуждении молекулы кислорода ориентация спина одного из электронов на разрыхляющей молекулярной орбитали изменяется на противоположную, что и приводит к появлению электронов с антипараллельными спинами. Высокая химическая активность синглетного кислорода объясняется снятием спиновых ограничений, обусловленных принципом Паули. В частности, синглетный кислород обладает высокой реакционной способностью в реакциях окисления сложных молекул. В химической промышленности он используется при синтезе эндопероксидов, диоксетанов, эпоксидов, диоксиранов. Функциональная роль такого кислорода хорошо известна в химических, биохимических и фотобиохимических системах. В частности, эту форму кислорода связывают с окислением холестерина [46]. В работах [47, 48] показана возможность существования на поверхности переходных металлов адсорбированного кислорода в синглетном состоянии в зависимости от дистанции между атомом металла и кислорода.

Одним из возможных механизмов возбуждения триплет-синглетных переходов в молекулах адсорбированного кислорода может быть взаимодействие их с фотонами, эмиссия которых, как известно, возникает при деформации различных твёрдых тел. Такая механолюминесценция (МЛ) обнаружена, в частности,

при пластической деформации некоторых переходных металлов [49–53]. Согласно дислокационной нетепловой модели механолюминесценция на поверхности металлов возбуждается при выходе на неё подвижных дислокаций. Интенсивность свечения I_m [Дж/с·см²] связана с плотностью дислокаций N_d [см⁻²] в приповерхностном слое толщиной S_t [см] следующим образом [51, 52]:

$$I_m = \eta P_h N_d \left(\frac{S_t}{at} \right), \quad (4)$$

где a — параметр кристаллической решётки металла; P_h — вероятность образования дырки в электронной подсистеме металла при деформировании; η — вероятность излучательной рекомбинации; t [с] — время свечения. Из (4) видно, что интенсивность механолюминесценции пропорциональна плотности дислокаций. В переходных металлах механизм МЛ может быть обусловлен излучательной рекомбинацией электронов поверхностных состояний и дырок вблизи вершины d -зоны, непосредственно в ядрах дислокаций [40]. Источником дырок может быть экзoeлектронная эмиссия при деформации [54]. В результате деформационной перестройки электронных состояний в ядре дислокаций возникает вероятность возбуждения определённых электронных состояний, приводящих к эмиссии фотонов (излучательная релаксация).

4.3. Особенности механохимического окисления поверхности титанового сплава ВТ6 при УЗУО на воздухе

Как установлено, в титановом сплаве ВТ6 при УЗУО плотность дислокаций с учётом формирования субграниц и дислокационных ячеек достигает высоких значений ($\cong 10^{10}$ – 10^{12} см⁻²). При такой плотности дислокаций можно ожидать высокую интенсивность нетепловой эмиссии фотонов, способствующей реализации триплет-синглетного перехода и образованию химически активного состояния кислорода, а также увеличение плотности электронных состояний в ядрах дислокаций. Эти факторы необходимо учитывать при рассмотрении механизма и кинетики роста оксидного слоя при УЗУО. Как отмечалось выше, этот рост характеризуется чрезвычайно высокой скоростью, которая не может быть объяснена на основе известных термодинамических равновесных моделей низко- и высокотемпературного окисления Каблера–Мотта и Вагнера соответственно. Согласно первой модели движение анионов и катионов обусловлено электростатическим потенциалом, который возникает только в случае очень тонких оксидных слоёв. Высокотемпературная модель Вагнера объясняет

кинетику роста процессами термодиффузии атомов металла и кислорода. В случае УЗУО указанные факторы не являются определяющими, поскольку окисление протекает при сравнительно низких температурах с формированием толстого оксидного слоя. Возможные причины более эффективного формирования оксида могут быть связаны как с аномально высокой скоростью миграции атомов кислорода к границе металл–оксид, так и с ускорением химической реакции между ионами металла и кислорода. Высокую скорость миграции диссоциированных на поверхности металла атомов кислорода можно объяснить влиянием нескольких факторов: 1) приобретением дополнительной кинетической энергии атомами кислорода благодаря воздействию ультразвуковой ударной волны; 2) увеличением количества вакансий в решетке оксида деформационной природы; 3) существенным ростом числа межзёренных границ в деформационно-наноструктурированном оксидном слое, размер кристаллитов в котором по данным просвечивающей электронной микроскопии лежит в пределах 10–20 нм. Скорость химической реакции окисления на границе раздела металл–оксид обусловлена следующими двумя факторами: 1) переходом инертного (триплетного) кислорода воздуха в химически активное синглетное состояние; 2) генерацией краевых дислокаций с ненасыщенными электронными связями на поверхности металла, повышающих эффективность захвата электронов атомами кислорода.

Таким образом, на основании экспериментальных и литературных данных предлагается следующая модель процесса формирования оксидного слоя на поверхности титанового сплава ВТ6 в процессе ультразвуковой ударной обработки с участием кислорода воздуха (рис. 3).

Молекулы кислорода воздуха после адсорбции поверхности металла мгновенно диссоциируют на отдельные нейтральные атомы

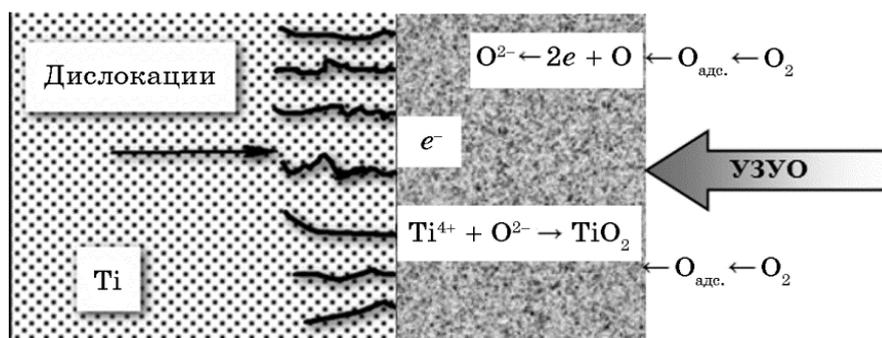
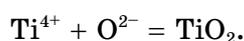


Рис. 3. Схема формирования оксидного слоя на поверхности сплава ВТ6 в процессе ультразвуковой ударной обработки на воздухе.

кислорода и под воздействием ударной волны проникают внутрь исходного естественного тонкого оксидного слоя. Поскольку размер атома кислорода (0,116 нм) существенно меньше межплоскостного расстояния в решётке диоксида титана (рутил: $a = 0,4593$ нм, $c = 0,2959$ нм), то он легко мигрирует по кислородным вакансиям и межзёрненным границам, достигая поверхности металла. Не исключается возможность миграции атомов кислорода и по межузельному пространству в решётке оксида. При достижении поверхности металла атомы кислорода ионизируются ($O + 2e = O^{2-}$), захватывая электроны, сконцентрированные в ядрах дислокаций. При взаимодействии с ионами металла соответствующего заряда происходит формирование химической связи между металлом и кислородом. В случае титана протекает реакция типа:



Таким образом, реакция механоокисления происходит на границе раздела металл–оксид. Очевидно, что при таком механизме окисления нарастание оксидной плёнки протекает изнутри наружу. Как отмечалось выше, рост оксидного слоя происходит по линейному закону.

5. АЛЮМИНИЙ И АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Объектом исследования в работе [26] является дисперсионно-твердеющий промышленный алюминиевый сплав Д16 (химический состав (масс.%): Al — 93,6%, Cu — 3,97%, Mg — 1,43%, Mn — 0,625%). С целью упрочнения поверхности образцы сплава подвергались ультразвуковой ударной обработке на воздухе при комнатной температуре. УЗУО проводилась на приборе УЗГ-300 [55]. Частота ударов составляла $\cong 3$ кГц, энергия удара — 6 мДж, время обработки от 1 до 260 с, амплитуда колебаний торца концентратора $A = 5-35$ мкм.

На рисунке 4 приведена зависимость изменения микротвёрдости сплава Д16 от длительности УЗУО на воздухе. Из рисунка видно многостадийный характер изменений микротвёрдости, который проявляется в чётком чередовании стадий — упрочнение и стадий пластификации. Наличие стадий упрочнения обусловлено структурно-фазовыми превращениями, а стадий пластификации — диссипативными процессами динамического возврата и рекристаллизации. Максимальный эффект упрочнения составляет $\cong 600\%$ при времени обработки 200 с.

Микроструктура поверхностного модифицированного слоя толщиной около 25 мкм сплава Д16 после УЗУО на воздухе при-

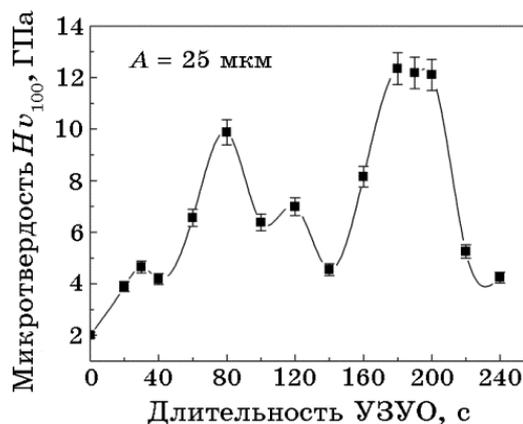


Рис. 4. Циклический характер изменения микротвёрдости алюминиевого сплава Д16 в зависимости от продолжительности УЗУО на воздухе ($A = 25$ мкм) [26].

ведена на рис. 5, *а*. Концентрация кислорода на поверхности и за глубиной поверхностного слоя с увеличением длительности УЗУО составляет около 60 ат.% (рис. 5, *б*). В исходном состоянии содержание кислорода $\cong 1,39$ ат.%. Также, после ультразвуковой ударной деформации стремительно возрастает электрическое сопротивление, что свидетельствует о формировании диэлектрического слоя.

По данным рентгеноструктурного анализа в поверхностном слое сплава Д15 формируется оксид Al_2O_3 .

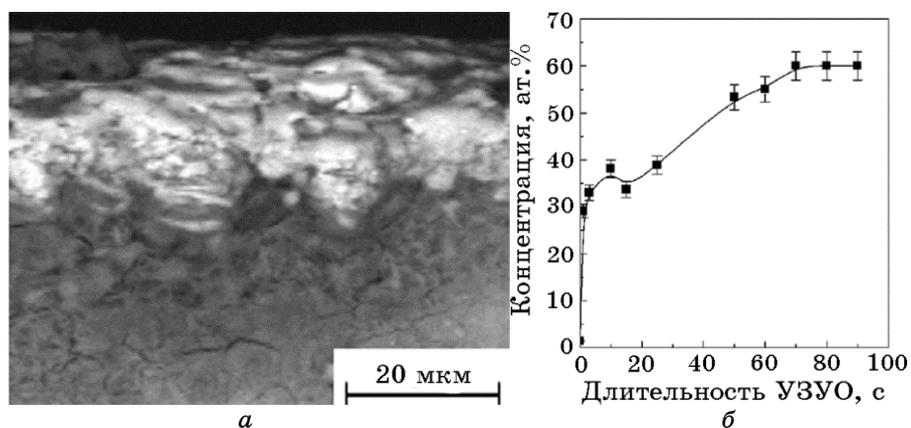


Рис. 5. Микроструктура (*а*) и изменение концентрации кислорода (*б*) в поверхностном слое сплава Д16 в зависимости от длительности УЗУО на воздухе [26].

Авторы работы [26] считают, что одной из причин упрочнения поверхности сплава Д16 является процесс механохимического окисления под действием интенсивной пластической деформации на воздухе. Эффективность экзотермической реакции окисления определяется продолжительностью УЗУО. Особой характеристикой синтезированного оксидного слоя после УЗУО является практически однородное по его толщине высокое содержание атомов кислорода. Наиболее вероятно, что кинетика роста оксидного слоя должна иметь равномерно-послойный характер, не связанный с термодиффузионными процессами. Модель формирования прочного оксидного покрытия при УЗУО авторы [26] представляют следующей: основными каналами атермической диссипации механической энергии при УЗУО являются генерация высокой плотности точечных (вакансий и их скоплений) и линейных (дислокаций) дефектов, а также структурно-фазовые превращения. Как известно, механическая активация обусловлена активными центрами, сосредоточенными в местах скопления структурных дефектов. В процессе УЗУО дислокации, во-первых, являются каналами миграции атомов металла к поверхности и, во-вторых, в их ядрах — повышенная концентрация валентных (свободных) электронов. Таким образом, генерация химически активных структурных дефектов под действием УЗУО является главной движущей силой интенсивного механоактивированного окисления металлической поверхности.

ВЫВОДЫ

Показано, что механохимические реакции, протекающие на поверхности металлических материалов при интенсивных механических воздействиях в зависимости от среды и условий химической активации, приводят к синтезу новых соединений, появление которых совершенно невозможно в реакциях, вызванных температурным фактором. Установленные эффекты механохимического окисления поверхностных слоёв металлических материалов в процессе интенсивной пластической деформации, в частности ультразвуковой ударной обработки на воздухе открывают новые возможности получения прочных оксидных слоёв. Движущей силой интенсивного механоактивированного окисления металлической поверхности выступает непрерывная генерация активных структурных дефектов при воздействии ультразвуковой ударной деформации.

Работа выполнена авторами в рамках проекта Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» № 1.1.1.7-03/10-Д.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Зырянов, *Успехи химии*, **77**, вып. 2: 107 (2008).
2. В. В. Болдырев, *Успехи химии*, **75**, вып. 3: 203 (2006).
3. V. V. Boldyrev and K. Tkasova, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **8**, No. 3/4: 121 (2000).
4. П. Ю. Бутягин, *Успехи химии*, **63**, вып. 12: 1031 (1994).
5. Е. Г. Аввакумов, *Механические методы активации химических процессов* (Новосибирск: Наука: 1986).
6. В. В. Болдырев, *Механохимический синтез в неорганической химии* (Новосибирск: Наука: 1991).
7. В. В. Молчанов, Р. А. Буянов, *Успехи химии*, **69**, вып. 5: 476 (2000).
8. Г. Хайнике, *Трибохимия* (Москва: Мир: 1987).
9. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, and D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, **41**: 413 (2012).
10. Н. В. Перцев, Е. Д. Щукин, *Физика и химия обработки материалов*, № 2: 35 (1970).
11. P. Kar, K. Wang, and H. Liang, *Electrochimica Acta*, **53**, No. 16: 5084 (2008).
12. В. В. Болдырев, *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ* (Новосибирск: Наука: 1983).
13. П. Ю. Бутягин, *Успехи химии*, **53**, вып. 11: 1769 (1984).
14. В. Г. Кулебакин, П. Ю. Бутягин, *Применение механохимии в гидрометаллургических процессах* (Новосибирск: Наука: 1988).
15. А. А. Ильин, В. Ю. Курочкин, Н. Н. Смирнов, А. П. Ильин, Н. Е. Гордина, *Материалы всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция»* (2006), с. 43.
16. Li-Li Wang and Ji-Sen Jiang, *Physica B*, **390**: 23 (2007).
17. В. В. Зырянов, Д. Н. Гаркунов, *Триботехника* (Москва: Машиностроение: 1985).
18. Б. И. Костецкий, Л. И. Бершадский, *Механохимические процессы при граничном трении* (Москва: Наука: 1972).
19. Б. И. Костецкий, И. Г. Носовский, А. К. Караулов, Л. И. Бершадский, *Поверхностная прочность материалов при трении* (Киев: Техника: 1976).
20. Б. И. Костецкий, *Фундаментальные закономерности трения и износа* (Киев: РДЭНТП: 1981).
21. V. V. Zyryanov, *Science of Sintering*, **37**: 77 (2005).
22. А. А. Ильин, В. Ю. Курочкин, А. П. Ильин, Н. Н. Смирнов, Ю. В. Флегонтова, *Химия и химическая технология*, **51**, № 3: 33 (2008).
23. V. V. Gorsky, A. N. Gripachevsky, V. V. Nemoshkalenko, A. N. Timoshevsky, O. N. Rasumov, and A. V. Vereshchak, *Nanostructured Materials*, **5**, No. 6: 965 (1995).
24. A. N. Timoshevsky, V. V. Gorsky, A. N. Gripachevsky, V. V. Nemoshkalenko, O. N. Rasumov, and A. V. Vereshchak, *Nanostructured Materials*, **5**, No. 6: 976 (1995).

25. М. А. Васильев, В. А. Тиньков, С. М. Волошко, В. С. Филатова, Л. Ф. Яценко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 5: 687 (2012).
26. А. П. Бурмак, С. И. Сидоренко, М. О. Васильев, С. М. Волошко, *Науковi вісти НТУУ «КПІ»*, № 1: 57 (2013).
27. А. С. Бай, Д. И. Лайнер, Е. Н. Слесарева, М. И. Цыпин. *Окисление титана и его сплавов* (Москва: Металлургия: 1970).
28. М. А. Васильев, В. И. Беда, П. А. Гурин, *Физиологический отклик на состояние поверхности металлических дентальных имплантатов* (Львов: ГалДент: 2010).
29. О. Кубашевский, Б. Гопкинс, *Окисление металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1965).
30. Э. М. Лазарев, З. И. Корнилова, Н. М. Федорчук, *Окисление титановых сплавов* (Москва: Наука: 1985).
31. N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, **12**: 163 (1949).
32. C. Wagner, *Corrosion Science*, **13**: 23 (1973).
33. М. Робертс, Чю Макки, *Химия поверхности раздела металл-газ* (Москва: Мир: 1981).
34. J. Eckell, *Elektrochem.* **39**: 433 (1933).
35. В. К. Яцимирский, Н. И. Гиренкова, А. Ф. Хриенко, *Журнал технической химии*, **XLIX**, № 1: 100 (1975).
36. J. de la Figuera, C. B. Carter, N. C. Bartelt, and R. Q. Hwang, *Surface Science*, **531**: 29 (2003).
37. А. Н. Латышев, М. И. Молоцкий, К. Б. Чибисов, *ДАН СССР*, **224**, № 4: 880 (1975).
38. Дж. Томас, У. Томас, *Гетерогенный катализ* (Москва: Мир: 1969).
39. Э. М. Гутман, *Механохимия металлов и защита от коррозии* (Москва: Металлургия: 1975).
40. М. И. Молоцкий, В. Б. Малюгин, И. С. Суровцев, *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 4: 12 (1983).
41. М. И. Молоцкий, *Кинетика и катализ*, **20**, № 6: 1451 (1979).
42. М. И. Молоцкий, В. С. Ростовцев, *Физ. тверд. тела*, **24**, № 9: 2564 (1982).
43. В. Д. Нацик, Л. Г. Потемина, *ЖЭТФ*, **79**, вып. 6, № 12: 2398 (1980).
44. R. S. Mulliken, *Nature*, **122**: 505 (1928).
45. C. Schweitzer and R. Schmidt, *Chemical Reviews*, **103**, No. 5: 1685 (2003).
46. A. A. Krasnovsky, Jr., *Membr. Cell Biology*, **12**, No. 5: 665 (1998).
47. A. M. Tokmachev and A. L. Tchougreff, *J. Solid State Chem.*, **176**: 633 (2003).
48. M. Boronat and A. Corma, *Catalysis Today*, **169**: 52 (2011).
49. К. Б. Абрамова, А. И. Русаков, А. А. Семенов, И. П. Щербаков, *Физ. тверд. тела*, **40**, № 6: 957 (1998).
50. К. Б. Абрамова, А. А. Семенов, *ЖТФ*, **71**, № 11: 48 (2001).
51. К. Б. Абрамова, В. И. Веттегрень, И. П. Щербаков, С. Ш. Рахимов, В. Н. Светлов, *ЖТФ*, **69**, вып. 12: 102 (1999).
52. М. И. Молоцкий, *Физ. тверд. тела*, **20**, № 6: 1651 (1978).
53. А. Ф. Банишев, В. Я. Панченко, А. В. Шишков, *ЖТФ*, **73**, вып. 5: 90 (2003).
54. И. В. Крылова, *Успехи химии*, **LV**, вып. 12: 2138 (1976).
55. V. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vibration*, **308**: 855 (2007).

REFERENCES

1. V. V. Zyryanov, *Uspekhi Khimii*, **77**, Iss. 2: 107 (2008) (in Russian).
2. V. V. Boldyrev, *Uspekhi Khimii*, **75**, Iss. 3: 203 (2006) (in Russian).
3. V. V. Boldyrev and K. Tkáčová, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **8**, Nos. 3/4: 121 (2000).
4. P. Yu. Butyagin, *Uspekhi Khimii*, **63**, Iss. 12: 1031 (1994) (in Russian).
5. E. G. Avvakumov, *Mekhanicheskie Metody Aktivatsii Khimicheskikh Protessov* [Mechanical Methods of Activation of Chemical Processes] (Novosibirsk: Nauka: 1986) (in Russian).
6. V. V. Boldyrev, *Mekhanokhimicheskii Sintez v Neorganicheskoy Khimii* [Mechanochemical Synthesis in Inorganic Chemistry] (Novosibirsk: Nauka: 1991) (in Russian).
7. V. V. Molchanov and R. A. Buyanov, *Uspekhi Khimii*, **69**, Iss. 5: 476 (2000) (in Russian).
8. G. Heinicke, *Tribokhimiya* [Tribochemistry] (Moscow: Mir: 1987) (Russian translation).
9. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, and D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, **41**: 413 (2012).
10. N. V. Pertsev and E. D. Shchukin, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov* [Physics and Chemistry of Material Treatments], No. 2: 35 (1970) (in Russian).
11. P. Kar, K. Wang, and H. Liang, *Electrochimica Acta*, **53**, No. 16: 5084 (2008).
12. V. V. Boldyrev, *Eksperimentalnyye Metody v Mekhanokhimii Tvyordykh Neorganicheskikh Veshchestv* [Experimental Methods in Mechanochemistry of Inorganic Solids] (Novosibirsk: Nauka: 1983) (in Russian).
13. P. Yu. Butyagin, *Uspekhi Khimii*, **53**, Iss. 11: 1769 (1984) (in Russian).
14. V. G. Kulebakin and P. Yu. Butyagin, *Primenenie Mekhanokhimii v Gidrometallurgicheskikh Protsessakh* [Mechanochemistry Application in Hydrometallurgical Processes] (Novosibirsk: Nauka: 1988) (in Russian).
15. A. A. Il'in, V. Yu. Kurochkin, N. N. Smirnov, A. P. Il'in, and N. E. Gordina, *Materialy Vserossijskogo Seminara 'Termodinamika Poverkhnostnykh Yavleniy i Adsorbtsiya'* (2006), p. 43 (in Russian).
16. Li-Li Wang and Ji-Sen Jiang, *Physica B*, **390**: 23 (2007).
17. V. V. Zyryanov and D. N. Garkunov, *Tribotekhnika* [Tribological Engineering] (Moscow: Mashinostroenie: 1985) (in Russian).
18. B. I. Kosteckij and L. I. Bershadskij, *Mekhanokhimicheskiye Protessy pri Granichnom Trenii* [Mechanochemical Processes at Boundary Friction] (Moscow: Nauka: 1972) (in Russian).
19. B. I. Kostetskij, I. G. Nosovskij, A. K. Karaulov, and L. I. Bershadskij, *Poverkhnostnaya Prochnost' Materialov pri Trenii* [Surface Strength of Materials at Friction] (Kiev: Tekhnika: 1976) (in Russian).
20. B. I. Kosteckij, *Fundamental'nyye Zakonomernosti Treniya i Iznosa* [Fundamental Regularities of Friction and Wear] (Kiev: RDENTP: 1981) (in Russian).
21. V. V. Zyryanov, *Science of Sintering*, **37**: 77 (2005).

22. A. A. Il'in, V. Yu. Kurochkin, A. P. Il'in, N. N. Smirnov, and Yu. V. Flegontova, *Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, **51**, No. 3: 33 (2008) (in Russian).
23. V. V. Gorsky, A. N. Gripachevsky, V. V. Nemoshkalenko, A. N. Timoshevsky, O. N. Rasumov, and A. V. Vereshchak, *Nanostructured Materials*, **5**, No. 6: 965 (1995).
24. A. N. Timoshevsky, V. V. Gorsky, A. N. Gripachevsky, V. V. Nemoshkalenko, O. N. Rasumov, and A. V. Vereshchak, *Nanostructured Materials*, **5**, No. 6: 976 (1995).
25. M. A. Vasylyev, V. A. Tin'kov, S. M. Voloshko, V. S. Filatova, and L. F. Yatsenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 5: 687 (2012) (in Russian).
26. A. P. Burmak, S. I. Sidorenko, M. O. Vasylyev, and S. M. Voloshko, *Naukovi Visti NTUU 'KPI'*, No. 1: 57 (2013) (in Ukrainian).
27. A. S. Baj, D. I. Lajner, E. N. Slesareva, and M. I. Tsypin, *Okislenie Titana i Yego Splavov* [Oxidation of Titanium and Its Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1970) (in Russian).
28. M. A. Vasylyev, V. I. Beda, and P. A. Gurin, *Fiziologicheskii Otklik na Sostoyanie Poverkhnosti Metallicheskikh Dental'nykh Implantatov* [Physiological Response to the State of the Surface of Metal Dental Implants] (Lviv: GalDent: 2010) (in Russian).
29. O. Kubashevskij and B. Gopkins, *Okisleniye Metallov i Splavov* [Oxidation of Metals and Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1965) (in Russian).
30. E. M. Lazarev, Z. I. Kornilova, and N. M. Fedorchuk, *Okisleniye Titanovykh Splavov* [Oxidation of Titanium Alloys] (Moscow: Nauka: 1985) (in Russian).
31. N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, **12**: 163 (1949).
32. C. Wagner, *Corrosion Science*, **13**: 23 (1973).
33. M. W. Roberts and C. S. McKee, *Khimiya Poverkhnosti Razdela Metall-Gaz* [Chemistry of the Metal-Gas Interface] (Moscow: Mir: 1981) (Russian translation).
34. J. Eckell, *Elektrochem*, **39**: 433 (1933).
35. V. K. Yatsimirskij, N. I. Girenkova, and A. F. Khrienko, *Zhurnal Tekhnicheskoy Khimii*, **XLIX**, No. 1: 100 (1975) (in Russian).
36. J. de la Figuera, C. B. Carter, N. C. Bartelt, and R. Q. Hwang, *Surface Science*, **531**: 29 (2003).
37. A. N. Latyshev, M. I. Molotskij, and K. B. Chibisov, *Doklady AN SSSR*, **224**, No. 4: 880 (1975) (in Russian).
38. J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Geterogennyy Kataliz* [Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis] (Moscow: Mir: 1969) (Russian translation).
39. E. M. Gutman, *Mehanokhimiya Metallov i Zashchita ot Korrozii* [Mechanochemistry of Metals and Corrosion Protection] (Moscow: Metallurgiya: 1975) (in Russian).
40. M. I. Molotskij, V. B. Malyugin, and I. S. Surovtsev, *Poverkhnost'. Fizika, Khimiya, Mekhanika*, No. 4: 12 (1983) (in Russian).
41. M. I. Molotskij, *Kinetika i Kataliz*, **20**, No. 6: 1451 (1979) (in Russian).
42. M. I. Molotskij and B. C. Rostovtsev, *Fizika Tverdogo Tela*, **24**, No. 9: 2564 (1982) (in Russian).
43. V. D. Natsik and L. G. Potemina, *ZhETF*, **79**, No. 6(12): 2398 (1980) (in

- Russian).
44. R. S. Mulliken, *Nature*, **122**: 505 (1928).
 45. C. Schweitzer and R. Schmidt, *Chemical Reviews*, **103**, No. 5: 1685 (2003).
 46. A. A. Krasnovsky, Jr., *Membr. Cell Biology*, **12**, No. 5: 665 (1998).
 47. A. M. Tokmachev and A. L. Tchougreeff, *J. Solid State Chem.*, **176**: 633 (2003).
 48. M. Boronat and A. Corma, *Catalysis Today*, **169**: 52 (2011).
 49. K. B. Abramova, A. I. Rusakov, A. A. Semenov, and I. P. Shcherbakov, *Fizika Tverdogo Tela*, **40**, No. 6: 957 (1998) (in Russian).
 50. K. B. Abramova and A. A. Semenov, *ZhTF*, **71**, No. 11: 48 (2001) (in Russian).
 51. K. B. Abramova, V. I. Vettegren', I. P. Shcherbakov, S. Sh. Rahimov, and V. N. Svetlov, *ZhTF*, **69**, Iss. 12: 102 (1999) (in Russian).
 52. M. I. Molotskij, *Fizika Tverdogo Tela*, **20**, No. 6: 1651 (1978) (in Russian).
 53. A. F. Banishev, V. Ya. Panchenko, and A. V. Shishkov, *ZhTF*, **73**, Iss. 5: 90 (2003).
 54. I. V. Krylova, *Uspekhi Khimii*, **LV**, Iss. 12: 2138 (1976) (in Russian).
 55. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vibration*, **308**: 855 (2007).