

05;12

Влияние гранулометрических свойств порошка металлического скандия на его электропроводность

© М.В. Царев, В.В. Мокрушин

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
607188 Саров, Нижегородская область, Россия
e-mail: tsarev@dep19.vniief.ru

(Поступило в Редакцию 8 февраля 2006 г. В окончательной редакции 29 июня 2006 г.)

Исследовано влияние гранулометрических свойств порошкового металла на характер зависимости его электропроводности от плотности на примере металлического скандия. Установлено, что уменьшение размера частиц приводит к возрастанию сжимающего усилия, необходимого для разрушения оксидных пленок в местах контакта частиц и перевода порошка в электропроводное состояние. Показана взаимосвязь величины этого усилия с содержанием оксида скандия, образующего оксидную пленку на поверхности частиц металла. Расширение диапазона размеров частиц порошка приводит к значительному уменьшению критического индекса электропроводности, что связано с увеличением плотности перколяционного электропроводящего кластера, образованного контактирующими между собой металлическими основами частиц.

PACS: 81.05.Rm

Введение

Изучение закономерностей протекания электрического тока через порошковые материалы является важной задачей, имеющей большое практическое значение для различных областей науки и техники [1–3]. Известно, что проводимость порошковой системы определяется природой материала, а также размером, структурой и состоянием поверхности межчастичных контактов [2–4]. Вследствие этого любое изменение свойств поверхности частиц порошка будет влиять на его электропроводность или удельное сопротивление. Данное обстоятельство определяет возможность применения резистометрических методов для исследования различных свойств порошков, а также процессов, связанных с изменением состояния поверхности их частиц. Эти методы нашли применение в порошковой металлургии для оценки распределения плотности в прессовках металлических порошков [5] и осуществления контроля качества их спекания [1,6]. Они позволяют исследовать физико-химические превращения в пористых средах [7], оценивать химическую однородность гетерогенных систем [8,9], а также изучать структуру и свойства композитивов, используемых в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [10–12].

В основе применения резистометрических методов для исследования порошковых материалов лежит анализ экспериментальных зависимостей их удельного сопротивления от плотности [13], позволяющий судить о физико-химических и технологических свойствах исследуемых систем и происходящих в них изменениях [7,14]. Критический характер этих зависимостей позволяет также использовать для их описания методы теории перколяции [15,16].

Как было показано в ряде работ [12,17,18], форма и размер частиц проводящей фазы наряду с состоя-

нием их поверхности могут в значительной степени оказывать влияние на свойства перколяционных систем проводник–диэлектрик. Применительно к порошковым материалам можно также предположить, что их гранулометрические свойства должны существенно влиять как на величину плотности, соответствующей переходу порошка в электропроводное состояние [13,15], так и на характер изменения площади проводящих контактов при его уплотнении. В теории перколяции [19,20] достаточно подробно рассмотрены вопросы электрической проводимости тех систем, которые предполагают наличие надежного электрического контакта в проводящей фазе. В то же время поверхность частиц большинства порошковых материалов покрыта оксидными или адсорбционными пленками, оказывающими сильное влияние на их электропроводящие свойства [13,21,22]. В связи с этим большое научное и практическое значение имеют также исследования, направленные на изучение закономерностей протекания электрического тока в порошковых системах, контактная поверхность которых экранирована фазой, значительно отличающейся по электропроводности от материала частиц исследуемого порошка.

В соответствии с этим целью настоящей работы являлось исследование влияния гранулометрических свойств порошкового металла, содержащего на поверхности частиц оксидную пленку, на характер зависимости его электропроводности от плотности на примере металлического скандия.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследований был выбран порошок скандия марки СкМ-1-7 (поставляемый группой промышленных компаний „Конверсия“, Екатеринбург), имеющий достаточно широкий диапазон размеров частиц от ~ 20 до 800 μm . Согласно работе [23], в обычных

условиях компактный скандий покрыт оксидной пленкой толщиной в несколько десятков нанометров, которая предохраняет его от дальнейшего окисления, вследствие чего хранение и исследование порошка проводились на воздухе.

Содержание активного металла в порошке определялось газовольметрическим методом по количеству водорода, выделившемуся при растворении его навески в кислоте. Количество основного вещества определялось комплексонометрическим титрованием полученного раствора. Содержание оксида скандия рассчитывалось на основе этих данных из предположения, что весь кислород содержится в порошке в виде оксида Sc_2O_3 . Согласно [24], это единственный оксид, образуемый данным металлом.

По данным химического анализа основными нематаллическими примесями в порошке кроме кислорода являются водород, углерод и азот, суммарное содержание которых не превышает $\sim 0.17 \text{ mass\%}$. Спектральный анализ показал, что основной металлической примесью является иттрий ($\sim 300 \text{ ppm}$), остальные металлы содержатся в менее значительных количествах.

Рассев порошка на отдельные фракции проводился на ситовом анализаторе А20 с виброприводом ВП-Т/220 производства ООО „Вибротехник“, Санкт-Петербург. Средний линейный размер частиц каждой фракции определялся на микроскопическом компьютерном анализаторе „Микан“. Насыпная плотность и плотность утряски полученных порошков определялись по известным методикам [25].

Электрическое сопротивление порошков измерялось по двухэлектродной схеме с помощью специально разработанного устройства, аналогичного описанному в [26]. Устройство включало в себя матрицу из изоляционного материала, подвижный и неподвижный электроды из нержавеющей стали, индикаторный нутромер НИ-160 для измерения перемещения подвижного электрода, соединительные провода и измерительный прибор — универсальный цифровой мультиметр АВМ-4305 в режиме работы в качестве омметра. Измерения проводились путем пропускания через образец постоянного электрического тока 1 мА. Внутренний диаметр используемой изоляционной матрицы равнялся 5, длина пробы порошка до начала ее уплотнения — 10–12, после уплотнения — 7–9 мм. Засыпанный в матрицу порошок определенной массы сжимался на настольном прессе, при этом в процессе сжатия фиксировалось электрическое сопротивление и геометрические размеры образца, по которым определялось значение его плотности. С помощью данного устройства для каждой фракции скандия была получена зависимость электрического сопротивления от степени сжатия в интервале относительных плотностей $\sim 0.15–0.20 \text{ а.у.}$, начиная от критической плотности, соответствующей переходу порошка в электропроводное состояние. Согласно проведенным нами исследованиям, неоднородность прессованных образцов по плотности вдоль оси прессования в указанных условиях не превышает 2% и не оказывает существенного

влияния на измеряемые значения электрического сопротивления пробы. Измерения проводились не менее пяти раз для каждой фракции с последующим усреднением результатов. Разброс между полученными значениями удельного сопротивления отдельных проб одного и того же порошка не превышал $\sim 2.5\%$.

Результаты и обсуждение

Вопросу изменения проводимости порошковых материалов при их сжатии посвящено достаточно большое количество работ (см., например, [2–4,13,15]). Установлено, что значение электропроводности порошка прямо пропорционально величине относительного проводящего сечения его пробы, которое представляет собой долю площади поперечного сечения образца, проводящую электрический ток [13,15,22].

В работе [13] была теоретически обоснована и экспериментально доказана закономерность изменения обобщенной проводимости Λ порошковых материалов при их сжатии

$$\Lambda = K\Lambda_{\text{cr}}\alpha_{\text{con}} = K\Lambda_{\text{cr}}\theta^2 \left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_c}\right)^b = \Lambda_{\text{up}}\theta^2 \left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_c}\right)^b, \quad (1)$$

где K — коэффициент формы частиц; Λ_{cr} — обобщенная проводимость порошкового материала в кристаллическом (компактном) состоянии; α_{con} — относительное проводящее сечение; θ — относительная плотность; Θ — относительная пористость; Θ_c — критическая пористость, при которой $\Lambda \rightarrow 0$; b — критический индекс проводимости; $\Lambda_{\text{up}} = K\Lambda_{\text{cr}}$ — обобщенная проводимость беспористой пробы порошка [13].

Уравнение (1) описывает изменение обобщенной, в том числе электрической, проводимости γ порошкового материала, начиная от его критической плотности $\vartheta_c = 1 - \Theta_c$, которая зависит от природы и свойств конкретного порошка [13,15,22]. Минимально возможным значением критической плотности порошковой системы является ее насыпная плотность, что характерно для порошков с достаточно чистой поверхностью, между частицами которых образуется надежный электрический контакт [21]. В этом случае образование каркаса из твердой фазы при свободной насыпке порошка соответствует и образованию в нем проводящей системы или проводящего перколяционного кластера [15,19,20], охватывающего весь образец порошкового материала. Однако контактная поверхность частиц большинства порошковых материалов, особенно металлических, как правило, экранирована оксидными или адсорбционными пленками, препятствующими образованию надежного контакта в местах их соприкосновения [13,15,21,22]. По этой причине для большинства металлических порошков критическая плотность обычно выше насыпной, а зачастую выше и плотности утряски [13,22].

Как отмечено в [27], из-за малых площадей соприкосновения между частицами контактное давление уже

при свободной насыпке порошка достигает высоких значений, при которых поверхностный слой может подвергаться пластическим деформациям или разрушению. Вследствие этого при определенных давлениях оксидные пленки в металлических порошках разрушаются с образованием контактных зон между металлическими основами частиц. Это соответствует достижению порошком критической плотности [13,15,22], и его электрическая проводимость резко возрастает [13].

Поскольку характер изменения электропроводности при сжатии зависит от различных свойств исследуемой порошковой системы, то представляется удобным исследовать взаимосвязь ее гранулометрических и электропроводящих характеристик на примере фракций одного и того же порошка, имеющих одинаковое происхождение. С этой целью исследуемый порошок металлического скандия был рассеян на отдельные фракции в достаточных для исследования количествах. Микроскопический анализ показал, что частицы каждой фракции имеют небольшой разброс по значениям линейных размеров, вследствие чего в первом приближении полученные порошки могут рассматриваться как монодисперсные системы. Все фракции скандия содержат частицы округлой и стержневой формы [1], и отношение максимального и минимального размеров проекции отдельных частиц исследуемых порошков находится в пределах 1.3–4.6.

В ходе работы получены экспериментальные зависимости удельного сопротивления $\sigma = 1/\gamma$ отдельных фракций порошка скандия от степени их сжатия в некотором диапазоне плотностей, примерно одинаковом для каждой фракции. Графики указанных зависимостей представлены на рис. 1. Обработка полученных кривых проводилась с использованием линейной формы уравнения (1) [13,22], что позволило определить значения входящих в него параметров Θ_c , $\Lambda_{\text{уп}}$ и b для каждого порошка. Все экспериментальные кривые спрямляются

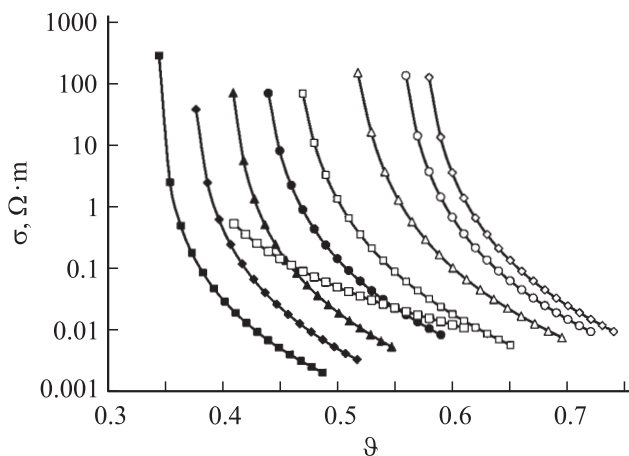


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления порошка скандия σ от относительной плотности θ для фракций со средним размером частиц: ■ — 660, ◆ — 460, ▲ — 365, ● — 293, □ — 207, △ — 140, ○ — 94, ◇ — 68 μm ; □ — исходный порошок.

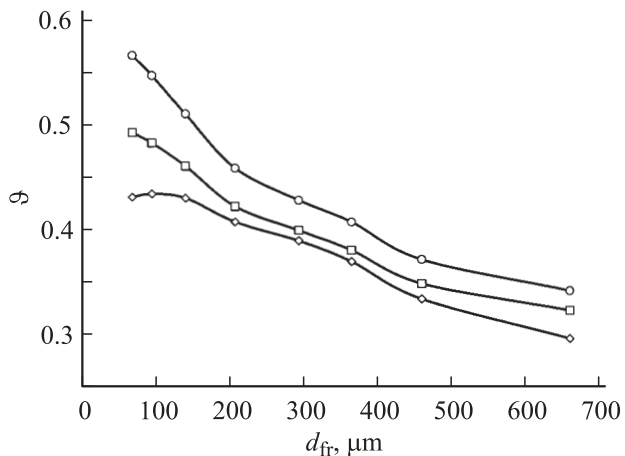


Рис. 2. Зависимость насыпной плотности θ_0 (◇), плотности утряски θ_1 (□) и критической плотности θ_c (○) порошка скандия от среднего размера частиц d_{fr} .

в координатах $(\Lambda/\theta^2)^{1/b} - \Theta/\Theta_c$ с коэффициентом корреляции не ниже 0.98.

На рис. 2 представлены зависимости относительной насыпной плотности θ_0 , плотности утряски θ_1 и критической плотности θ_c от среднего размера части каждой фракции d_{fr} . Как видно из рис. 2, уменьшение размера частиц в исследованном диапазоне приводит к соответствующему возрастанию этих величин.

Поскольку критическая плотность исследованных фракций скандия во всех случаях несколько больше плотности их утряски, то все порошки начинают проводить электрический ток при приложении к пробе некоторого уплотняющего усилия [3]. Величина этого усилия зависит в том числе от толщины и прочности оксидного покрытия на поверхности частиц [3,22]. Поскольку с уменьшением размеров частиц порошкового материала возрастает его удельная поверхность [25], то для металлического порошка это приводит к увеличению удельного содержания поверхностного оксида [28]. Этот факт также должен оказывать влияние на величину сжимающего усилия, необходимого для достижения порошком критической плотности.

Для проверки этого предположения была изучена взаимосвязь содержания оксида скандия в различных фракциях исследуемого порошка со значениями предлагаемого нами в данной работе, по аналогии с [15,19,20], безразмерного параметра τ_c — относительного порога перехода порошкового материала в электропроводное состояние, определяемого из экспериментальных данных:

$$\tau_c = \frac{\theta_c - \theta_1}{1 - \theta_1}. \quad (2)$$

Поскольку плотность пробы порошкового материала пропорциональна приложенному к ней давлению [3,27], то параметр τ_c характеризует относительную величину внешнего усилия, необходимую для достижения порошком критической плотности θ_c .

Как следует из (2), в зависимости от свойств конкретной порошковой системы значения τ_c могут быть как положительными, так и отрицательными. Анализ формулы (2) показывает, что чем ближе τ_c к нулевому значению, тем меньшее усилие необходимо приложить к пробе для перевода порошка в электропроводное состояние. Отрицательные значения свидетельствуют о том, что критическая плотность порошкового материала достигается в интервале плотностей от насыпной до плотности утряски, т.е. без приложения к пробе внешней нагрузки. Чем ближе значение τ_c к единице, тем труднее перевести порошок в электропроводное состояние. Гипотетическое значение параметра $\tau_c = 1$ указывает на то, что критическая плотность исследуемого порошка не достигается. В рамках модели матричных систем [2] это эквивалентно отсутствию металлических контактов между частицами в беспористой пробе. Такой металлический порошок во всем интервале плотностей обладает высоким значением удельного сопротивления, не характерным для металлов.

На рис. 3 показана взаимосвязь значений τ_c , определенных для исследованных фракций металлического скандия с содержанием в них оксида скандия $\omega_{ок}$, установленным по данным химического анализа. Видно, что между этими значениями наблюдается хорошая корреляция, в соответствии с которой уменьшение размеров частиц исследуемого порошка приводит к росту содержания в нем оксидной фазы и возрастанию относительной величины уплотняющего усилия, необходимого для достижения критической плотности.

Высказанные предположения подтверждаются также корреляцией представленных на рис. 3 параметров с экстраполяционными значениями удельного сопротивления соответствующих беспористых проб исследуемых порошковых фракций $\sigma_{ур}$ (рис. 4). Поскольку сопротивление порошков сильно зависит от степени экранирования их контактной поверхности оксидными или адсорбционными слоями, то величина $\sigma_{ур}$ также связана

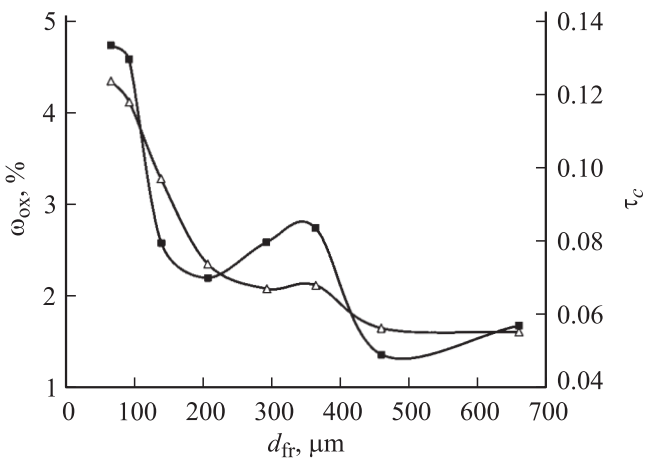


Рис. 3. Зависимость относительного порога перехода в электропроводное состояние τ_c (Δ) и массового содержания оксида скандия, определенного методом химического анализа $\omega_{ок}$ (\blacksquare), от среднего размера частиц скандия d_{fr} .

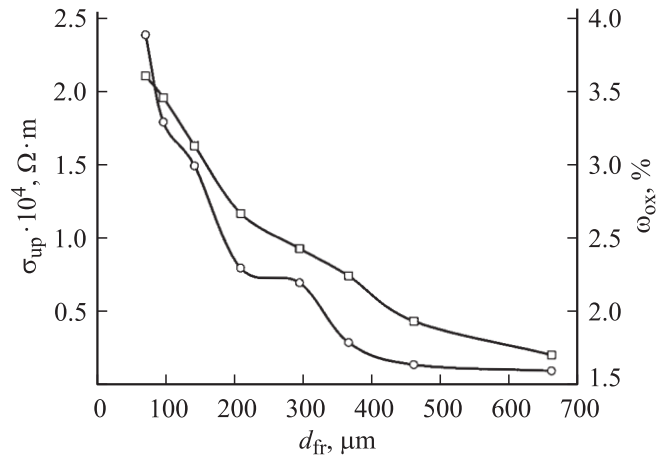


Рис. 4. Зависимости удельного сопротивления беспористых проб исследуемых порошков $\sigma_{ур}$ (\circ) и массового содержания оксида скандия, определенного по их электропроводности $\omega_{ок}$ (\square), от среднего размера частиц каждой фракции d_{fr} .

с содержанием оксида, который, в рамках модели [2,22], представляет собой матричную фазу. Как было показано в [26], резистометрический метод позволяет определять среднестатистическую толщину покрытия на поверхности частиц порошковых материалов непроводящей матричной фазой и определять ее содержание в пробе исследуемого материала. На рис. 4 приведены расчетные значения массового содержания оксида скандия в исследуемых порошках $\omega_{ок}$, полученные с использованием подхода, предложенного в [26]. Сопоставление этих значений, определенных разными методами, указывает на то, что характер проводимости порошкового металла, в зависимости от среднего размера его частиц, определяется прежде всего степенью их окисленности.

Анализ экспериментальных данных по исследованию проводящих свойств порошковых материалов свидетельствует о том, что критический индекс электропроводности b в формуле (1) различен для каждой конкретной порошковой системы [13,15]. Аналогичные выводы были сделаны и в работе [16], где представлены результаты определения критических индексов теплопроводности различных порошков. Применение методов теории перколяции и фрактальных представлений к описанию проводимости порошковых материалов позволило раскрыть физический смысл критического индекса b в формуле (1) и выявить факторы, определяющие его величину для каждого отдельного порошка [15]. В [15] было показано, что кроме природы материала порошка на b также влияют его гранулометрические свойства и состояние контактной поверхности частиц.

В данной работе получена зависимость критического индекса электропроводности от среднего размера частиц исследованных фракций порошка скандия, представленная на рис. 5. Эта зависимость имеет максимум при $d_{fr} \approx 200 \mu m$. Такое поведение зависимости b от d_{fr} может быть связано не только с размерами, но и с формой частиц, различающейся для разных фракций, а также

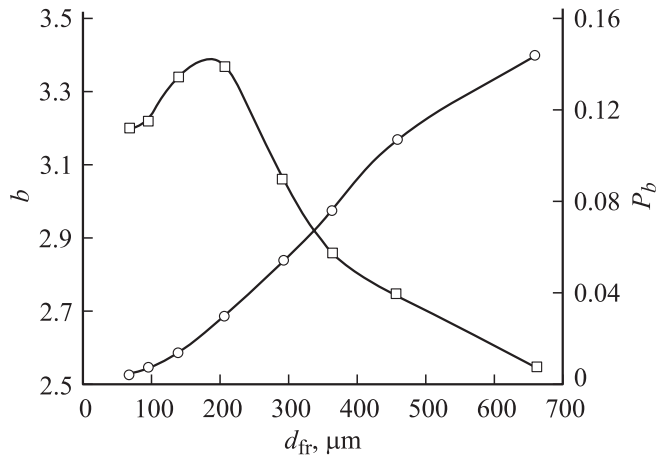


Рис. 5. Зависимость критического индекса электропроводности b (\square) и плотности скелета перколяционного кластера P_b при $\theta = 0.65$ а.е. (\circ) от среднего размера частиц скандия d_{fr} .

с возможным влиянием на величину b масштабного соотношения размеров частиц и проводящей системы в целом [19,20].

Как следует из [15,19,20,29], проводимость системы при заданной степени уплотнения определяется плотностью скелета перколяционного кластера P_b , зависящей, в свою очередь, от критического индекса проводимости системы b [15]:

$$P_b \sim \left| \frac{\theta - \theta_c}{1 - \theta_c} \right|^{\beta_b}, \quad (3)$$

где β_b — критический индекс плотности скелета перколяционного кластера, который в данном случае может быть принят равным b [15]. На рис. 5 приведены значения P_b при $\theta = 0.65$, иллюстрирующие возрастание плотности скелета проводящего кластера исследуемых фракций с увеличением размера их частиц при одинаковой степени уплотнения.

Как показано в [17,30], величина порога протекания в перколяционных системах проводник-диэлектрик зависит не только от размеров и формы частиц проводящего компонента, но и от функции распределения этих частиц по размерам. Очевидно, что данный фактор должен оказывать влияние как на значение критической плотности, так на критические индексы, определяющие изменение проводимости порошковых систем при их сжатии. Для исследования влияния функции распределения частиц по размерам на электропроводность металлического порошка из отдельных фракций скандия были приготовлены смеси с различным процентным содержанием смешиваемых компонентов. Перемешивание проводили в смесителе типа „пьяная бочка“ с относительно слабым механическим воздействием на порошки, что позволило избежать заметного истирания поверхности их частиц. Для достижения максимальной однородности получаемых порошков смешивались фракции скандия, имеющие наиболее близкие значения размеров частиц. Критерием однородности являлась величина среднеквадратичного

отклонения среднего линейного размера частиц смеси, определяемая путем статистической обработки данных микроскопического анализа [31]. Зависимость этого параметра от времени перемешивания имела вид кривой с насыщением, на основании которой определялось оптимальное время смешивания исходных фракций. Для всех изготовленных смесей разброс экспериментальных параметров, характеризующих электропроводящие и гранулометрические свойства отдельных проб одного и того же порошка, находился в пределах разброса, характерного для отдельных фракций скандия.

В ходе работы были изготовлены смеси из двух фракций металлического скандия со средними линейными размерами частиц 140 и 207 μm , которые были взяты в различных массовых соотношениях. Для полученных смесей были определены зависимости θ_0 , θ_1 и θ_c от массового содержания частиц более крупной фракции ω_{lrg} . Графики указанных зависимостей представлены на рис. 6. Увеличение содержания частиц крупной фракции приводит к уменьшению значений всех указанных параметров, которые, однако, укладываются в интервалы их значений для исходных фракций.

На рис. 6 также приведена зависимость величины относительного порога перехода в электропроводное состояние τ_c для полученных смесей от содержания в них более крупных частиц. Поскольку рост массового процента крупной фракции приводит и к некоторому снижению удельного содержания оксидной фазы в порошке (рис. 3), то соответствующее уменьшение значения данного параметра представляется вполне объяснимым и закономерным.

Интерес представляет также зависимость критического индекса электропроводности b полученных смесей от содержания частиц крупной фракции. График этой зависимости представлен на рис. 7. Видно, что критические индексы исходных фракций скандия близки между собой.

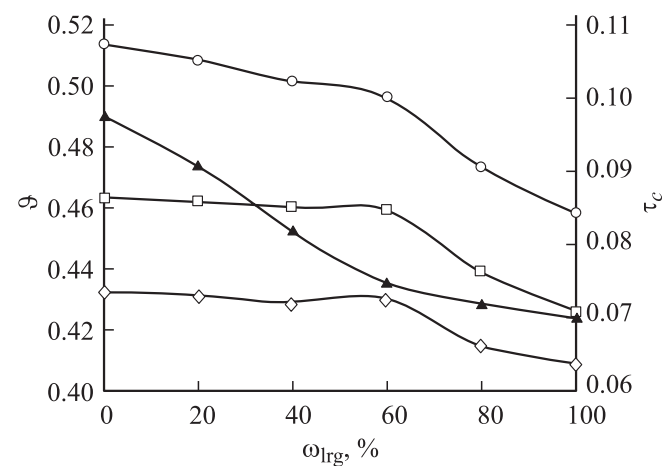


Рис. 6. Зависимость насыпной плотности θ_0 (\diamond), плотности утряски θ_1 (\square), критической плотности θ_c (\circ) и относительного порога перехода порошка в электропроводное состояние τ_c (\blacktriangle) смесей фракций скандия от процентного содержания крупной фракции ω_{lrg} .

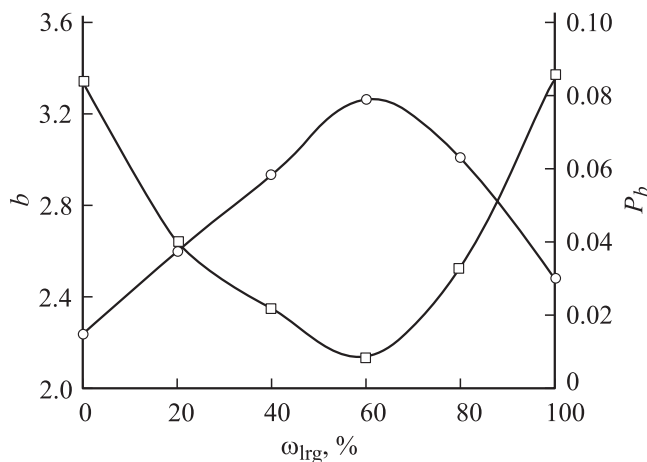


Рис. 7. Зависимость критического индекса электропроводности b (□) и плотности скелета перколяционного кластера P_b при $\theta = 0.65$ а.е. (○) смесей фракций скандия от процентного содержания крупной фракции ω_{lrg} .

Однако появление в этих порошках некоторого количества как более мелких, так и более крупных частиц приводит к сильному уменьшению значения b и росту плотности скелета проводящего кластера, определяющего проводимость полученных смесей (рис. 7) [15,29].

Как видно из рис. 7, появление в исходных квазимонодисперсных фракциях скандия частиц различного размера значительно изменяет их проводящую структуру. Введение в порошок более мелких частиц приводит к заполнению ими пор, образованных крупными частицами, что сопровождается ростом плотности скелета проводящего кластера. В свою очередь, появление более крупных частиц снижает объемную долю оксида в системе и увеличивает содержание проводящей фазы, что также приводит к росту P_b . В некотором роде аналогичные эффекты наблюдались и в работе [28], где исследовалось влияние фракционного состава компонентов исходной шихты на физико-химические свойства горячедеформированных порошковых материалов.

Снижение критического индекса электропроводности наблюдалось также для смеси фракций скандия со средними размерами частиц 95 и 140 μm , взятых в одинаковых массовых соотношениях. В этом случае значение $b = 2.43$, в то время как для исходных фракций — 3.22 и 3.42 соответственно. Смешивание трех и более фракций порошка скандия приводит к увеличению разброса между экспериментальными значениями как электрофизических, так и гранулометрических параметров отдельных проб получаемых смесей, что затрудняет однозначную интерпретацию результатов измерений. Тем не менее следует отметить, что тенденция к уменьшению критического индекса электропроводности при расширении границ минимального и максимального размеров частиц исследованной порошковой системы во всех случаях сохраняется.

Значение b , определенное для исходного нерассеянного порошка в состоянии поставки путем усреднения

результатов большого количества измерений отдельных проб, составило 1.9, что соответствует его минимальному значению, полученному для всех исследованных в данной работе порошков. Из этого следует, что характер изменения электропроводности полидисперсного металлического порошка при его уплотнении значительно отличается от характера изменения электропроводности аналогичной монодисперсной системы. Эти различия проявляются в уменьшении значения критического индекса электропроводности и обусловлены тем, что уплотнение полидисперсного порошка сопровождается образованием более плотного проводящего кластера за счет более эффективного заполнения объема системы проводящей фазой.

Выводы

1. Получены экспериментальные зависимости электропроводности отдельных фракций порошка металлического скандия марки СкМ-1-7 от степени их уплотнения; исследовано влияние гранулометрических свойств данных порошков на характер указанных зависимостей.

2. Выявлена взаимосвязь значений насыпной плотности, плотности утряски и критической плотности со средним размером частиц отдельных фракций металлического скандия, частицы которого покрыты оксидной пленкой, экранирующей их контактную поверхность.

3. Предложен параметр для количественной оценки относительного уплотняющего усилия, необходимого для достижения металлическим порошком электропроводного состояния. Предложенный параметр, названный относительным порогом перехода порошка в электропроводное состояние, связан с толщиной и прочностью оксидного покрытия на его частицах. Определение этого параметра по экспериментальным значениям критической плотности и плотности утряски исследуемого металлического порошка может быть использовано для экспресс-контроля степени окисленности поверхности его частиц без проведения химического анализа.

4. Установлено, что увеличение интервала размеров частиц порошка скандия приводит к значительному снижению критического индекса электропроводности рассматриваемой порошковой системы и увеличению плотности скелета проводящего кластера за счет более эффективного заполнения объема проводящей фазой.

Авторы выражают искреннюю благодарность В.Н. Скударнову, А.Ю. Постникову, Е.В. Забавину и И.А. Царевой за помощь в проведении экспериментов, а также М.П. Сознику, Е.Г. Орликовой, Н.М. Крениной, О.В. Вахниной, А.Е. Николаевой и А.В. Кинзибаевой за проведение химического анализа металлического скандия. Отдельная благодарность П.Г. Бережко за проявленный интерес к данной работе и ценные замечания, сделанные при обсуждении полученных результатов.

Список литературы

- [1] Пористые проницаемые материалы. Справочник / Под ред. С.В. Белова. М.: Металлургия, 1987. С. 77, 173.
- [2] *Оделевский В.И.* // ЖТФ. 1951. Т. 21. Вып. 6. С. 667–685.
- [3] *Бальшин М.Ю.* Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972. С. 93–97.
- [4] *Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. С. 76–89.
- [5] *Reinhold L., Leuenberger G., Makarov S. et al.* // J. Nondestruct. Eval. 2002. Vol. 21. N 1. P. 1–8.
- [6] *Simchi A., Danninger H., Weiss B.* // Powder Metallurgy. 2000. Vol. 43. N 3. P. 219–227.
- [7] *Мокрушин В.В.* // Тр. Всерос. конф. „Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов“. М.–Черноголовка: Из-во ИСМАН, 2002. С. 268–274.
- [8] *Kalyon D.M., Birinci E., Yazici R.* // Polymer Eng. and Sci. 2002. Vol. 42. N 7. P. 1609–1617.
- [9] *Грабой И.Э., Можжев А.П., Третьяков Ю.Д.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 4. С. 870–872.
- [10] *Фролов Ю.В., Пивкина А.Н.* // ФГВ. 1997. Т. 33. № 5. С. 3–19.
- [11] *Емельянов А.Н., Шкиро В.М., Рогачев А.С.* и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2002. № 2. С. 67–70.
- [12] *Довженко А.Ю., Бунин В.А.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 8. С. 123–125.
- [13] *Мокрушин В.В.* // ДАН. 1997. Т. 357. № 3. С. 332–334.
- [14] *Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Емельянов А.Н.* и др. // ФГВ. 2004. Т. 40. № 5. С. 74–80.
- [15] *Мокрушин В.В., Бережко П.Г.* // ДАН. 1999. Т. 368. № 4. С. 470–473.
- [16] *Коваленко Ю.А., Груздев В.А., Веслогузов Ю.А.* // ТВТ. 1995. Т. 33. № 3. С. 373–377.
- [17] *Ханикаев А.Б., Грановский А.Б., Клерк Ж.-П.* // ФГТ. 2002. Т. 44. Вып. 9. С. 1537–1539.
- [18] *Высоцкий В.В., Земцов А.В.* // Материаловедение. 2003. № 9. С. 29–36.
- [19] *Шкловский В.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. С. 166–174.
- [20] *Эфрос А.Л.* Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. С. 145–148.
- [21] *Соцков В.А.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 107–110.
- [22] *Мокрушин В.В.* Модель обобщенной проводимости гетерогенных систем. Препринт. Саров: ИПК РФЯЦ–ВНИИЭФ. 1996. № 59–96. С. 2–5.
- [23] *Комиссарова Л.Н.* // Химическая энциклопедия / Под ред. Н.С. Зефирова. М.: БРЭ, 1995. Т. 4. С. 359–360.
- [24] *Кюфстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. С. 283 (Kofstad P. Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. New York: Wiley-Interscience, 1972).
- [25] *Андреанов Е.И.* Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. С. 131–137.
- [26] *Мокрушин В.В., Бережко П.Г., Ярошенко В.В.* и др. А.с. № 1598600, 1990 // Б.И. 1999. № 23.
- [27] *Жданович Г.М.* Теория прессования металлических порошков. М.: Металлургия, 1969. С. 11–17.
- [28] *Дорофеев Ю.Г., Безбородов Е.Н., Сергеев С.Н.* // Цветные металлы. 2003. № 1. С. 81–85.
- [29] *Соколов И.М.* // УФН. 1986. Т. 150. Вып. 2. С. 233–237.
- [30] *Довженко А.Ю., Жирков П.В.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 10. С. 201–206.
- [31] *Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Арутюнов С.Ю.* Системный анализ процессов химической технологии. Процессы измельчения и смешения сыпучих материалов. М.: Наука, 1985. С. 234–238.