

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

В.В.Евстигнеев

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из наиболее перспективных направлений современного материаловедения [1]. Продукты, синтезируемые указанным методом характеризуются набором оптимальных эффективных свойств, которые достигаются наличием в структуре продукта фаз с взаимодополняющими комплексами физико – химических, механических и иных параметров. Основной задачей СВС традиционно является получение порошковых композиционных материалов (послойное горение, тепловой взрыв) для их использования в качестве различного рода защитных покрытий с использованием методов плазменного, электродугового или детонационного напыления. Однако, как следует из материалов VIII – го Международного Симпозиума по проблемам СВС (Италия, 21 – 24 июня 2005 г), перед исследователями в указанной области встают новые задачи, связанные с потребностью получения композиционных материалов, развитием методов получения продуктов синтеза не связанных с процессами горения (механохимия). Ниже приведен краткий обзор, составленный по материалам симпозиума.

В работе [2] рассматривается методика получения нанокристаллов TiC методом СВС с использованием технологий механоактивации. Смесь порошков титана, графита и карбида титана помещалась в шаровую мельницу в атмосферу инертного газа при соотношении компонентов 1:1:0,67 по мольным долям. После определенного времени размол, из полученных порошков под давлением формировались цилиндрические образцы, которые помещались в камеру, в атмосферу инертного газа при атмосферном давлении. Поджиг осуществлялся фольгой графита, через которую пропусклся постоянный ток. Температура поверхности образца фиксировалась инфракрасной камерой.

Рентгенофазный анализ показал, что при времени размол 2 часа и более, линия углерода исчезает, что связано с процессом аморфизации, при этом линии титана и карбида титана расширяются. Исследование продукта позволило сделать вывод, что он состоит из нанокристаллов титана, карбида титана и аморфного углерода (рис. 1)

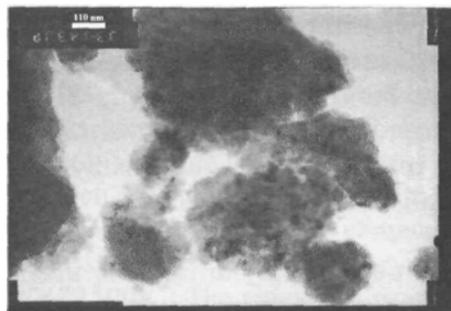


Рис.1 Микроструктура продукта синтеза в системе Ti + C + TiC для времени предварительного размол 2ч.

На следующем этапе продукты синтеза подвергались процессу механоактивации. Из проведенных экспериментов следует, что можно найти оптимальные параметры протекания процесса (температура горения, кинетика синтеза) для получения нанокристаллов TiC.

В исследовании [3] для получения низкпористых образцов с использованием нанопорошков в процессе СВС, изучались многокомпонентные системы Al – TiO₂, Ni – Al – Al₂O₃, Mo – Si – Al₂O₃. Синтез проводился под давлением прессования до 200 МПа, с возможностью предварительного разогрева систем до 1500 К в атмосфере инертного газа либо в вакууме.

При изучении системы Al – TiO₂ использовалось давление 100 МПа, с предварительным разогревом 860° С. В результате были получены образцы с плотностью 95 – 98 %. Типичная дифрактограмма продукта синтеза приведена на рис.2.

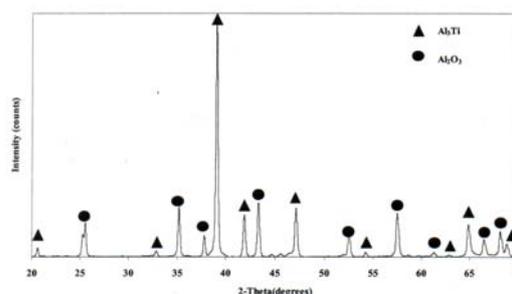


Рис.2. Дифрактограмма продукта синтеза при реализации реакции $13Al + 3TiO_2$.

Термодинамический анализ также подтверждает образование $TiAl_3$ и Al_2O_3 при указанной исходной стехиометрии компонентов.

На рис.3 представлена фотография микроструктуры продукта в данной системе.

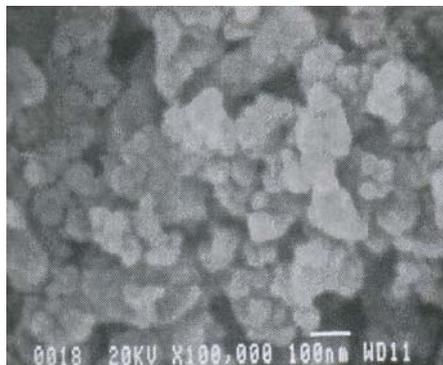


Рис.3. Фотография микроструктуры продукта синтеза в системе $13Al + 3TiO_2$

Анализ показывает, что полученный характерный размер зерна порядка 100 нм.

Предварительные эксперименты и термодинамические расчеты показали, что системы $Ni - Al - Al_2O_3$ и $Mo - Si - Al_2O_3$ являются более экзотермичными чем рассмотренная выше, что приводит к растворению Al_2O_3 , следовательно необходимо понизить экзотермический эффект во избежание плавления компонентов.

Приведенная экспериментальная методика получения композиционных материалов из нанопорошков под давлением прессования позволяет решить важную задачу синтеза материалов, которые являются практически полностью плотными, но в то же время сохраняют наноструктуру.

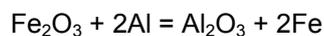
В работе [4] предлагается синтезировать наноразмерные композиты на основе процесса Печини получения нанопорошков, который заключается в смешении солевых гелей с водным раствором определенных оксидов или солей, смешанных например с альфа – гидроксикарбоксилиновой кислотой. Автор [4] показывает, что в растворах нитридов металлов и различных топлив, способных к химическому реагированию (группы amino, гидроксил, карбоксил) возможно формирование самораспространяющейся с высокой скоростью волны реакции, благодаря разложению нитридов. Для иницирования реакции, систему необходимо предварительно прогреть до температуры $150 - 200^\circ C$, далее происходит процесс распространения волны реакции по образцу, при этом за фронтом реакции формируется твердофазный продукт.

22

Синтезированный таким образом продукт обладает уникальными свойствами. Во – первых использование жидкого раствора обеспечивает смешение реагентов на молекулярном уровне, что обеспечивает однородную структуру сформированного композита. Во – вторых синтез происходит при высокой температуре ($\sim 800^\circ C$) за очень малый промежуток времени (~ 1 с), в результате получается кристаллический продукт высокой химической чистоты. В третьих благодаря быстропротекающей экзотермической реакции выделяющиеся газы препятствуют росту размеров частиц, обеспечивая формирование порошков наноразмеров. Указанным образом были синтезированы порошки $\alpha, \gamma - Fe_2O_3, Fe_3O_4$. Приведенный выше способ получения нанопорошков не требует высоких энергозатрат, характеризуется быстротой протекания процесса и химической чистотой синтезированного продукта.

В последнее время большой интерес исследователей вызывает получение магнитных гранулированных пленок, состоящих из ферромагнитных нанокластеров, внедренных в изолированную матрицу, благодаря высокому магнитосопротивлению, ярко выраженному эффекту Холла, особым магнито – оптическим свойствам. Гранулированные магнитные пленки состоят из нанокластеров Fe, Ni, Co и их сплавов с матрицей SiO_2 или Al_2O_3 . Традиционно гранулированные пленки получают измельчением металла и изолятора. Однако в этом случае нанокластеры распределены в матрице беспорядочно и их размер зависит от условий их получения.

В работе [5] рассматривается метод получения и свойства пленок на основе наногранул $Fe - Al_2O_3$, полученных с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Метод основывается на классической твердофазной реакции:



В тонких пленках СВС представляет собой волну горения на поверхности, которая инициируется при начальной температуре T_0 . Исходные образцы твердофазной реакции представляли собой два или несколько слоев. Многослойная структура Al/Fe_2O_3 была получена пропусканием постоянного тока через соответствующий слой толщиной 1мм, полученный плазменным напылением частиц оксида железа на массивную основу. Напыление производилось в атмосфере аргона при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ Па при температуре

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

320⁰ К. Скорость образования покрытия для алюминия была равна 0,3 нм/с, для Fe₂O₃ 0,2 нм/с. В итоге толщина пленки была равна 15 – 50 нм и 40 – 150 нм для Al и Fe₂O₃ соответственно. Твердофазная реакция в пленках протекала в режиме СВС при начальной температуре T₀ ~ 800 К, при этом фронт распространения наблюдался визуально.

На рис. 4 а представлена характерная дифрактограмма, снятая с образца до проведения синтеза (20 нм Al/40нм Fe₂O₃). Образец четырехслойный. При образовании слоев синтезируется небольшое количество фазы Fe₃O₄.

Из рис. 4 б следует, что алюминий в пленке продукта отсутствует. Это означает, что он либо находится в аморфной фазе, либо является прозрачным. Линии α – Fe₂O₃ и Fe₃O₄ исчезают и появляется Al₂O₃ в аморфной фазе и нанокристаллы железа с преимущественной ориентацией (110). В материале гранул наиболее важным фактором, определяющим его магнитные свойства, является распределение нанокластеров по размерам, характеризуемый величиной X_r. Для рассматриваемой реакции X_r = 0,365. Это значение меньше чем для большинства нанокластеров, которое обычно составляет 0,5 – 0,6. Это обеспечивает высокое электрическое сопротивление $\rho = 10^{-6} - 10^{-4}$ Ом, что характерно для металлических кластеров в непроводящей матрице.

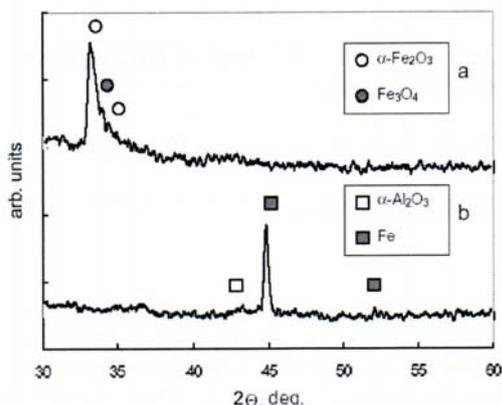


Рис.4. Характерные дифрактограммы снятые с многослойных пленок: а – до начала синтеза (20 нм Al/40нм Fe₂O₃), б – по окончании синтеза

Определение размеров гранул железа в направлении перпендикулярном плоскости (110), с использованием формулы Шеррера дает значение 28 нм.

Скорость волны СВС зависит от температуры слоя T_s, которая может быть больше начальной T₀, и в соответствии с законом Ар-

рениуса может определять функцию распределения наночастиц железа по размерам. Таким образом, изменяя T_s в слое, имеется возможность изменять микроструктуру, а следовательно и магнитные свойства пленок Fe – Al₂O₃.

В исследовании [6] используются термодинамические методы для описания процессов СВС с использованием нанопорошков. Проведен комплекс экспериментальных исследований по изучению связи между характеристиками тепловой волны и реакционными процессами на уровне индивидуальных частиц. В работе изучаются нестационарные тепловые поля, создаваемые коллективом наночастиц и изучаются эффекты, связанные с их малостью.

Известно, что термодинамические свойства малых частиц зависят от общего объема материала. При таких размерах поверхностные характеристики частиц играют основную роль. Точная зависимость химического потенциала от размеров частиц требует корректировки кинетического закона взаимодействия и термодинамических характеристик. Точка фазового перехода, связанного с плавлением, становится зависимой от размера частиц. Кроме того, меняется активационный барьер, и в соответствии с этим скорость реакции. Авторами показано, как все эти изменения влияют на динамику СВС – процесса.

Во многих случаях, фронт экзотермической реакции в смесях металлических порошков наноразмеров (А и В) реагент В плавится и обволакивает частицы компонента А. Исходя из этого важно рассмотреть взаимодействие частиц А, взвешенных в жидкой фазе компонента В. Возможно два механизма реакции, происходящей по схеме А + В → С.

1. Механизм растворения – осаждения частиц компонента А.

2. Механизм формирования продукта С в виде оболочки, окружающей частицы компонента А. В этом случае процесс контролируется диффузией реагента через слой продукта.

Изучена кинетика взаимодействия на уровне одиночных частиц для двух указанных случаев. Экспериментально исследовались свойства частиц при возрастании температуры в процессе распространения фронта. Исследовалось влияние различных параметров, таких как начальный размер зерна и конечная температура на развитие процесса. Последнее, очень важно для понимания характеристик микроструктуры конечного продукта.

Использование наноматериалов в производстве предполагает развитие новых методов их получения. Одним из наиболее эффективных методов получения наноматериалов связан с использованием нанопорошков. Известно, что размер частиц порошка твердофазного продукта (нитриды, карбиды, бориды и т. д), полученного с использованием технологий СВС, зависит от таких факторов как начальное состояние смеси, смешение реагентов в зоне горения, давления газа.

Авторами [7] предлагается метод химического диспергирования для выбора твердофазных нанопорошков из продукта, полученного с использованием технологий СВС.

Размельченные продукты СВС помещались в специальный раствор, очищенный от примесей. В результате агломераты, полученные в результате измельчения, распадались на отдельные одиночные частицы, с размерами соответствующим размерам кристаллов, формирующимся в волне горения на начальной стадии. Кроме того, обработка конечного продукта многокомпонентным раствором ведет к его дополнительному измельчению. Будучи растворенными в кислоте, щелочи или комбинированном растворе, частицы уменьшают свой объем, при этом не происходит изменения фазового состава.

В исследовании показано, что удельная поверхность частиц возрастает. Зависимость удельной поверхности диборида титана и металлического вольфрама от вида диспергирующего раствора приведена в таблице 1.

Таблица 1 - Зависимость удельной поверхности частиц порошка вольфрама и диборида титана от вида диспергирующего раствора после обработки

Порошок после обработки	Раствор для диспергирования	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г
Металлический вольфрам	HCl + H ₂ O (1:1)	8,8
	HCl + этанол (1:3)	16,6
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O (1:1)	9,8
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O (1:3)	17,2
Диборид титана	HCl + H ₂ O (1:1)	9,9
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O (1:5)	12,1
	NH ₄ Cl (30% водный раствор)	24,6

Проведенные исследования позволяют определить условия производства частиц диборида титана и металлического вольфрама при содержании более 90 % частиц размером менее 0,1 мкм, синтезированных методом

СВС, для их использования в процессах химического диспергирования.

В работе [8] изучалось горение и структурообразование в слоях Ti – Al и Ti – 3Al для создания нанофольг. Пленки толщины порядка нанометра были получены с использованием технологий плазменного напыления. Толщина чередующихся слоев варьировалась от 5 до 100 нм, при общем количестве всех слоев 50 – 2000, толщина пленки составляла 10 – 20 микрон. Далее пленки отделялись от основы и между компонентами проводился высокотемпературный синтез. Как правило, реакция проходила в режиме самораспространения, при этом распространение волны происходило вдоль фольги. Развитие процесса фазообразования изучалось методом синхротронного излучения. Временное разрешение можно было изменять от нескольких секунд до одной миллисекунды.

Различные режимы распространения изучались с использованием скоростной видеокамеры, при этом изменялась начальная температура образцов. Исследовалась зависимость скорости горения от толщины и количества слоев.

В исследовании [9] изучалось одновременное комбинированное воздействие методов механоактивации, активации электрическим полем и механического давления для получения плотных интерметаллидных наноструктур, таких как FeAl, MoSi₂, и NbAl₃.

Управление таким процессом имеет большое значение для производства наноматериалов. Для исследования механизмов формирования продуктов в процессе механоактивации, применялись методы дифракционного анализа высокого временного разрешения и методы синхротронного излучения в комплексе с термографом для одновременного изучения процессов структурообразования и изменения температуры.

Из проведенных исследований следует, что примененное оборудование с одной стороны дает возможность понять механизм процесса механоактивации, с другой стороны дает возможность управления параметрами реакции (при механоактивации и при горении) для получения материалов различной микроstructures. Например, в случае образования FeAl было выяснено, что направление реакции меняется с изменением скорости нагрева. Именно, при низкой скорости нагрева имеет место в основном реакция твердое – твердое, при высокой скорости нагрева преобладает реакция твердое – жидкое.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Синтез методом механоактивации был открыт сравнительно недавно (в конце 90 – х годов прошлого столетия) и к настоящему времени является быстро развивающимся направлением технологий синтеза неорганических композиционных материалов. В связи с этим на симпозиум было представлено большое количество работ, связанных с изучением механизмов процесса механоактивации в различных системах.

Авторами [10] изучались особенности микроструктуры реагирующей смеси Ni + Al в процессе механоактивации и механизм распространения СВС – волны с применением методов количественной металлографии и высокоскоростной цифровой видеокамеры, соединенной с микроскопом. Было выяснено, что структура крупных частиц композитов сильно зависит от режима механоактивации. Низкоэнергетический процесс механоактивации приводит к внедрению недеформированных частиц никеля в алюминиевую матрицу, в то время как высокоэнергетический процесс приводит к формированию частиц композита с очень хорошим контактом между реагентами. В первом случае горение происходит в осциллирующем режиме, во втором наблюдался устойчивый гетерогенный механизм взаимодействия. Компьютерная обработка видеоклипов производилась при скорости записи 2000 кадров в секунду. Используя полученные данные можно сделать вывод, что лимитирующей стадией распространения волны СВС в механоактивированной смеси является разогрев частиц композита, при этом время реагирования частиц приблизительно в 10 раз меньше, чем время предварительного разогрева. Кроме того, изучалась морфология и микроструктура продукта.

В работе [11] произведен синтез в системе В – TiN, которая является представителем нового класса безгазового горения. В этом случае исходные реагенты и конечные продукты (BN и TiB₂) находятся в твердой фазе. Термодинамические расчеты показали, что горение в смеси 3В – TiN в атмосфере аргона приводит к формированию продукта BN и TiB₂. Расчеты адиабатических температур горения для указанной реакции дали результат 1630°С. Эта температура значительно ниже по сравнению с температурой плавления бора (2090°С) и температуры диссоциации нитрида титана (3180°С). Исходя из этого, можно сделать вывод, что взаимодействие в режиме самораспространения в этой системе невозможно по причине низкого теплового эффекта реакции и (или) наличия вы-

сокого диффузионного барьера. Для того чтобы осуществить массоперенос в указанной системе, необходимо использовать технологии механохимии и (или) термической активации. Особый акцент в работе был сделан на изучение зависимости основных параметров горения (температура и скорость фронта горения) от типа активации реакции, состава исходной смеси, давления инертного или реагирующего газа.

Эксперименты показали, что смесь 3В – TiN не горит в атмосфере аргона при изменении давления в интервале 0,1 – 5 МПа. Одним из способов инициирования взаимодействия указанных компонентов, является проведение параллельной реакции с высоким тепловым эффектом. Для выбора такой реакции необходимо выполнение двух условий: 1. Высокий экзотермический эффект. 2. Продукты реакции должны быть твердофазными. Исходя из этого, были выбраны реакции Ti + 2В и В + N₂.

Горение в системе n(Ti + 2В) – (3В + TiN) производилось в атмосфере азота или аргона. Результаты эксперимента приведены на рис.5.

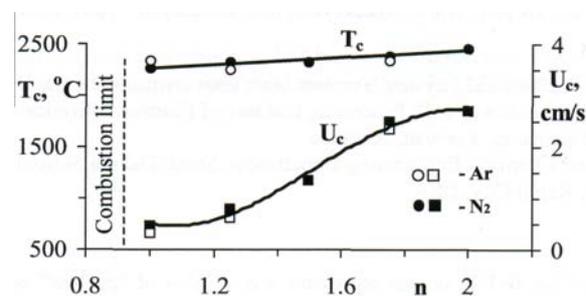


Рис.5. Температура горения (T_c) и скорость горения (U_c) в зависимости от числа n для системы n(Ti + 2В) – (3В + TiN)

Рост числа n до значения n = 2 приводит к росту температуры горения и скорости горения, что можно объяснить существенным тепловыделением от реакции Ti + 2В. Необходимо заметить, что нижний предел распространения пламени соответствует n = 0,9. Дифракционный и химический анализ показал, что при сгорании в атмосфере аргона содержание TiB₂ и BN в образце составляет свыше 15% по массе. При сгорании в атмосфере азота, кроме того, продукт содержит несгоревший TiN.

Для увеличения нижнего концентрационного предела горения (n) была использована механо – химическая активация. Эксперимент показал, что активация приводит к понижению предела горения (n = 0,4 для аргон-

на, $n = 0,015$ для азота) при обработке порошков в вибромельнице в течение 40 – 60 мин.

В исследовании показано, что параметры горения и фазовый состав конечного продукта существенным образом зависят от начальной плотности образца и давления азота. Кроме того, было выяснено, что двухфазный продукт TiB_2 и BN формируется в определенном интервале плотности исходного образца и давления азота. Вне этого интервала кроме указанных фаз формируется фаза TiN .

В определенных пределах параметров n и плотности исходного образца (низкие значения n и высокая плотность) имела место существенная деформация и разрушение сгоревших образцов.

Исследования безгазового горения в механически активированной смеси $Ni + Al$ проведены в [12]. Изучалось распространение волны горения в механоактивированных порошках. Механическая активация производилась в воздушной планетарной мельнице. Активированные частицы просеивались через сито, что позволило выделить фракцию в интервале 50 – 500 мкм. Далее, путем холодного прессования частиц порошка, формировался образец и производилось локальное инициирование процесса безгазового горения. Режимы горения, температурно – временные профили и скорость распространения волны изучались в зависимости от размеров частиц композита пористости образца, и сопоставлялись с соответствующими характеристиками для неактивированных порошковых смесей. Результаты исследований показали, что микрогетерогенный режим безгазового горения имеет место при низкой плотности образцов (~ 50 – 60 %) и переходит в квазигомогенный с ростом плотности, что можно объяснить более интенсивным процессом реакционной диффузии, благодаря хорошему контакту между частицами. Таким образом, механоактивированные частицы являются хорошим объектом для изучения закономерностей распространения волны безгазового горения.

В работе [13] подчеркивается, что несмотря на обилие экспериментальных работ по синтезу композиционных материалов методом механоактивации (МА), теоретическая база для прогнозирования неравновесных процессов фазообразования при МА порошков на сегодняшний день отсутствует. Это не дает возможности изучать влияние МА на физико – химические параметры и природу энергии активации при химическом взаимо-

действии в СВС – реакции. Авторами [13] изучалось влияние параметров МА на реакционную способность смеси $Mo - B$, удельную поверхность, скорость распространения тепла, энергию активации, температуру горения и скорость горения.

Реакционная поверхность и скорость горения значительно возрастали в случае предварительной МА обработки смеси $Mo - B$. Такой позитивный результат был достигнут благодаря следующему: размеры частиц (особенно Mo) уменьшаются; реакционная способность смеси возрастает благодаря микронапряжениям и скрытой энергии пластической деформации; возрастает концентрация адсорбированного кислорода; скорость разогрева возрастает более чем в три раза. Энергия активации процесса горения уменьшается до значения 24 ± 5 кДж/моль.

При анализе зависимости $U(T_0)$, при температуре около 600 К, был обнаружен неожиданный эффект, связанный со скачкообразным изменением энергии активации от $E \approx 191 \pm 6$ кДж/моль до $E \approx 780 \pm 90$ кДж/моль для активированной смеси. Это связано с изменением механизма горения при этой температуре.

Предварительная обработка смеси с использованием методов механоактивации улучшает плотность, твердость и структурную однородность синтезируемого продукта.

Инициирование реакции с использованием высокого давления, рассмотрено в [14]. Тонкие диски реагирующих порошков прессовались на наковальне Бриджмена. При достижении критического давления начиналась химическая реакция между компонентами, при этом реакция сопровождалась фотоэмиссией и звуковыми эффектами. Исследование состояло из трех основных частей.

I. Предвоспламенительная стадия. На начальном этапе прессования частицы сжимаются до определенной толщины, далее деформации частиц не наблюдается. Критическое давление соответствует ситуации, когда энергия внешней нагрузки переходит в потенциальную энергию частиц, при этом начинается разрушение решетки.

II. Стадия воспламенения. Разрушение решетки имеет лавинообразный характер. Потенциальная энергия быстро переходит в кинетическую и большая площадь контактной поверхности (как правило, оксидной) формируется путем измельчения частиц. Поверхность образовавшихся частиц характеризуется наличием свободных электронов, ионов и радикалов. Реакция между металлической

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

фазой и продуктом измельчения имеет малую энергию активации. Ключевым вопросом является характер распределения энергии в системе. Эксперименты показывают, что потенциальная энергия деформации и химическая потенциальная энергия идут на образование новой поверхности, на передачу кинетической энергии продуктам и на возбуждение электронов. В течение процесса релаксации фазы наблюдалась интенсивная фотоэмиссия, а также электромагнитное излучение, содержащее мягкие рентгеновские лучи. Предположительно, излучение связано с наличием свободных электронов. Другим интересным результатом явилось многократное воспламенение. Например, в системе $Zn + S$ происходило как минимум семь разделенных между собой взрывов, которые были зафиксированы высокоскоростной съемкой (рис.6).

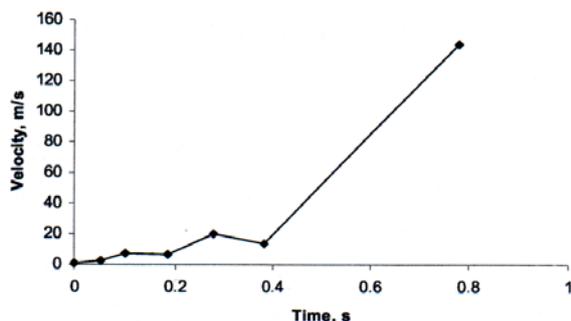


Рис.6. Зависимость скорости фронта горения от времени при множественных взрывах

III. Послевоспламенительная стадия. Продукт и непрореагировавшие частицы отделялись от наковальни. Использование обобщенной модели Фоккера – Планка в сочетании с моделью Ланжевена позволяет описать переход начального распределения в равновесное состояние. Конечное равновесное состояние зависит от размеров частиц. Мелкие частицы соответствуют Максвелловскому распределению, тогда как более крупные совершают броуновское движение. С ростом размеров частиц происходит переход от максвелловского распределения к дельта – функции. Модель Фоккера – Планка дает возможность описания неравновесного распределения. Особенность результатов расчета используемой модели заключается еще и в том, что как только плотность частиц достигает постоянного значения, импульс и кинетическая энергия передается окружающему газу. Эксперимент проводился с использованием скоростной съемки для различных систем.

Большая часть работ, представленных на симпозиуме, посвящена экспериментальным исследованиям по синтезу бинарных и многокомпонентных систем – боридов, алюминидов, силицидов, нитридов, керамик и т.д. различной микроструктуры, представляющих большую технологическую значимость, а также получению различного рода композиционных покрытий.

В работе [15] подчеркивается, что мировая потребность в твердом оксидном топливе (ТОТ) в ближайшем будущем будет составлять более 1000 тонн в год. Известно, что на сегодняшний день эти материалы производятся с использованием дорогостоящей печной технологии, которая не может конкурировать с другими способами получения топлива. Хорошим материалом для оксидного топлива признаны соединения $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$ и $LaMg_{0,2}Cr_{0,8}O_3$.

В данной работе изучались возможности получения указанных соединений в режиме горения с использованием технологий получения оксидных материалов методом СВС. Экспериментально было установлено, что при использовании СВС реактора непрерывного действия с вертикальной реакционной камерой, содержание частиц хрома в исходной смеси должно быть не менее 12%, скорость подачи воздуха и кислорода - $1,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $2 \text{ м}^3/\text{ч}$ соответственно. Скорость распространения фронта горения зависела от содержания хрома или магния в смеси, от давления подаваемого газа и составляла 5 – 18 см/мин. При скорости горения порядка 10 см/мин, производительность реактора составляла $0,75 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Динамический дифракционный анализ показал, что степень превращения растет, начиная от исходной смеси и до конечного продукта, одновременно с ростом скорости горения и температуры. С другой стороны необходимо отметить влияние кинетики синтеза, химического и фазового состава керамических образцов на их электрофизические свойства. Это следует из линейной зависимости сокращения размеров образца и его плотности от температуры синтеза. Существенное сокращение размеров начинается с температуры 1400°C с соответствующим ростом плотности образца. Указанный процесс заканчивается при достижении температуры 1600°C . Результаты анализа микроструктуры полученных образцов и их электрофизических свойств, представленные на рис. 7. показывают, что порошковые материалы, синтезированные с использованием СВС – реактора непрерывного действия яв-

ляются более конкурентноспособными по сравнению с другими методами.

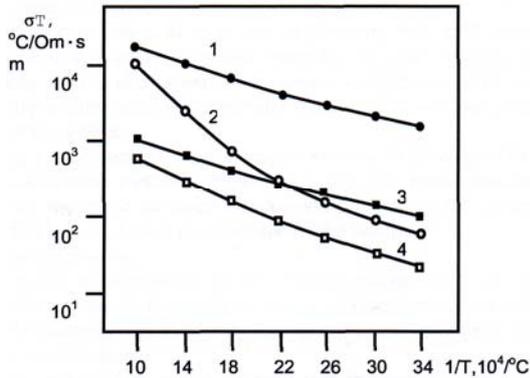


Рис.7. Проводимость лантановых керамических материалов в зависимости от обратной температуры: 1 - $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$, полученный с использованием электролитических технологий, 2 - $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$, полученный с использованием СВС – технологий, 3 - $\text{LaMg}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_3$, полученный с использованием электролитических технологий, 4 - $\text{LaMg}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_3$, полученный с использованием СВС – технологий

С недавнего времени внимание исследователей привлекает синтез так называемых МАХ фаз, благодаря своим уникальным свойствам. Это семейство соединений $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, $n = 1, 2, 3$, M – легкий переходный металл, обладающий свойствами металла и керамики. Как металлы они имеют хорошую электро и теплопроводность, являясь относительно мягкими. С другой стороны они характеризуются превосходными механическими свойствами, что характерно для керамик. В отличие от нитридов или карбидов эти материалы могут обрабатываться на металлорежущем оборудовании без использования смазочных материалов, что имеет большое значения для их технического приложения.

В [16] изучалась реакция между Ti , C и Si с использованием рентгеновского анализа и термографии. Целью эксперимента являлось выяснение механизмов формирования МАХ – фаз.

Титан, графит и частицы сажи смешивались в пропорции 3:2:1 по мольным долям. Затем частицы измельчались в вибрирующей шаровой мельнице. Цилиндрические образцы формировались из измельченных порошков под давлением 260 МПа. Для изучения структурных и фазовых превращений в процессе СВС использовался метод динамического рентгенофазного анализа, с использованием фиксированной длины волны 0,253 нм. Образцы зажимались в тиски горизонтально и поджигались с одного конца постоянным то-

ком, проходящим через графитовую фольгу. Температура поверхности фиксировалась инфракрасной камерой с разрешением 0,15 мм/пиксел со скоростью 25 кадров в секунду.

На рис.8 представлен температурный профиль в интервале времени проведения рентгенофазного анализа. Резкое возрастание температуры наблюдалось в момент $t = 0$ с, что соответствует образованию TiC . Кроме того, рост температуры наблюдался в моменты времени $t = 3$ с и $t = 6$ с.

По данным динамического рентгенофазного анализа можно сделать вывод, что фаза TiC формируется очень быстро (около 80мс). Формирование МАХ – фазы начинается через 2,84с с момента $t = 0$, при температуре $T = 1646$ К. Интенсивность пика Ti_3SiC_2 возрастает в течение $t = 6$ с, затем спадает. Начиная с момента $t = 6$ с растет интенсивность пика TiC .

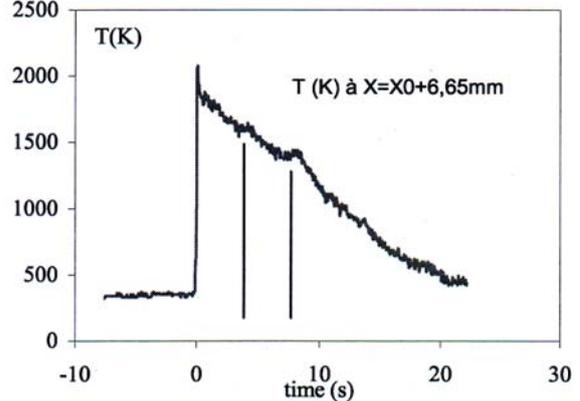


Рис.8. Температурный профиль в интервале времени проведения рентгенофазного анализа при получении МАХ – фазы

Результаты показывают, что фаза Ti_3SiC_2 образуется, однако не является химически чистой, поскольку фаза TiC формируется раньше в ущерб образованию МАХ – фазы.

Оксид алюминия (Al_2O_3) играет важную роль в получении керамических металлорежущих инструментов. Эти инструменты используются уже более 30 лет благодаря их способности производить обработку быстрее, чем связные карбиды, несмотря на более низкую хрупкость и высокое термосопротивление. Для улучшения этих качеств, авторами [17] предлагается получать оксид алюминия с добавкой TiC , которая лимитирует рост матрицы Al_2O_3 , что в результате увеличивает макроскопическую прочность и твердость.

Целью работы являлось проведение СВ – синтеза в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$. Уплотнение образцов производилось путем горячего

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

прессования с добавлением гидрида титана (TiH_2). Синтез порошков $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$ осуществлялся с использованием порошков оксида титана, графита и алюминия в соответствии с реакцией:



Соединение TiC используется в качестве инертной добавки для снижения температуры реакции, таким образом, не происходит плавления фазы Al_2O_3 , которая приводит к повышенной хрупкости продукта. Результаты термодинамических расчетов основной реакции (без добавления TiC) показали наличие существенного экзотермического эффекта ($\Delta H = -2827,75$ кДж) и адиабатическую температуру горения $T \approx 2362$ К при проведении синтеза в режиме самораспространения.

Дифрактограмма продуктов реакции приведена на рис.9.

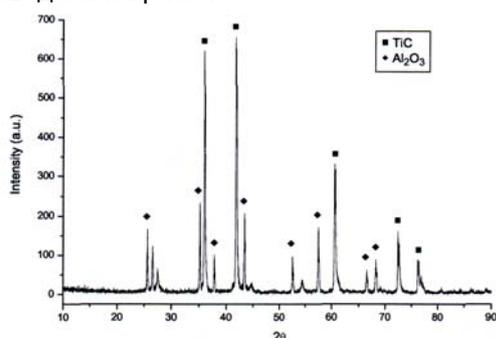


Рис.9. Дифрактограмма продуктов реакции

Как следует из рис.10, продукты синтеза хорошо агломерированы, СВС – продукт характеризуется высокой степенью гомогенизации и субмикронными размерами частиц (средний размер 2 мкм)

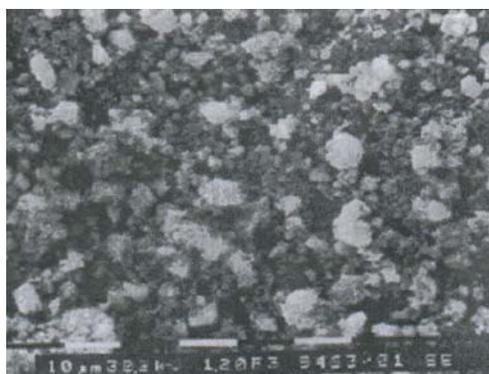


Рис.10. Фотография продуктов синтеза (без горячего прессования)

Далее порошки подвергались горячему прессованию в течение одного часа при температуре 1850°C в атмосфере аргона, при давлении 25 МПа. В результате относительный объем, занятый частицами, соответствовал максимальной относительной плотности 98%. Добавление TiH_2 (3,7% по массе) дало возможность увеличить относительную плотность до предельного значения 99,5%. На рис.11 представлена фотография соответствующей микроструктуры.

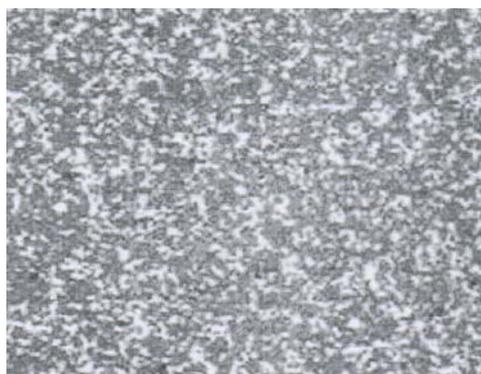


Рис.11. Фотография продуктов синтеза (после горячего прессования)

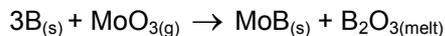
Измерение микротвердости по шкале Виккерса дало значение 2220HV_2 , что сопоставимо с характеристиками сплошного, беспористого материала, таким образом можно утверждать, что производство $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$ имеет широкие перспективы применения.

При изучении процесса горения, особое внимание уделяется системам, в которых исходные реагенты, промежуточные и конечные продукты находятся в твердой фазе. Одной из таких систем является смесь $\text{Mo} - \text{V}$ ($\text{Mo}:\text{V} = 1:1$). В соответствии с термодинамическими расчетами максимальная температура горения в этой системе достигает 2050°C . Это значение ниже температуры плавления бора, молибдена и конечного продукта MoV . Работа [18] посвящена изучению закономерностей горения и характеристик продукта в системе $\text{Mo} - \text{V}$ и выяснению роли молибдена и оксида бора в массопереносе.

При рассмотрении этого вопроса был проведен предварительный термодинамический анализ систем $\text{Mo} - \text{V} - \text{MoO}_3$ и $\text{Mo} - \text{V} - \text{V}_2\text{O}_5$. Необходимо заметить, что при добавлении в исходную смесь порядка 6% MoO_3 по массе, адиабатическая температура горения в системе $\text{Mo} - \text{V}$ увеличивается всего лишь на 60°C . При добавлении такого же количества V_2O_5 , адиабатическая температура пони-

жается на 400⁰С. В последнем случае оксид играет роль инертной добавки.

Оксид бора получается при проведении следующей реакции:



Экспериментально установлено, что при температуре около 500⁰С действительно происходит перераспределение кислорода между MoO₃ и бором, в соответствии с приведенной реакцией.

На основе результатов анализа особенностей горения в системе Mo – В – MoO₃ (B₂O₃), изучалась зависимость характеристик горения от добавки оксидов. Эксперименты показали, что добавление 4% (по массе) B₂O₃ в исходную смесь приводит к понижению температуры горения на 100⁰С и понижает скорость горения в три раза. При добавлении 6 мас. % MoO₃, температура горения возрастает на 80⁰С, скорость горения возрастает в три раза.

Сопоставление результатов эксперимента и термодинамических расчетов позволяет сделать вывод, что массоперенос реагентов при горении в системе Mo – В происходит благодаря переносу газообразных оксидов (B₂O₃ и B₂O₂). При этом надо иметь в виду, что переход B₂O₃ в газовую фазу возможен не только благодаря приведенной реакции, но и другим путем.

Вклад оксида бора в массообмен проявляется в сравнении микроструктур исходных реагентов и продуктов горения (рис.12).

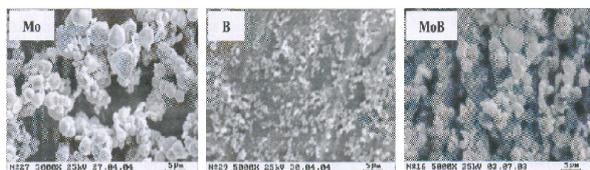


Рис.12. Микроструктура исходных реагентов и продуктов горения

Как следует из рисунка, микроструктура продукта очень похожа на микроструктуру исходного молибдена. Сходство установлено для распределения частиц по размерам и для особенностей поверхности исходных реагентов и продуктов.

В последнее время внимание исследователей все больше привлекает СВ – синтез в режиме теплового взрыва. Это связано с возможностью управления динамикой разви-

тия теплового взрыва и процессами структурообразования в бинарных и многокомпонентных системах.

В работе [19] рассмотрены закономерности процессов структурообразования в бинарной порошковой смеси Ti – Al при проведении синтеза в режиме теплового взрыва. Размер частиц титана составлял 120 мкм, алюминия 10 мкм. Целью исследования являлось выяснение особенностей микроструктуры синтезированного продукта при различных температурах стенки технологического реактора. Реактор представлял собой цилиндр, на поверхность которого намотана никромовая спираль.

На рис.13 представлены термограммы синтеза, проведенного в различных тепловых режимах.

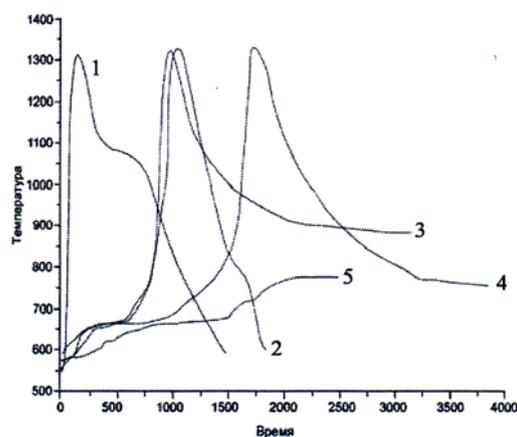


Рис.13. Термограммы синтеза, проведенного при различных температурах стенки реактора T₀: 1 – T₀ = 1050⁰С, 2 – T₀ = 950⁰С, 2,3 – T₀ = 950⁰С, 4 – T₀ = 750⁰С, 5 – T₀ = 780⁰С

Синтез в режимах 2,3 проведен при одинаковых температурах стенки, но в режиме 2 произведено отключение источника разогрева.

Рентгенофазный анализ продуктов синтеза показал, что в режиме 2 (соответствующий рисунок 2b) продукт является двухфазным, с содержанием фаз TiAl₃ и Ti₃Al. В режиме 3 (рисунок 2d) синтезировалась одна фаза стехиометрии TiAl₃. Максимальная температура синтеза была равна 1340 ± 15⁰С. Микроструктура продукта, синтезированного в режимах 3 и 4 практически идентичны (рис.2с). Из сказанного можно сделать вывод, что особенности структурообразования зависят от времени выдержки системы при заданной температуре стенки.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

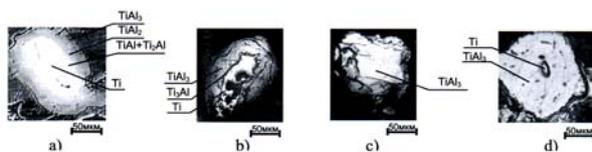


Рис.14. Фотографии характерных элементов структуры синтезированного продукта в режимах 1(a), 2(b), 3(c), 4(d)

В случае 5, критические условия теплового взрыва не выполнены, и синтез происходит в режиме жидкофазного спекания. В случае 1 (рис.2.а) продукт является многофазным и происходит по механизму растворения титана в расплаве алюминия.

Синтез в режиме теплового взрыва в системе TiC – Fe рассмотрен в [20]. Порошки углерода, железа и титана предварительно просушивались и помещались в вакуумную печь. Далее они перемешивались в эквимоном соотношении, затем производилась гомогенизация смеси в шаровой дробилке до возникновения экзотермической реакции. Предварительно был проведен расчет адиабатической температуры горения системы, т.е. температуры, которая может быть достигнута без подвода и отвода тепла. Значения расчетной адиабатической температуры, в зависимости от массовой доли добавок железа в исходную смесь, представлены на рис.15. Расчет показывает, что адиабатические температуры уменьшаются при добавлении железа, что в данном случае механизм растворения – осаждения компонентов является основным. Далее сопоставлялись рентгеновские спектры

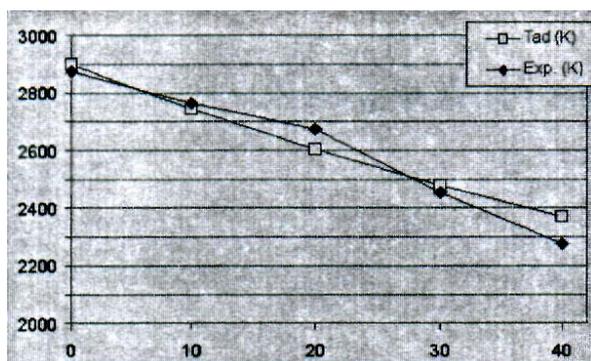


Рис.15. Экспериментальные и расчетные значения адиабатических температур реакции в зависимости от содержания железа в исходной смеси

Следующим этапом исследования, явилось изготовление цилиндрического образца, представляющим собой оболочку, изготовленную из смеси Ti + C, внутри которой нахо-

дится железный сердечник. Иницирование реакции осуществлялось посредством поджига кислородно – ацетиленовой горелкой, цилиндр был расположен горизонтально на графитовой основе. Фотографии продуктов реакции представлены на рис.16.

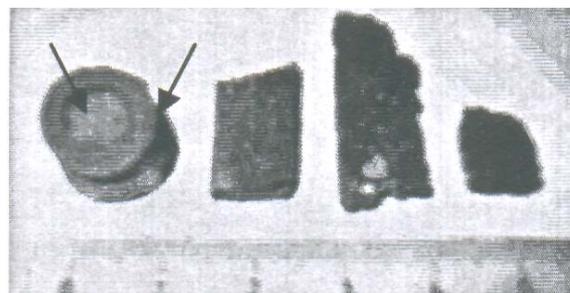


Рис.16. Продукты, полученные в режиме теплового взрыва и СВС – реакции

Далее сопоставлялись рентгеновские спектры продуктов полученных с использованием приведенной выше технологии и продуктов, полученных в режиме теплового взрыва. Проведенный анализ обнаружил наличие TiC и Fe(α), при проведении синтеза в режиме СВС, в качестве основных компонентов продукта при 20% - м содержании фаз TiFe и TiFe₂, в то время как при проведении синтеза в режиме теплового взрыва, эти фазы являются доминирующими.

Часть представленных работ, посвящена использованию плазменных технологий. Авторы [21] исследовали синтез титанида бария (BaTiO₃) и феррита лантана (LaFeO₃) с использованием искровой плазмы. Продукты вначале синтезировались методом СВС, затем уплотнялись с использованием синтеза искровой плазмой (СИП). Кроме того, для получения плотности, соответствующей наноматериалам, перед уплотнением СВС – продукты подвергались механической обработке. Практическая ценность использования СИП по сравнению с традиционными методами, заключается в возможности получения компактов порошков за короткое время, при относительно низкой температуре. Низкие температуры и малое время позволяют минимизировать рост зерен. В процессе СВ – синтеза, для указанных выше систем, имели место следующие реакции:



Механическая обработка СВС – продукта производилась в миксерной мельнице в течение пяти часов. Размер зерен определялся с помощью метода Халдера и Вагнера. После размола и использования технологии СИП размер частиц достигал 700 А.

Применение метода СИП рассмотрено также в [22] с целью получения малых размеров зерна частиц W и Mo, высокоплотных молибденовых и вольфрамовых компактов при сравнительно низкой температуре и малом времени выдержки. Изучалось влияние различных параметров на процесс синтеза, прежде всего температуры, времени синтеза, диаметра образца и приложенного давления. Температуры синтеза изменялись в пределах 1100 – 1600⁰С, образец прогревался со скоростью 50, 100 и 300 ⁰С/мин, при времени выдержки 0 – 20 мин. Синтез производился в вакууме, при давлении 50 МПа.

При последующем применении метода СИП, как видно из рис.17, образование наночастиц вольфрама и молибдена начинается при температуре 400 – 600⁰С.

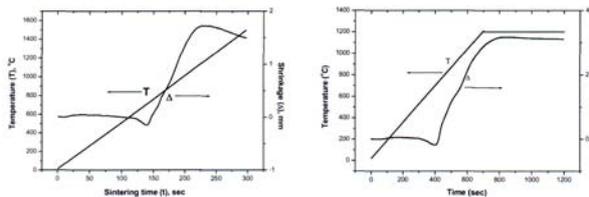


Рис.17. Сокращение вольфрамовых (а) и молибденовых (б) образцов с использованием технологий СИП

Спекание образцов наблюдалось при помощи сканирующего электронного микроскопа для определения размеров зерен, морфологии и пористости. Фотографии микроструктуры полученных образцов приведены на рис.18.

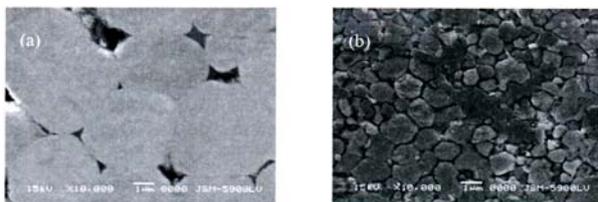


Рис.18. Микроструктура образцов вольфрама (а) и молибдена (б), полученных при температурах 1400⁰С и 1200⁰С соответственно

Средний размер частиц вольфрама 3 – 5 мкм, молибдена 1 мкм. Полученные образцы характеризуются высокой микротвердостью, прочностью к деформациям растяжения и т.д. Значения микротвердости, измеренной на

отдельных участках поверхности, составляет 3,5 – 4 ГПа для вольфрама, и 2,3 – 2,5 ГПа для молибдена.

Применение интерметаллидов в качестве защитных покрытий традиционными способами порошковой металлургии затруднительно по причине высокой температуры плавления, возникающих механических напряжений и т.д. Использование композиционных материалов полученных методом СВС, в качестве защитных покрытий, обеспечивает высокий уровень эксплуатационных характеристик, свойственных интерметаллидным соединениям.

Использование технологии детонационного напыления позволяет эффективно решить проблему получения покрытий из композиционных материалов ввиду того, что технология ДГН характеризуется высокой скоростью дисперсного потока около 1000 м/с и температурами достигающими 3000 К. Это позволяет обеспечить высокий уровень адгезии и когезии почти компактного материала при пористости порядка 0,5- 7 %.

В исследовании [23] изучались свойства покрытий, с использованием технологий детонационно – газового напыления с применением различных композиционных материалов

В приведенной таблице представлены результаты, полученные при напылении порошков боридов титана, полученных методом СВС со связкой Fe–Ni на стальные подложки, а также порошка типа ПГ-СР 4 (самофлюсующийся никелевый сплав). Покрытия из композиционных материалов, полученных методом СВ-синтеза, отличаются повышенной микротвердостью (\cong 70 – 80 HRA), в отличие от покрытий созданных серийными порошками ПГ-СР-4 (\cong 55 HRA).

Таблица 2 - Результаты детонационного напыления дисперсных СВС-материалов (глубина загрузки 0,2 м, дистанция напыления 0,1 м)

Тип порошка	Конечная фаза	Микротвердость (HRA)	Дисперсность порошка, мкм	К-во циклов	Примечания
ПГ-СР-4	-	54-56	50	100	Окисл. порошка, хорошее сцепл.
TiB ₂ +Fe	TiB ₂ , α -Fe + Fe ₂ TiO ₅	80	100	300	Сцепл. с подложкой хорошее
TiB ₂ +Fe	TiB ₂ +Fe	65-77	100	300	
TiB ₂ +Ni	TiB ₂ +Ni ₃ Ti+Ni	79-80	63-100	100	В покрытии мало пор, хорошая адгезия
TiB ₂ +Ni	TiB ₂ , Ni ₃ Ti, Ni	70-75	63-100	100	Хорошая адгезия

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Из приведенных данных следует, что на поверхности подложки в процессе напыления происходят превращения, с образованием новых фаз, сопровождающиеся тепловыделением. Это обеспечивает высокое качество сцепления напыляемого слоя с подложкой с одной стороны, низкую пористость и высокую когезию с другой. Таким образом, использование технологий детонационно-газового напыления композиционных материалов дает возможность получения защитных покрытий с высоким уровнем эксплуатационных свойств.

Исследование свойств поверхности, полученной методом плазменного напыления, проведено в [24] для системы Ti – C. Авторами подчеркивается, что ввиду низкой теплопроводности и высокой энтальпии плавления карбида, его плавление в плазменном потоке невозможно, следовательно, невозможно получение плотных покрытий при использовании карбида титана в процессе плазменного напыления. Для реализации плавления, в работе предлагается осуществить процесс СВС между компонентами в качестве источника энергии за счет экзотермической реакции.

Возможность СВС – реакции от поверхности к центру гранул в процессе движения частиц зависит от размера зерна, пористости гранул и качества контакта между реагентами. Реакция также может происходить на поверхности основы для напыления. Изменение состава продуктов СВС в процессе плазменного напыления имеет последовательный характер. Соединение TiC формируется главным образом за счет СВС – реакции при движении частиц к основе, в то время как соединение TiO формируется на поверхности основы по причине окисления.

Для приготовления исходных гранул использовались различные методы:

- метод «смешения поверхностей», примененный к графитовым зернам.
- размол реагирующих порошков.
- термическая агломерация частиц порошков.

Первый метод не обеспечивает необходимый контакт между компонентами, кроме того, на поверхности основы синтезируется не карбид титана, а соединение TiO. Формирование оксида титана начинается благодаря окислению графита, при этом формируются монооксиды титана и углерода. Эти реакции зависят от парциального давления кислорода в окружающем газе, а также от дистанции напыления. Эти процессы пригодны для получения слоя чистого оксида титана на поверх-

ности основы, который имеет микротвердость $1050 \pm 15 \text{ HV}_3$, в то время как микротвердость чистого TiC, синтезированного без плазменного напыления, находится в пределах 796 – 905 HV_3 .

В противоположность этому, размолотая смесь дает возможность получения карбида титана, титана и небольшого количества оксида титана. Соотношение карбид титана – титан зависит от дистанции напыления и условий размола. Эти результаты свидетельствуют о том, что СВС – реакция происходит в плазме, в процессе движения частиц к основе и прекращается при достижении основы. Рис.19, 20 показывают, что плотность напыленного карбида титана высокая, но все же меньше плотности напыленного монооксида титана.

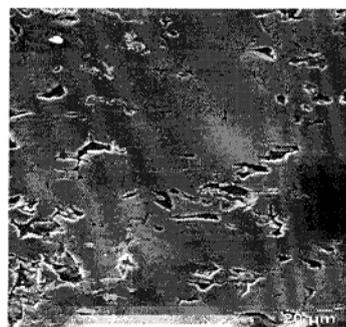


Рис.19. Участок покрытия, образованного чистым углеродом и монооксидом титана

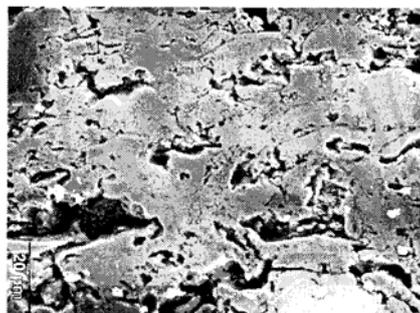


Рис.20. Участок покрытия, образованного карбидом титана

В случае термической агломерации частиц, свойства покрытия зависят не только от условий напыления, но и от содержания карбида титана, формирующегося в процессе агломерации.

В работе [25] приведена комплексная экспериментальная методика изучения процессов структурообразования в двух – трехкомпонентных смесях при напылении с применением методов оптической яркостной пирометрии и цифровой видеосъемки. Используемые методы применялись для сопос-

тавления температурных профилей волны горения и фазовых диаграмм для изучаемых систем. На термограмме разогрева отчетливо наблюдались плато и точки перегиба, соответствующие температуре фазового перехода. Характер изменения температуры в волне горения зависит от типа взаимодействующих компонентов. Однако зачастую в процессе напыления возникают проблемы, связанные с испарением частиц напыляемого материала. Для решения этой проблемы, авторы использовали установку для плазменного напыления, работающую при температуре, не превосходящей термодинамическую температуру, которая регистрируется в процессе синтеза.

Применяемый метод основывается на пирометре высокого разрешения, для регистрации параметров волны горения (адиабатические и сверхадиабатические температуры, временные характеристики), и на сопоставлении фазовых диаграмм и термограмм синтеза для анализа процесса структурообразования.

Приведенный анализ материалов симпозиума позволяет сделать вывод, что в сфере технологий процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, появились некоторые новые направления, связанные с получением нанопорошков и их использования в процессах СВС. Этот вопрос является частью более общей проблемы развития нанотехнологий, которая в последние несколько лет является бурно развивающейся отраслью современного естествознания. Технологии СВС позволяют получать композиционные наноразмерные порошки с особыми свойствами, имеющие широкое применение в различных отраслях промышленности. Изучение процессов СВС в наносистемах и формирование наноструктур является очень молодым направлением и имеет широкие перспективы.

Другим быстро развивающимся направлением является механоактивационный синтез интерметаллидов и других соединений, позволяющий получать низкопористые и химически чистые продукты реакции (интерметаллиды, твердые растворы) при низкой начальной температуре. При этом процессы структурообразования легко управляются изменением времени механоактивации. Порошковые технологии, связанные с получением композиционных материалов методами механохимии, уже применяются в промышленности.

Приведенный обзор дает далеко не полное описание перспективных направлений и задач в области высокотемпературного синтеза порошковых материалов. Изучение материалов симпозиума позволяет сделать вывод, что указанная область технологического горения находится в стадии постоянного развития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г. Твёрдопламенное горение. Черноголовка, 2000. - 239 с.
2. NANOCRYSTALLINE TIC COMBUSTION – SYNTHESIZED FROM NANOSTRUCTURED REACTANTS AND TIC DILUENT. B.Cochevin, S.Dubois, V.Gauthier, M.F.Beaufort, D.Vrel and J.P.Bonnet. VIII International Symposium on Self – Propagating High Temperature Synthesis, Italy, 21 – 24 June, 2005, Abstracts Book. P.28 – 30.
3. IN – SITU DENSIFICATION OF SHS COMPOSITES FROM NANOREACTANTS. S.Dargar, L.Groven, I.Chaudhuri and J.Puszynski. Там же, P.31 – 33.
4. NANOSTRUCTURED CATALYSTS BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS: MECHANISM, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES. A.Mukasyan Там же, P.122 -124.
5. GRANULAR FE – AL₂O₃ FILMS PREPARED BY SELF – PROPAGATION HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS. V.Miagkov, K.Polyakova, G.Bondarenko, V.Polyakov and Bykova. Там же, P.117 – 119.
6. THERMODYNAMICS AND REACTION KINETICS OF SMALL PARTICLES IN SHS – PROCESS. F.Baras and D.Kondepudi. Там же. P.6.
7. CHEMICAL DISPERSION AS A METHOD FOR SEGREGATION OF NANOSIZED POWDERS OF SHS REFRACTORY COMPOUNDS. I.P.Borovinskaya, T.Ignatjeva, M.Tsuntsaeva and V.Semenova. Там же. P.15 – 17.
8. COMBUSTION AND STRUCTURE FORMATION OF MULTILAYER NANOFOILS. H.Grigoryan, A.Rogachev, J.C.Gachon, B.Tolochko, M.Sharafutdinov, P.Tsugankov, A.Nosyrev, I.Vagubova and D.Kovalev. Там же. P.64.
9. FORMATION MECHANISMS OF DENSE NANOSTRUCTURED FEAL VIA REACTIVE SINTERING. F.Bernard, S.Paris, E.Gaffet, D.Vrel and Z.Munir. Там же. P.11 - 13
10. MICROSTRUCTURE ASPECTS OF SHS IN THE MECHANICALLY ACTIVATED NI – AL SYSTEM. N.Cochetov, S.Paris, E.Gaffet, V.Kurbatkina, F.Bernard, and A.Rogachev. Там же. P.91.
11. MECHANOCHEMICALLY AND THERMALLY ACTIVATED COMBUSTION OF B – TIN SYSTEM. T.Bilyan, K.Manukyan, S.Kharatyan and J.Puszynski. Там же. P.13 – 15.
12. GASLESS COMBUSTION OF MECHANICALLY OF MECHANICALLY ACTIVATED Ni + Al MIXTURES. N.Cochetov, A.Rogachev, E.Eremina, V.Kurbatkina and E.Levashov. Там же. P.92.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

13. REGULARITIES OF MECHANICAL ACTIVATION EFFECT ON KINETICS AND MECHANISM OF «SOLID - SOLID» SHS - REACTION ON EXAMPLE OF MO - B SYSTEM. V.Kurbatkina and E.Levashov. Там же. P.96.

14. A STUDY IN MECHANOCHEMISTRY: PRESSURE INDUCED REACTIONS AND NON - EQUILIBRIUM PHENOMENA. H.Viljoen and A.Gordopolov. Там же. P.178 - 180.

15. SHS OF SOFC MATERIALS IN CONTINUOUS REGIME. P.Avakyan, N.Martirosyan, G.Abovyan and G.Grigoryan. Там же. P.4 - 6.

16. FORMATION MECHANISMS OF COMBUSTION - SYNTHESIZED Ti_3SiC_2 USING TR - XRD ANALYSIS AND IR - THERMOGRAPHY. B.Gochepin, S.Dubois, V.Gauthier and D.Vrel. Там же. P.26 - 28.

17. Al_2O_3 - TIC CERAMIC COMPOSITES OBTAINED BY SHS POWDERS. F.A.Deorsola, D.Vallauri and M.A.Rodrigo. Там же P.33 - 34.

18. INFLUENCE OF MOLIBDENIUM AND BORON OXIDES ON COMBUSTION IN THE MO - B GASLESS SYSTEM. A.Egishan, K.Manukyan, A.Harutunyan and Kharatyan. Там же. P.37 - 38.

19. THE OBTAINING OF THE SYNTHESIS PRODUCTS OF DIFFERENT MICROSTRUCTURES AT THE REALIZATION OF SHS IN THE MODE OF THERMAL EXPLOSION IN THE SYSTEM TI - AL. V.Evstigneev, V.Filimonov, V.Yakovlev and A.S.Semenchina. Там же. P.39 - 40.

20. STUDY IN THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE CERMET TIC - FE BY SHS AND THERMAL EXPLOSION. B.Bendjemil, K.Zemmour, M.Guerione, A.Gunth, A.Leonhardt, P.Longiois and V.Drel. Там же. P.9 - 10.

21. SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS OF PEROVSKITES AND SUBSEQUENT DENSIFICATION BY SPARK PLASMA SINTERING (SPS) R.Licheri, R.Orru, and G.Cao. Там же. P.102 - 103.

22. THE CONSOLIDATION OF SHS TUNGSTEN AND MOLIBDENIUM NANOPOWDERS BY SPARK PLASMA SINTERING METHOD. H.Nersisyan, C.W.Won, J.H.Lee, S.M.Koo, S.H.Shim and K.B.Shim. Там же.P.124 - 125.

23. THE OBTAINING OF COMPOSITE SURFACES FROM DISPERSE SHS - MATERIALS BY THE METHOD OF DETONATION SPRAYING. V.Evstigneev, Y.M.Maksimov, V.Yakovlev and V.Y.Filimonov. Там же. P.44 - 45.

24. TIC - TIO BASED COATINGS PREPARED BY SHS ASSISTED PLASMA SPRAYING. B.Haller, A.Grimaud, S.Dubois, J.C. Labbe and J.P.Bonnet. Там же. P.74 - 75.

25. THE STRUCTURALLY - PHASE TRANSFORMATION OF SHS - MATERIALS AFTER PLASMA JET COATINGS. V.Evstigneev, P.Gulyaev, A.Kalachev and I.Milyukova. Там же. P.43.