

УДК 541.124

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМБИНАЦИЕЙ МЕТОДОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ (ОБЗОР)

Т. М. Видюк^{1,2}, М. А. Корчагин^{1,3}, Д. В. Дудина^{1,3,4}, Б. Б. Бохонов¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск

²Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск
vidyuk@itam.nsc.ru

³Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск

⁴Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

Обзор посвящен возможностям комбинации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и электроискрового спекания (ЭИС) для получения монофазных керамических материалов и композиционных материалов с керамическими и металлическими матрицами. Материалы, рассмотренные в данном обзоре, содержат соединения, образующиеся в режиме СВС: карбиды, бориды и силициды металлов, а также интерметаллиды. Анализируются факторы структурообразования материалов, полученных спеканием продуктов СВС, а также влияние условий ЭИС на характеристики материалов (относительную плотность, размер зерна). Рассматриваются преимущества объединения методов СВС и ЭИС, в том числе возможность дополнительной обработки продукта СВС (измельчение, добавление компонентов) для модификации состава материала и его свойств.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электроискровое спекание, реакционное спекание, керамические материалы, композиционные материалы, микроструктура, морфология, рост зерна, границы зерен, скорость нагрева, механические свойства.

DOI 10.15372/FGV20210401

ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является перспективным направлением развития химии и материаловедения. Данный способ синтеза основан на способности порошковых материалов к воспламенению при локальном нагреве, после которого фронт горения за счет теплопередачи самопроизвольно распространяется в порошковой заготовке, инициируя дальнейшую реакцию.

Метод СВС привлекателен с технологической точки зрения благодаря быстрому протеканию процесса. Скорости нагрева исходных компонентов при СВС могут достигать $10^3 \div 10^6$ град/с, а характерное время реакции составляет $10^{-3} \div 10^{-1}$ с [1]. Концепция первичного и вторичного структурообразования продуктов СВС была предложена А. Г. Мержановым [2, 3]. Процессы, происходящие во

фронте СВС-реакции, называются первичным структурообразованием. Для первичной микроструктуры продукта СВС характерны малый размер зерен и наличие расплава. При вторичном структурообразовании происходит рост зерен и упорядочение кристаллической структуры, а также достигается более равномерное распределение элементов в продуктах. Время охлаждения образцов, как правило, составляет от секунды до нескольких минут.

Исследования процессов СВС широко представлены в отечественной и зарубежной литературе. Традиционно методом СВС получают материалы на основе тугоплавких соединений металл — неметалл, таких как карбиды, бориды, силициды, нитриды [1, 4, 5]. СВС используется и для синтеза интерметаллидов [6–8]. Большое количество работ посвящено получению композиционных порошков, в которых тугоплавкие керамические частицы распределены в металлической матрице [9–12].

Получаемый в ходе СВС продукт представляет собой либо порошок, либо пористый спек, имеющий низкую механическую прочность. Поэтому после синтеза продукт требует дробления и измельчения. Для получения беспористого объемного материала необходимо провести консолидацию продукта синтеза. Для этих целей могут применяться различные методы: горячее прессование, микроволновое спекание или спекание под действием электрического тока.

Существуют различные варианты спекания электрическим током [13]. Наиболее известным и распространенным в лабораторной практике является метод электроискрового спекания (ЭИС, *spark plasma sintering*), в котором импульсы постоянного тока пропускаются через образец в течение всего периода спекания. Обычно используется низкое напряжение (менее 10 В). Схематичное изображение оснастки, используемой при ЭИС, показано на рис. 1.

Пропускание импульса электрического тока через образец приводит к возникновению электрических разрядов на контактах между частицами, вследствие чего возникают локальные области высоких температур. При повторных импульсах высокотемпературные области перемещаются по образцу, обеспечивая равномерность спекания по всему объему. Спекание в пресс-форме под давлением обеспечивает более высокую плотность и улучшенные механи-

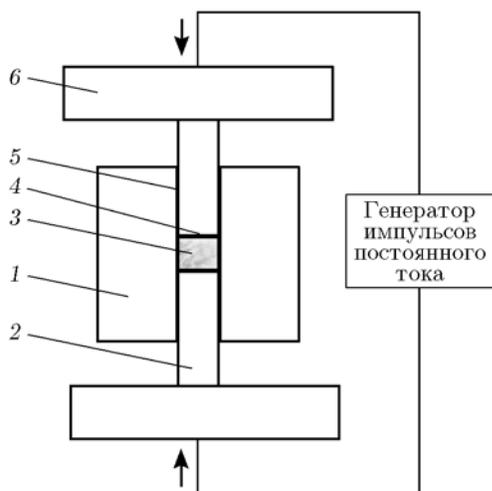


Рис. 1. Принцип ЭИС и используемая оснастка:

1 — графитовая пресс-форма, 2 — графитовые пуансоны, 3 — образец, 4, 5 — защитная фольга, 6 — графитовые диски

ческие свойства спекенного материала по сравнению со свободным спеканием. Использование этого метода позволяет снизить продолжительность спекания до нескольких минут. Локальный нагрев контактов между частицами может приводить к инициированию химических реакций при спекании смесей порошков различных материалов. В настоящее время метод ЭИС широко используется для получения керамических, металлических и композиционных материалов [14]. Если спекаемый материал является проводящим, электрический ток во время спекания проходит непосредственно через образец. Если же спекаемый материал не проводит электрический ток, то он нагревается от проводящих пуансонов и пресс-формы. Метод ЭИС также применяется для реакционного спекания, при котором одновременно с уплотнением порошковой заготовки происходит синтез новых фаз.

Метод ЭИС имеет преимущества перед другими методами консолидации порошков, такими как традиционное реакционное спекание и горячее прессование. Во-первых, использование импульсов электрического тока существенно увеличивает скорость нагрева образца, которая зависит от сопротивления спекаемого материала и диаметра пресс-формы и может достигать 1000 °С/мин [15]. Во-вторых, спекание возможно при более низких температурах и коротких временах выдержки. Таким образом, сокращение времени температурного воздействия при спекании не дает существенного роста зерна материала [16]. В спекенных материалах могут быть сохранены метастабильные фазы и высокие концентрации дефектов кристаллической решетки. Указанные особенности позволяют получать материалы с улучшенными механическими характеристиками.

В работе [17] описаны стадии процесса ЭИС. На первой (начальной) стадии спекания на контакте между частицами образуется перешеек и начинается его рост. Процессы рекристаллизации на начальной стадии отсутствуют, при этом происходит лишь незначительная усадка материала. На этой стадии преобладает поверхностная диффузия; также имеют место процессы испарения и конденсации. Вопрос о том, образуется ли плазма в ходе ЭИС, остается спорным [18, 19]. В процессе спекания на начальной стадии температура возрастает в местах контакта частиц из-за более высокого электрического сопротивления контактной

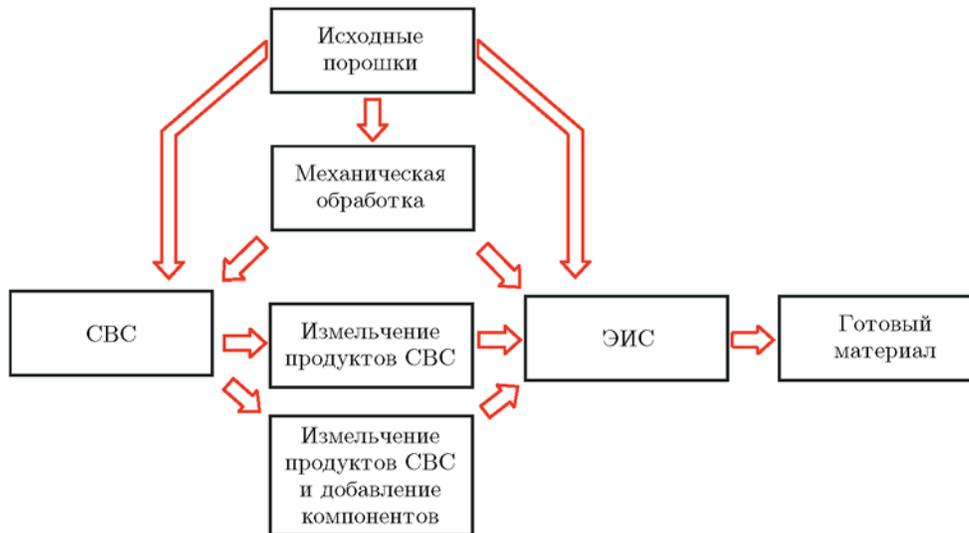


Рис. 2. Последовательность операций при получении композиционных и керамических материалов методами реакционного ЭИС и ЭИС продуктов СВС

области, что может приводить к локальному плавлению материала. Благодаря тому, что частицы нагреваются на контактах, обеспечивается равномерность спекания по всему объему образца. Имеются данные о том, что в процессе спекания происходит удаление оксидных пленок с поверхности частиц, в результате чего может более интенсивно протекать зернограничная диффузия [20]. На второй (промежуточной) стадии спекания происходит сфероидизация пор [17]. Пористость образца снижается за счет роста перешейков между частицами. Наибольший вклад в массоперенос на промежуточной стадии вносит зернограничная и объемная диффузия. В конце промежуточной стадии может наблюдаться рост зерна. Когда все поры в материале становятся закрытыми, промежуточная стадия спекания считается завершенной. Третья (конечная) стадия спекания характеризуется ростом зерна и уменьшением остаточной пористости. Испарение и конденсация также присутствуют на этой стадии. Сокращение размеров пор на конечной стадии спекания происходит, в основном, благодаря зернограничной и объемной диффузии.

Для получения консолидированных композиционных и керамических материалов представляет интерес комбинация методов СВС и ЭИС. Продукты СВС имеют высокую плотность структурных дефектов, а также малый

размер зерна. Метод ЭИС как способ быстрого получения объемных материалов позволяет сохранять фазовый состав и структурные особенности спекаемых порошковых композиций. В случае ЭИС порошков, полученных методом СВС, представляется возможным получение объемных материалов с малой остаточной пористостью и улучшенными механическими свойствами.

Целью данного обзора является анализ возможностей объединения СВС и ЭИС для создания керамических материалов и композиционных материалов с керамическими и металлическими матрицами. Рассмотрены работы, в которых авторы комбинировали методы СВС и ЭИС для получения компактных материалов, а также работы, посвященные реакционному спеканию порошков.

На рис. 2 показаны различные способы получения объемных материалов, среди которых реакционное ЭИС и спекание продуктов СВС. В большинстве работ для снижения температуры синтеза проводили механическую активацию (обработку) исходных порошков. Механическая обработка является важной стадией процессов получения керамических и композиционных материалов с контролируемой микроструктурой. Продукт СВС обычно требует измельчения. В ходе измельчения к продуктам СВС могут быть добавлены дополнительные

компоненты (см. рис. 2). Следует отметить, что механическая обработка порошков не является обязательной, и в ряде случаев СВС и реакционное ЭИС проводят с использованием смесей порошковых реагентов, полученных традиционным смешением.

ОБЪЕДИНЕНИЕ МЕТОДОВ СВС И ЭИС

В работе [21] проведено сравнение методов реакционного и нереакционного ЭИС для получения монофазных керамических материалов и композитов с керамической матрицей. Проанализированы возможности получения ультравысокотемпературной керамики при объединении методов СВС и ЭИС. Основное внимание уделено синтезу диборида гафния HfB_2 , диборида тантала TaB_2 и диборида циркония ZrB_2 . Авторы работ [22, 23] отмечают, что при получении монофазной керамики удается достичь более высокой относительной плотности материала (до 100 %) в случае использования реакционного спекания, когда синтез диборидов происходит непосредственно во время нагрева реакционной смеси в установке ЭИС. Авторами была использована двухступенчатая схема приложения механического давления: давление повышали после начала синтеза. При экзотермических реакциях, сопровождающихся выделением существенного количества теплоты, температуры образца и пресс-формы резко повышаются, что позволяет судить о начале синтеза и регулировать механическое давление в процессе спекания. В то же время при синтезе керамических композитов $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ и $\text{TaB}_2\text{—SiC}$ электроискровое спекание продуктов СВС позволило получить более плотный материал, чем реакционное спекание. Относительная плотность спеченных материалов превышала 99 % теоретического значения [24]. Было установлено, что при спекании композиционных продуктов СВС для получения плотного материала требуются более мягкие условия (меньшая температура и более короткое время выдержки), чем при реакционном спекании тех же составов [24, 25].

Авторы работы [21] отмечают, что продукты СВС имеют высокую плотность структурных дефектов, а также малый размер зерна. Эти особенности структуры способствуют получению объемных композитов с высокой относительной плотностью при ЭИС. Достаточно высокие скорости нагрева и охлаждения, которым подвергается образец во время СВС, при-

водят к образованию дефектных структур, которые при последующем спекании обеспечивают эффективное уплотнение материала. Кроме того, если различные керамические составляющие одновременно образуются во время СВС, то за счет диффузионных процессов на межфазных границах могут образовываться более прочные связи, что также способствует получению материалов с малой остаточной пористостью при последующем спекании.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОФАЗНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Число работ по исследованию спекания продуктов СВС продолжает расти. В ряде из них показаны различия в структурных характеристиках монофазных керамических материалов, полученных при реакционном и нереакционном ЭИС, а также различие их относительных плотностей. В [26] проведено сравнительное исследование микроструктуры и механических свойств полученного реакционным ЭИС диборида циркония ZrB_2 , а также материала, полученного ЭИС СВС-порошка диборида циркония (продукта СВС). В обоих случаях для активации синтеза смесь исходных порошков бора и циркония была предварительно обработана в шаровой мельнице.

Известно, что механоактивация существенно меняет температуру и скорость горения, приводя к изменениям в структуре и свойствах продуктов синтеза [27–29]. Составы традиционного СВС имеют специфическую зависимость скорости реакции от температуры. При использовании типичных порошковых смесей с частицами реагентов размером десятки или сотни микрометров в них вплоть до температуры плавления одного из реагентов или образования эвтектического расплава наблюдаются только медленные твердофазные реакции. Но при образовании расплава происходит резкий скачок скорости реагирования (на 3 ÷ 4 порядка). Только в этом случае удается реализовать самораспространяющийся режим реакции при послыном распространении волны синтеза или в режиме теплового взрыва [1]. Предварительная активация реакционных смесей приводит к существенному снижению температуры инициирования и максимальной температуры последующей экзотермической реакции. Кроме того, в некоторых низкокалорийных составах удается реализовать твердофазный режим горения или теп-

лового взрыва [30–32]. Данные эффекты объясняются тем, что в результате активации образуются механокомпози́ты, в которых происходит диспергирование реагентов до нанометровых размеров, многократно увеличивается площадь их контакта и создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений. В обычных порошковых смесях площадь контакта между частицами составляет $10^{-4} \div 10^{-7}$ от общей поверхности частиц. Можно считать, что в образующихся механокомпози́тах площадь контакта реагентов увеличивается практически до единицы. На ранних этапах активации исходной реакционной смеси происходит разрушение оксидных слоев и адсорбированных пленок на частицах порошков, которые являются серьезным диффузионным барьером для начала взаимодействия. Известно, что часть подводимой при активации энергии ($\approx 5 \div 10$ %) аккумулируется образцом. Благодаря этому в образце создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений. Таким образом, переход от исходной порошковой смеси реагентов к механокомпози́там должен влиять на основные параметры последующей самораспространяющейся реакции. Установлено, что предварительная активация приводит к увеличению скорости горения СВС-составов. Кроме того, она позволяет расширить концентрационные пределы реализации СВС, использовать для синтеза такие составы, которые в случае порошковых смесей не горят, и отказаться от необходимости прессования исходных образцов.

В работе [26] в процессе СВС реакция образования ZrB_2 проходит полностью, а дальнейшее спекание используется для получения беспористого материала. Относительная плотность более 96 % достигается при спекании СВС-продукта при температуре 1900 °С и давлении 50 МПа в течение 20 мин. Полученные значения относительной плотности не уступают значениям для ZrB_2 , синтезированного при реакционном ЭИС при тех же температуре и давлении [33]. Необходимо отметить существенные различия в размере зерна ZrB_2 , синтезированного данными способами. Средний размер зерна керамики ZrB_2 , полученной СВС-ЭИС, не превышает 20 мкм, в то время как в случае реакционного ЭИС он составляет 50 мкм.

При комбинации методов СВС и ЭИС ав-

торами работы [26] был получен диборид тантала TaB_2 с относительной плотностью ≈ 94 %, при этом продукт СВС был подвергнут измельчению. Более высокой относительной плотности TaB_2 достичь не удалось даже при приложении давления 60 МПа. При этом по сравнению с ZrB_2 микроструктура образцов TaB_2 была представлена более мелкими зернами, что авторы связывают с различием размеров агрегатов, полученных после механического измельчения продуктов СВС. Размер частиц порошка ZrB_2 составлял 4.58 ± 0.30 мкм, а TaB_2 — 1.02 ± 0.11 мкм. По-видимому, TaB_2 является более хрупким материалом, за счет чего его механическое измельчение было более существенным, что привело к образованию мелкозернистой структуры при последующем спекании. Распределение зерен TaB_2 по размерам находится в более узком диапазоне в случае спекания продукта СВС. Образование областей с мелкими зернами (менее 10 мкм) при реакционном ЭИС авторы связывают с присутствием оксидных и других примесей в исходных порошках. Такие примеси в ходе реакционного спекания в пресс-форме могут быть причиной образования структурных неоднородностей. В данном случае объединение методов СВС и ЭИС способствует получению более равномерной микроструктуры, чем при реакционном спекании, что также положительно сказывается на прочностных свойствах керамики. Присутствие пор, распределенных преимущественно внутри зерен, связано с наличием примесей в исходных порошках, которые испаряются при высоких температурах в ходе спекания.

При комнатной температуре механическая прочность ZrB_2 , полученного спеканием продуктов СВС, находится на том же уровне (≈ 400 МПа), что и у ZrB_2 , синтезированного при реакционном ЭИС [34]. Предел прочности при температуре 1200 °С керамики ZrB_2 , полученной спеканием продуктов СВС, меньше предела прочности ZrB_2 , синтезированного при реакционном ЭИС, лишь на 7 % и составляет 380 МПа. Трещиностойкость K_{Ic} керамики из ZrB_2 , полученной с использованием двух указанных подходов, составляет ≈ 2.2 МПа·м^{0.5}. Таким образом, объединение механической активации, СВС и ЭИС является перспективным направлением для получения мелкозернистой монофазной керамики ZrB_2 с малой остаточной пористостью. Авторы работы [26] отмеча-

ют, что механические свойства TaB_2 гораздо ниже, чем у ZrB_2 , несмотря на меньший размер зерен, и связывают этот факт с более высокой пористостью образцов TaB_2 .

Авторы [35] получили монофазную керамику TiB_2 , объединив методы механической активации, СВС и ЭИС. Продукт СВС в данном случае содержал 96 % TiB_2 , а также имел кубическую и орторомбическую фазы TiB , которые образовались, по-видимому, из-за недостатка бора в реакционной смеси. При последующем спекании сформировался беспористый консолидированный материал, в котором также присутствовали фазы TiB . Было исследовано влияние условий ЭИС на относительную плотность диборида титана. Авторы отмечают, что при спекании СВС-продукта при силе тока 950 А, что соответствует температуре 1530 °С, выдержке 20 мин при давлении 60 МПа, относительная плотность TiB_2 составила 99.45 %, а при дальнейшем повышении силы тока до 1000 А ($T \approx 1575$ °С) был получен беспористый материал. При спекании СВС-продукта при силе тока 950 А плотность образца превышает 95 % уже при выдержке 5 мин и приближается к 100 % при выдержке 20 мин. Размер зерна материала составил менее 15 мкм.

Как было отмечено выше, из ряда работ следует, что для спекания продуктов СВС требуются более мягкие условия, чем для получения продукта реакционным спеканием. В то же время в работе [36] при реакционном ЭИС был получен TiB_2 с субмикронным размером зерен и относительной плотностью более 99 % при очень низкой температуре — 800 °С. Для получения порошковой смеси, спекание которой могло быть реализовано в указанных условиях, потребовалась длительная предварительная механическая активация смеси реагентов (в течение 8 ч). По сравнению с таким способом синтеза получение керамики объединением СВС и ЭИС требует гораздо меньших затрат времени. При ЭИС коммерчески доступного порошка TiB_2 со средним размером зерен 1 ÷ 2 мкм при температуре 1800 °С и давлении 50 МПа была получена керамика с относительной плотностью 97 % [37]. При нагреве до 1500 °С плотность материала достигла лишь 78 %. Сравнивая результаты данных работ, можно сделать вывод, что порошки, полученные методом СВС, способны лучше деформироваться и консолидироваться при ЭИС, по-

видимому, за счет большой плотности структурных дефектов.

В работе [38] при традиционном спекании порошков TiB_2 без приложения давления продукт СВС был консолидирован до относительной плотности 97 %, а коммерчески доступный порошок — только до 85.5 %, что, по мнению авторов, связано с различием плотностей дефектов кристаллической структуры данных порошков. О дефектах кристаллической структуры СВС-продуктов сообщается в ряде работ. Высокая плотность дислокаций в СВС-продуктах была подтверждена экспериментально для ZrB_2 в работе [39]. В продукте СВС плотность дислокаций составила 10^{12} см⁻², тогда как в ZrB_2 , полученном карботермической реакцией, — 10^8 см⁻². Влияние метода приготовления спекаемого порошка на плотность консолидированного материала при ЭИС также было установлено в работе [40] при синтезе бориды никеля Ni_3B . Материал, полученный реакционным ЭИС, имел большую относительную плотность (≈ 93 %), чем материал, полученный при ЭИС продукта теплового взрыва (≈ 89 %). Массовое содержание примесной фазы Ni_2B составляло 4 % в случае спекания продукта теплового взрыва и 1 % в случае реакционного спекания. Размер зерна спеченных материалов составлял 1 ÷ 2 мкм (рис. 3).

В работе [41] авторы получили карбид кремния SiC с малой остаточной пористостью, комбинируя методы механической активации, СВС и ЭИС. Время высокоэнергетической механической обработки исходных порошков кремния и ламповой сажи варьировали от 5 до 180 мин. Продукт механической обработки был представлен агломератами аморфного углерода, в которых распределены наночастицы кремния, — такая структура позволяет снизить температуру синтеза [41]. Теоретическая плотность карбида кремния 3.21 г/см³. Карбид кремния, полученный в данной работе методами СВС-ЭИС, имел плотность 3.1 г/см³ и был спечен при давлении 50 МПа, температуре 2000 °С и выдержке 10 мин. Давление к порошковой насыпке было приложено уже при комнатной температуре и оставалось постоянным на протяжении всего процесса ЭИС. Образец SiC , полученный реакционным спеканием в тех же условиях, имел большую остаточную пористость — его плотность составила 2.8 г/см³. Было отмечено, что при реакционном ЭИС в условиях, когда механиче-

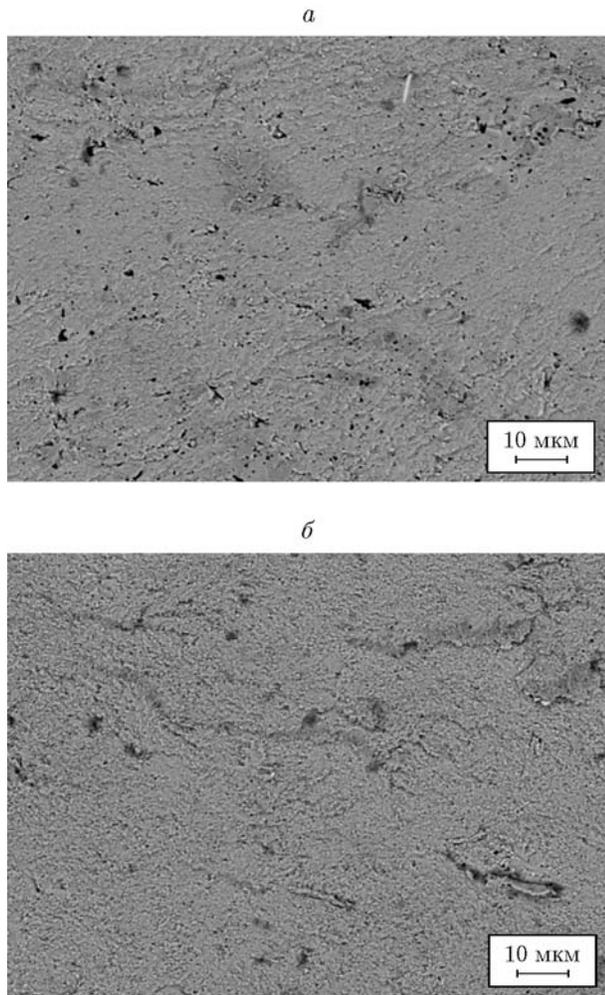


Рис. 3. Микрофотографии скола компактов, полученных ЭИС продукта теплового взрыва смеси $3\text{Ni}-\text{B}$ (а) и реакционным ЭИС данной смеси (б) [40]

ское давление одинаково на протяжении всего спекания, очень часто происходит разрушение пуансонов и оснастки. В случае реакционного спекания наиболее эффективным является подход, когда давление, приложенное к порошковой насыпке, повышают уже после начала синтеза, а нагрев начинают при малом приложенном давлении. Схема двухступенчатого приложения давления была также описана в работах [24–26]. Размеры зерна SiC , полученного реакционным и нереакционным методами, различаются [41]. В случае спекания продукта СВС размер зерен керамики составил $200 \div 300$ нм, в то время как при реакционном спекании размеры зерен продукта >3 мкм. В обоих случаях изломы имеют межкристал-

литный характер разрушения. Такие же различия в размерах зерна наблюдались в сравнительном исследовании при синтезе ZrB_2 и TaB_2 [26]. По мнению авторов [41], различие размеров зерен связано с дополнительным тепловыделением, которое присутствует при реакционном спекании на стадии экзотермической реакции и способствует дополнительному росту кристаллитов. Несмотря на различия размеров зерна, образцы керамики из карбида кремния имели близкие значения микротвердости (24 ± 1 ГПа) [41]. При этом их трещиностойкость различалась: $4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$ у образца, полученного спеканием СВС-продукта, и $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$ у продукта реакционного ЭИС. Вероятно, пониженная трещиностойкость SiC , полученного СВС-ЭИС, обусловлена большей дефектностью структуры, характерной для СВС-продуктов и сохраняющейся при спекании.

В литературе также описаны примеры получения силицидов металлов методами СВС и ЭИС. В работе [42] электроискровым спеканием (1300 °С, 10 мин, 30 МПа) продуктов СВС получен дисилицид молибдена MoSi_2 . В структуре керамики присутствовали поры, распределенные преимущественно по границам зерен. Средний размер зерен составил 7.5 мкм. Авторы отмечают, что в составе СВС-продукта, помимо MoSi_2 , присутствовала фаза Mo_5Si_3 , которая сохранилась и после ЭИС. Следует отметить, что при этом реагенты не подвергались предварительной механической обработке перед СВС. В работе [43] керамика MoSi_2 получена реакционным ЭИС механически активированной смеси молибдена и кремния при температурах $1573 \div 1773$ К. Авторы отмечают, что для синтеза MoSi_2 необходимо плавление кремния ($T_{\text{пл}} = 1688$ К). Повышение температуры спекания привело к увеличению размера областей когерентного рассеяния MoSi_2 , а также к снижению твердости и трещиностойкости материала. В целом механические свойства керамики MoSi_2 , полученной СВС-ЭИС [42] и реакционным ЭИС [43], могут варьироваться в зависимости от условий синтеза и сравнимы между собой.

В работах [44, 45] электроискровым спеканием СВС-продуктов получали двойные карбиды $(\text{Ta}, \text{Hf})\text{C}$ и $(\text{Ta}, \text{Zr})\text{C}$. В случае $(\text{Ta}, \text{Hf})\text{C}$ механическая активация исходных реагентов позволила снизить температуру горения более чем на 800 °С по сравнению с адиабатической температурой (3001 °С). Высокая ско-

рость СВС-процесса вызывает трудности при образовании двойных карбидов из порошков металлов и сажи. Достаточно часто в продуктах синтеза присутствуют, помимо двойных карбидов, и карбиды состава MeC . Авторами получен монофазный двойной карбид $(Ta, Hf)C$ при горении механоактивированной смеси $Ta + C + HfC$. Помимо основной фазы, в СВС-продуктах присутствовали оксидные примеси HfO_2 и ZrO_2 (менее 3 %). Растворение кислорода в металлах происходило во время механообработки порошков без использования защитной среды (на воздухе). Продукты синтеза механически измельчали до размеров $1 \div 3$ мкм и спекали при различных температурах. Относительная плотность $(Ta, Hf)C$, полученного при электротепловом спекании (2000 °C, 10 мин, 50 МПа), составила 93 %, а плотность $(Ta, Zr)C \approx 99$ %. В структуре двойных карбидов $(Ta, Hf)C$ и $(Ta, Zr)C$ присутствовали микро- и наноразмерные поры, которые были распределены как по границам, так и внутри зерен. При ЭИС двойных карбидов происходил рост зерна, в среднем с $1 \div 3$ до $10 \div 15$ мкм. Модуль Юнга карбидов оценивали (с использованием нанотвердомера) по кривым нагружения и разгрузки. Для $(Ta, Hf)C$ получены значения 423.6 ± 45 ГПа, для $(Ta, Zr)C$ — 536.47 ± 28.7 ГПа.

Синтез высокоэнтропийных соединений на сегодняшний день является одной из наиболее актуальных задач материаловедения. Возможность получения высокоэнтропийных диборидов путем ЭИС СВС-продуктов показана в работе [46]. Получен монофазный диборид $(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ с относительной плотностью 92.5 % (ЭИС, 20 мин, 20 МПа, 1950 °C). В работах [47, 48] консолидированные высокоэнтропийные бориды и карбиды получали реакционным ЭИС механически обработанных смесей реагентов. Продолжительность предварительной механообработки реакционных смесей составляла $6 \div 24$ ч. Способ синтеза, предложенный в работе [46], в котором смесь исходных порошков механически активировали в течение 20 мин, а затем проводили СВС, позволяет существенно сократить время всего процесса. В продукте СВС содержалось около 4 % примесных фаз $((Ta_{0.5}Ti_{0.5})B_2, (Hf_{0.5}Ti_{0.5})B_2, HfB_2, HfO_2)$; в ходе последующего ЭИС был получен ультравысокотемпературный диборид $(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Композиты с керамической матрицей обладают более высокой трещиностойкостью, чем монофазная керамика. При получении керамических композитов с использованием СВС реализуются различные способы консолидации продуктов. В работах [49–51] композиты ZrB_2-CrB и $WC-W_2C$ получали методом электротеплового взрыва, который представляет собой СВС-процесс, проходящий под давлением и инициируемый электрическим током. В работах [52, 53] композиты $TaSi_2-SiC$ и $MoSi_2-HfB_2-MoB$ получали горячим прессованием продуктов СВС. В работе [54] сначала синтезировали композиционный порошок ZrB_2-ZrC при реализации СВС в механически активированной смеси $Zr/B/C$, а затем путем ЭИС получили композит с относительной плотностью 98 % (5 мин, 40 МПа, 1800 °C). Проведено сравнение этого композита с композитом, сформированным при ЭИС смеси коммерчески доступных порошков ZrB_2 и ZrC . Спекание СВС-продуктов привело к формированию более равномерной структуры со средним размером зерна 5 мкм, который соответствует размеру агломератов после механического измельчения продуктов горения. Сохранение размеров зерен свидетельствует о подавлении процессов рекристаллизации во время ЭИС при коротком времени выдержки. Относительная плотность композита из коммерческих порошков была существенно меньше — 89 %. Микротвердость композита, сформированного методом СВС-ЭИС, составила 17.8 ГПа, трещиностойкость — 3.8 МПа \cdot м^{0.5}. Микротвердость композита, образовавшегося при спекании коммерческих порошков, составила 16.6 ГПа, трещиностойкость — 3.4 МПа \cdot м^{0.5}. Сравнение, проведенное в данной работе, показывает, что, объединяя методы механической активации, СВС и ЭИС, можно получать композиты с керамическими матрицами с малой пористостью и механическими свойствами, не уступающими свойствам керамики, полученной стандартными методами.

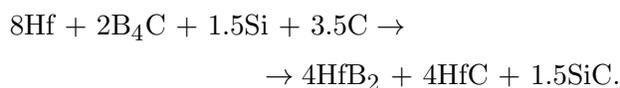
Получение композитов с малой остаточной пористостью представляет собой сложную задачу в том случае, когда исходные реагенты являются тугоплавкими металлами. В работе [55] получены композиты NbC/NbB_2 . Особенность данной работы состоит в том, что при механической обработке смеси реагентов

Nb/V/C = 2/2/1 на воздухе в течение 105 мин произошло их самопроизвольное воспламенение, что привело к образованию фаз NbC и NbV₂. После механообработки присутствовала и фаза ниобия, что говорит о неполном прохождении реакций синтеза. После ЭИС (1800 °С, 10 мин, 40 МПа) относительная плотность композита составила 91 %; в его составе присутствовали Nb₃V₄ и графит. Образец, полученный реакционным ЭИС порошковой смеси Nb/V/C = 2/2/1, не подвергнутой предварительной механической обработке, показал большую относительную плотность — 96.7 %. Образование большого количества пор при спекании продуктов СВС авторы связывают с наличием в них непрореагировавших углерода и бора. Для получения композита с меньшей пористостью из продуктов СВС удаляли остаточные углерод и бор посредством их растворения в тетрабромэтане. После ЭИС в таком материале присутствовала фаза Nb₃V₄, но пористость существенно понизилась (относительная плотность увеличилась до 94 %). Полученный материал имел более высокую твердость (19.8 ГПа) по сравнению с материалами, образованными спеканием СВС-продукта (13.3 ГПа) и реакционным спеканием (14.3 ГПа).

Работа [56] посвящена синтезу порошков состава TiC_{0.7}/TiB₂ и их последующему ЭИС. Интересно, что для получения наноструктурированного композиционного порошка авторы применили «закалку» после СВС, которая заключалась в быстром охлаждении продуктов синтеза (в воде). В качестве реагентов в данной работе были взяты Ti, V₄C и графит. Агломераты, сформированные таким способом, состояли из наноразмерных зерен TiC_{0.7} и TiB₂, распределенных равномерно по объему частиц. Были определены оптимальные условия ЭИС (1400 °С, 3 мин, 20 МПа) для получения консолидированного материала с относительной плотностью >99.9 %. Смешение, которое произошло в интервале 60 ÷ 90 с, связано с перераспределением частиц порошка и их уплотнением. Быстрое смешение после 120 с уже связано с процессами спекания. Основное уплотнение образца при спекании произошло в интервале температур 800 ÷ 1200 °С. Авторы отмечают, что для получения плотной керамики такого же состава в других работах (при горячем прессовании [57] или ЭИС коммерческих порошков [58]) требовались гораздо большее давление и более высокая температура выдержки.

В работе [59] композит Ti₅Si₃—TiC получен при ЭИС СВС-продуктов горения механически активированной смеси Ti/Si/C. Равномерного распределения фаз композита можно добиться путем механической активации перед синтезом. Активация приводит к образованию большого количества дефектов кристаллической структуры, которые впоследствии выступают в роли центров зародышеобразования и роста новых фаз. Кроме того, уменьшаются диффузионные расстояния за счет более равномерного распределения реагентов в смеси и уменьшения размеров зерен. Механическая активация также снижает температуру горения. В работе [59] после механической обработки реагентов в течение 2 ч в процессе СВС получен порошковый продукт состава Ti₅Si₃ + TiC. При ЭИС продукта СВС образование беспористого материала происходило при 450 °С (при 50 МПа), что является достаточно низкой температурой. Как было отмечено выше, такая высокая способность к спеканию объясняется высокой дефектностью СВС-порошков. В свою очередь, измельчение зерен способствует улучшению механических свойств керамических материалов. Для снятия внутренних напряжений был проведен отжиг образца после спекания. В результате равномерного распределения мелких зерен TiC в матрице Ti₅Si₃ трещиностойкость составила 4.7 ± 0.1 МПа·м^{0.5}, что выше, чем у монофазного Ti₅Si₃ [60] и композитов Ti₅Si₃—TiC, полученных другими методами.

При объединении методов СВС и ЭИС возможно получение керамики, состоящей из трех фаз. В работе [61] таким способом получен композит HfV₂—HfC—SiC. Синтез проводили по реакции



При СВС смеси реагентов, механически активированной в течение 20 мин, получен композит, полностью состоящий из требуемых фаз. ЭИС композиционного порошка (1800 °С, 20 МПа, 30 мин) привело к получению материала с относительной плотностью более 98.5 %. Отмечен незначительный рост зерна во время спекания. Составляющие фазы были равномерно распределены в объеме образца. Трещиностойкость композита HfV₂—HfC—SiC составила 6.2 ± 0.7 МПа·м^{0.5}, что является высоким значением для керамических материалов.

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Метод ЭИС может использоваться для синтеза и консолидации различных интерметаллидов. В работе [62] интерметаллид Ni_3Al был получен реакционным ЭИС при температуре 1100 °С, давлении 40 МПа и выдержке 5 мин. Предварительная механическая обработка исходных порошков никеля и алюминия позволила снизить пористость спеченного материала, а также получить более однородную микроструктуру. В образцах, спеченных из неактивированной смеси порошков, присутствовала фаза NiAl . Такое различие структур связано с дополнительным перемешиванием компонентов и сокращением диффузионных расстояний при механообработке.

В работе [63] реакционным ЭИС получен интерметаллид FeAl . После механической обработки смеси железа и алюминия в течение 4 ч был получен наноструктурированный порошок. Предпочтение отдано реакционному ЭИС как одностадийному процессу. Сравнительное исследование СВС-ЭИС и реакционного ЭИС не проводилось. За счет того, что при ЭИС температурное воздействие на образец кратковременно, применение данного метода позволило сохранить наноструктурированное состояние материала после спекания. Размер кристаллитов спеченного интерметаллида FeAl , рассчитанный из рентгенограммы, был разным для разных направлений: 30 нм для направления (h00) и 50 нм для направления (hh0). Различие размеров кристаллитов авторы связывают с деформацией материала при приложении механического давления во время ЭИС. Размер кристаллитов интерметаллида FeAl , полученного методом СВС, составил ≈ 35 нм и не менялся в зависимости от направления кристаллической решетки.

В работе [64] показано, что в случае формирования композита с матрицей FeAl , упрочненного оксидом иттрия Y_2O_3 , метод ЭИС позволяет получить материал, в котором упрочняющие частицы равномерно распределены по объему. В данной работе механически обработанную смесь порошков FeAl и Y_2O_3 спекали под давлением 70 МПа. Структура полученного материала была представлена зернами микронного размера. Установлено, что при высоких температурах спекания оксидные оболочки частиц разрушались, в то время как при низких температурах такого эффекта не наблюдалось. Авторы отмечают, что ЭИС яв-

ляется сложным процессом, при котором формирование структуры материала определяется несколькими физическими механизмами, такими как пластическое течение и образование расплава.

Интерметаллид FeAl получен при горении механически активированной смеси железа и алюминия [65]. Реакцию проводили с применением давления и под действием электрического тока. Время синтеза составляло 3 ÷ 5 мин, а максимальная температура при горении достигала 1300 °С. Полученные образцы были подвергнуты отжигу в камере экспериментальной установки, где в процессе нагрева регистрировали рентгенограммы образца. Отмечен существенный рост зерна при отжиге в диапазоне температур 450 ÷ 800 °С. С увеличением температуры отжига снижалась твердость интерметаллида, что связано с ростом зерна материала.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ МАТРИЦАМИ

На сегодняшний день существует множество методов получения композитов с металлическими матрицами. Так, в работах [66, 67] демонстрируются возможности получения таких композиционных материалов методом СВС. В монографии [68] описаны особенности синтеза композиционных порошков с титановой связкой, рассмотрены процессы, происходящие при их спекании. Объединение методов СВС и ЭИС позволяет получать композиты с металлическими матрицами с улучшенными механическими свойствами по сравнению с композитами, полученными традиционными методами. Таким способом были получены композиты Ti-TiC в работе [69]. В качестве исходных реагентов использовали порошок сплава Ti-6Al-4V и технический углерод. На первом этапе синтезировали TiC методом СВС, при этом добавляли избыток титана в реакционную смесь. Выбранный подход обеспечивает формирование структуры, в которой частицы TiC окружены титаном. Во время синтеза при высоких температурах титан находится в расплавленном состоянии и покрывает образующиеся частицы TiC , обеспечивая хорошую адгезию на границе раздела фаз. Перед ЭИС к продукту СВС добавляли нужное количество порошка Ti-6Al-4V для формирования композитов Ti-5 \% TiC и Ti-10 \% TiC (по объему). Для спекания композитов с металлически-

ми матрицами требуются более низкие температуры, чем в случае спекания керамических композитов. Спекание композитов с матрицей из титанового сплава проводили при температуре 1100 °С и давлении 20 МПа в течение 2 мин. Матрица композита имеет пластинчатую структуру, а размеры частиц TiC не превышают 30 мкм.

В работе [69] также показана возможность получения образцов композита этого состава больших размеров — дисков диаметром 200 мм. Существенных различий в микроструктуре образца в различных его участках не обнаружено. Предел прочности данного композита выше, чем у матричного сплава, полученного ЭИС.

В работе [70] описано получение композитов с медной матрицей при объединении СВС и ЭИС. При измельчении и механообработке композиционного порошка состава 57 (об.) % TiB₂—Cu (продуктов СВС) к нему дополнительно добавляли медь для получения композитов состава 4.5 (об.) % TiB₂—Cu. Получение порошков с высоким содержанием меди методом СВС не представляется возможным из-за затруднений при горении. В первом случае (способ 1) порошок меди был добавлен в необходимом количестве сразу перед обработкой в мельнице. Во втором же случае (способ 2) продукт СВС предварительно был обработан в мельнице, а затем к нему добавлен порошок меди. Авторы отмечают необходимость механической обработки смеси реагентов (Ti—В—Cu) перед СВС, которая позволяет получить субмикронные частицы TiB₂ в матрице меди и снизить температуру горения. При ЭИС сформированных агломератов 4.5 (об.) % TiB₂—Cu (50 МПа, 650 °С) получены композиты, в которых частицы TiB₂ распределены равномерно в объеме матрицы. Относительная плотность композитов, полученных способом 1, оказалась несколько ниже (96 ÷ 98 %), чем при использовании способа 2 (>98 %). Способ 2 позволил получить материал с более равномерной структурой, чем способ 1, благодаря более эффективному измельчению продукта СВС. При использовании способа 2 достигнута более высокая твердость материала. Микроструктура материала представлена на рис. 4.

Авторами данного обзора методом реакционного ЭИС получены композиты TiC—Cu [71]. Синтез частиц карбида титана осуществлялся за счет реакции между сплавом Ti₂₅Cu₇₅

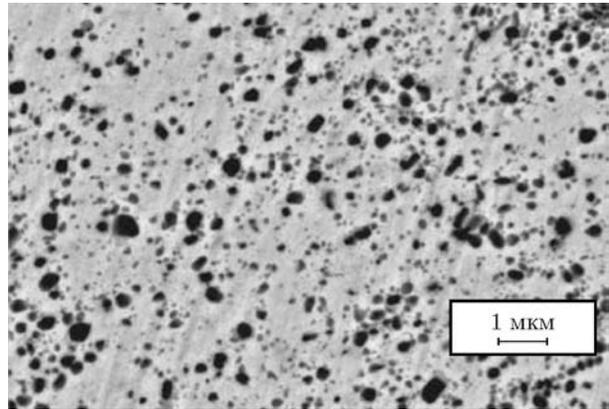


Рис. 4. Микроструктура композита 4.5 (об.) % TiB₂—Cu, полученного ЭИС при 650 °С (продукт СВС подвергался механической обработке с добавочным количеством порошка меди [70])

и углеродом (сажей или наноалмазами) в механически активированной смеси порошков. Было установлено, что в процессах структурообразования важную роль играет реакционная диффузия титана в сплав к границам раздела между частицами сплава с углеродом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный в обзоре подход, заключающийся в ЭИС продуктов СВС, позволяет получать монофазные керамические материалы и композиционные материалы с керамическими и металлическими матрицами, а также интерметаллиды. Относительная плотность таких материалов может составлять 90 ÷ 100 % при должном выборе условий спекания. ЭИС продуктов СВС приводит к образованию более мелкозернистой структуры по сравнению с реакционным спеканием. Считается, что рост зерна при реакционном ЭИС связан с дополнительным тепловыделением во время экзотермической реакции. В то же время характерные особенности СВС-продуктов, такие как малый размер зерна и внутренние напряжения, сохраняются при непродолжительном времени выдержки при ЭИС.

К особенностям структуры материалов, формируемых при ЭИС продуктов СВС, также относится наличие оксидных и других примесей, которые могут приводить к образованию закрытых пор на стадии спекания.

Следует отметить более высокие технологичность и производительность спекания про-

дуктов СВС для получения монофазных и композиционных керамических материалов по сравнению с реакционным спеканием. Для полного прохождения синтеза при реакционном ЭИС часто необходима механическая активация смеси реагентов в течение продолжительного времени (от нескольких часов до суток). При механической обработке порошков происходит дополнительное перемешивание компонентов, повышается дефектность структуры, сокращаются диффузионные расстояния. В случае последовательного применения СВС-ЭИС время механической обработки исходных реагентов можно сократить до 5 ÷ 20 мин. Продолжительность последующего СВС также занимает в среднем несколько минут.

Во многих работах отмечается высокая способность СВС-продуктов к спеканию из-за высокой дефектности их структуры. Соответственно, при спекании продуктов СВС появляется возможность снизить температуру спекания и сократить время выдержки.

В случае композитов с металлическими матрицами получение СВС-продуктов с высоким содержанием металлической связки (не участвующей в экзотермической реакции) не представляется возможным из-за затруднений в прохождении синтеза в такой реакционной смеси. Добавление необходимого количества металлических порошков после механического измельчения продукта СВС решает эту проблему и позволяет формировать композиты нужного состава при последующем ЭИС. Методы ЭИС и СВС также позволяют синтезировать наноструктурированные интерметаллиды и получать из них компакты с малой остаточной пористостью.

Материалы с низкой остаточной пористостью и мелкозернистой структурой, получаемые при ЭИС продуктов СВС, имеют перспективные механические свойства (высокие трещиностойкость, модуль Юнга, твердость и прочность).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рогачев А. С., Мукасян А. С.** Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2012.
2. **Мержанов А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы: ежегодник / под ред. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1983. — С. 6–45.
3. **Рогачев А. С., Мукасян А. С., Мержанов А. Г.** Структура превращение при безгазовом горении систем титан — углерод, титан — бор // Докл. АН СССР. — 1987. — Т. 297, № 6. — С. 1425–1428.
4. **Merzhanov A. G.** History and recent developments in SHS // *Ceram. Int.* — 1995. — V. 21, N 5. — P. 371–379.
5. **Mossino P.** Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis // *Ceram. Int.* — 2004. — V. 30, N 3. — P. 311–332.
6. **Pocheć E., Józwiak S., Karczewski K., Bojar Z.** Fe—Al phase formation around SHS reactions under isothermal conditions // *J. Alloys Compd.* — 2011. — V. 509, N 4. — P. 1124–1128.
7. **Овчаренко В. Е., Лапшин О. В., Боянгин Е. Н., Рамазанов И. С., Чудинов В. А.** Высокотемпературный синтез интерметаллического соединения Ni₃Al под давлением // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2007. — № 4. — С. 63–69.
8. **Tosuna G., Ozlerb L., Kayac M., Orhand N.** A study on microstructure and porosity of NiTi alloy implants produced by SHS // *J. Alloys Compd.* — 2009. — V. 487, N 1–2. — P. 605–611.
9. **Solonenko O. P., Ovcharenko V. E., Ulianskiy V. Yu., Chesnokov A. E., Batraev I. S.** Effect of the microstructure of SHS powders of titanium carbide-nichrome on the properties of detonation coatings // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Techn.* — 2016. — V. 10, N 5. — P. 1040–1047.
10. **Lepakova O. K., Raskolenko L. G., Maksimov Y. M.** Self-propagating high-temperature synthesis of composite material TiB₂—Fe // *J. Mater. Sci.* — 2004. — V. 39, N 11. — P. 3723–3732.
11. **Song M. S., Zhang M. X., Zhang S. G., Huang B., Li J. G.** In situ fabrication of TiC particulates locally reinforced aluminum matrix composites by self-propagating reaction during casting // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2008. — V. 473, N 1–2. — P. 166–171.
12. **Kwon Y.-S., Dudina D. V., Korchagin M. A., Lomovsky O. I., Kim H.-S.** Solid state synthesis of titanium diboride in copper matrix // *J. Metastab. Nanoctyst. Mater.* — 2003. — V. 15–16. — P. 253–258.
13. **Olevsky E. A., Dudina D. V.** Field-assisted Sintering: Science and Applications. — Cham, Switzerland: Springer Int. Publ., 2018.
14. **Orrù R., Licheri R., Locci A. M., Cincotti A., Cao G.** Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // *Mater. Sci. Eng. R.* — 2009. — V. 63, N 4–6. — P. 127–287.
15. **Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U.** The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // *J. Mater. Sci.* — 2006. — V. 41, N 3. — P. 763–777.

16. **Olevsky E. A.** Impact of thermal diffusion on densification during SPS // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2009. — V. 92, N S1. — P. S122–S132.
17. **Holland T. B., Tran T. B., Quach D. V., Anselmi-Tamburini U., Groza J. R., Mukherjee A. K.** Athermal and thermal mechanisms of sintering at high heating rates in the presence and absence of an externally applied field // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2012. — V. 32, N 14. — P. 3675–3683.
18. **Zhang Z.-H., Liu Z.-F., Lu J.-F., Shen X.-B., Wang F.-C., Wang Y.-D.** The sintering mechanism in spark plasma sintering — Proof of the occurrence of spark discharge // *Scripta Mater.* — 2014. — N 81. — P. 56–59.
19. **Hulbert D. M., Anders A., Dudina D. V., Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E. J., Mukherjee A. K.** The absence of plasma in «spark plasma sintering» // *J. Appl. Phys.* — 2008. — V. 104, N 3. — Article number: 033305.
20. **Mamedov V.** Spark plasma sintering as advanced PM sintering method // *Powder Metall.* — 2002. — V. 45, N 4. — P. 322–328.
21. **Orrù R., Cao G.** Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) materials // *Materials.* — 2013. — V. 6, N 5. — P. 1566–1583.
22. **Musa C., Orrù R., Sciti D., Silvestroni L., Cao G.** Synthesis, consolidation and characterization of monolithic and SiC whiskers reinforced HfB₂ ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — V. 33, N 3. — P. 603–614.
23. **Musa C., Orrù R., Sciti D., Cao G.** Spark plasma synthesis and densification of TaB₂ by pulsed electric current sintering // *Mater. Lett.* — 2011. — V. 65, N 19–20. — P. 3080–3082.
24. **Licheri R., Orrù R., Locci A. M., Cao G.** Efficient synthesis/sintering routes to obtain fully dense ZrB₂—SiC ultra-high-temperature ceramics (UHTCs) // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2007. — V. 46, N 26. — P. 9087–9096.
25. **Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G.** Synthesis, densification and characterization of TaB₂—SiC composites // *Ceram. Int.* — 2010. — V. 36, N 3. — P. 937–941.
26. **Licheri R., Musa C., Orrù R., Cao G., Sciti D., Silvestroni L.** Bulk monolithic zirconium and tantalum diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering // *J. Alloys Compd.* — 2016. — N 663. — P. 351–359.
27. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // *Физика горения и взрыва.* — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.
28. **Корчагин М. А., Дудина Д. В.** Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокompозитов // *Физика горения и взрыва.* — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 58–71.
29. **Корчагин М. А., Аввакумов Е. Г., Лепезин Г. Г., Винокурова О. Б.** Тепловой взрыв и самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных смесях SiO₂—Al // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 21–27.
30. **Корчагин М. А.** Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 77–86. — DOI: 10.15372/FGV20150509.
31. **Корчагин М. А., Гаврилов А. И., Бохонов Б. Б., Булина Н. В., Зарко В. Е.** Получение диборида алюминия методом теплового взрыва в механически активированных смесях исходных реагентов // *Физика горения и взрыва.* — 2018. — Т. 54, № 4. — С. 45–54. — DOI: 10.15372/FGV20180406.
32. **Корчагин М. А., Булина Н. В.** Сверхадиабатический режим теплового взрыва в механически активированной смеси вольфрама с сажей // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 112–121. — DOI: 10.15372/FGV20160213.
33. **Licheri R., Musa C., Orrù R., Cao G.** Influence of the heating rate on the in-situ synthesis and consolidation of ZrB₂ by reactive spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2015. — V. 35, N 4. — P. 1129–1137.
34. **Zapata-Solvas E., Jayaseelan D. D., Lin H. T., Brown P., Lee W. E.** Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — V. 33, N 4. — P. 1373–1386.
35. **Sani E., Meucci M., Mercatelli L., Balbo A., Musa C., Licheri R., Orrù R., Cao G.** Titanium diboride ceramics for solar thermal absorbers // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* — 2017. — V. 169. — P. 313–319.
36. **Karthiselva N. S., Murty B. S., Bakshi S. R.** Low temperature synthesis of dense TiB₂ compacts by reaction spark plasma sintering // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2015. — V. 48. — P. 201–210.
37. **Zhang Z. H., Shen X. B., Wang F. C., Lee S. K., Wang L.** Densification behavior and mechanical properties of the spark plasma sintered monolithic TiB₂ ceramics // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2010. — V. 527, N 21–22. — P. 5947–5951.
38. **Khanra A. K., Godkhindi M. M.** Comparative studies on sintering behavior of self-propagating high-temperature synthesized ultra-fine titanium diboride powder // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2005. — V. 88, N 6. — P. 1619–1621.

39. Mishra S. K., Das S., Pathak L. C. Defect structures in SHS produced zirconium diboride powders // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2004. — V. 364, N 1-2. — P. 249–255.
40. Ухина А. В., Дудина Д. В., Корчагин М. А., Матейшина Ю. Г., Булина Н. В., Анисимов А. Г., Мали В. И., Батраев И. С. Синтез и компактирование борида никеля Ni_3B методом электроискрового спекания // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 2016. — Т. 24, № 2. — С. 203–208.
41. Moskovskikh D. O., Song Y., Rouvimov S., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Silicon carbide ceramics: Mechanical activation, combustion and spark plasma sintering // *Ceram. Int.* — 2016. — V. 42, N 11. — P. 12686–12693.
42. Shimizu H., Yoshinaka M., Hirota K., Yamaguchi O. Fabrication and mechanical properties of monolithic $MoSi_2$ by spark plasma sintering // *Mater. Res. Bull.* — 2002. — V. 37, N 9. — P. 1557–1563.
43. Cabouro G., Chevalier S., Gaffet E., Grin Yu, Bernard F. Reactive sintering of molybdenum disilicide by spark plasma sintering from mechanically activated powder mixtures: Processing parameters and properties // *J. Alloys Compd.* — 2008. — V. 465, N 1-2. — P. 344–355.
44. Kurbatkina V. V., Patsera E. I., Levashova E. A., Timofeev A. N. Self-propagating high-temperature synthesis of single-phase binary tantalum-hafnium carbide (Ta, Hf)C and its consolidation by hot pressing and spark plasma sintering // *Ceram. Int.* — 2018. — V. 44, N 4. — P. 4320–4329.
45. Kurbatkina V. V., Patsera E. I., Vorotilo S. A., Levashov E. A., Timofeev A. N. Conditions for fabricating single-phase (Ta, Zr)C carbide by SHS from mechanically activated reaction mixtures // *Ceram. Int.* — 2016. — V. 42, N 15. — P. 16491–16498.
46. Tallarita G., Licheri R., Garroni S., Orrù R., Cao G. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides // *Scripta Mater.* — 2019. — V. 158. — P. 100–104.
47. Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M. C., Mellor W. M., Zhou N., Vecchio K., Luo J. High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics // *Sci. Rep.* — 2016. — V. 6. — Article number: 37946.
48. Castle M., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides // *Sci. Rep.* — 2018. — V. 8. — Article number: 8609.
49. Shcherbakov A. V., Shcherbakov V. A., Barinov V. Yu., Vadchenko S. G., Linde A. V. Influence of the mechanical activation of reaction mixture on the formation of microstructure of ZrB_2 —CrB composites obtained by electrothermal explosions under pressure // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — V. 60, N 2. — P. 61–64.
50. Shcherbakov A. V., Shcherbakov V. A., Barinov V. Yu. Preparation of the ZrB_2 —CrB composites by pressure-assisted electrothermal explosion // *Lett. Mater.* — 2019. — V. 9, N 1. — P. 39–44.
51. Telepa V. T., Alymov M. I., Shcherbakov V. A., Shcherbakov A. V., Vershinnikov V. I. Synthesis of the WC— W_2C composite by electro-thermal explosion under pressure // *Lett. Mater.* — 2018. — V. 8, N 2. — P. 119–122.
52. Vorotilo S., Levashov E. A., Kurbatkina V. V., Kovalev D. Yu., Kochetov N. A. Self-propagating high-temperature synthesis of nanocomposite ceramics $TaSi_2$ —SiC with hierarchical structure and superior properties // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2018. — V. 38, N 2. — P. 433–443.
53. Potanin A. Yu., Vorotilo S., Pogozhev Yu. S., Rupasov S. I., Lobova T. A., Levashov E. A. Influence of mechanical activation of reactive mixtures on the microstructure and properties of SHS-ceramics $MoSi_2$ — HfB_2 —MoB // *Ceram. Int.* — 2019. — V. 45, N 16. — P. 20354–20361.
54. Tsuchida T., Yamamoto S. MA-SHS and SPS of ZrB_2 —ZrC composites // *Solid State Ionics.* — 2004. — V. 172, N 1-4. — P. 215–216.
55. Tsuchida T., Kakuta T. Fabrication of SPS compacts from NbC— NbB_2 powder mixtures synthesized by the MA-SHS in air process // *J. Alloys Compd.* — 2006. — V. 415, N 1-2. — P. 156–161.
56. Musa C., Locci A. M., Licheri R., Orrù R., Cao G., Vallauri D., Deorsola F. A., Tresso E., Suffner J., Hahn H., Klimczyk P., Jaworska L. Spark plasma sintering of self-propagating high-temperature synthesized $TiC_{0.7}/TiB_2$ powders and detailed characterization of dense product // *Ceram. Int.* — 2009. — V. 35, N 7. — P. 2587–2599.
57. Lis J., Majorowski S., Hlavacek V., Puszynski J. A. Combustion synthesis and densification of TiB_2 —TiC composite powders // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 1995. — V. 4, N 3. — P. 275–285.
58. Locci A. M., Orrù R., Cao G., Munir Z. A. Simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC— TiB_2 composites // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2006. — V. 89, N 3. — P. 848–855.
59. Kasraee K., Yousefpour M., Tayebifard S. A. Microstructure and mechanical properties of an ultrafine grained Ti_5Si_3 —TiC composite fabricated by spark plasma sintering // *Adv. Powder Technol.* — 2019. — V. 30, N 5. — P. 992–998.
60. Kasraee K., Yousefpour M., Tayebifard S. A. Microstructure and mechanical properties of Ti_5Si_3 fabricated by spark plasma sintering // *J. Alloys Compd.* — 2019. — V. 779, N 30. — P. 942–949.

61. **Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A. M., Cao G.** Consolidation via spark plasma sintering of HfB_2/SiC and $\text{HfB}_2/\text{HfC}/\text{SiC}$ composite powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis // *J. Alloys Compd.* — 2009. — V. 478, N 1-2. — P. 572–578.
62. **Shevtsova L. I., Lozhkina E. A., Samoilenko V. V., Ivanchik I. S., Mali V. I., Anisimov A. G.** Evaluation of corrosion resistance of Ni_3Al produced by spark plasma sintering of mechanically activated powder mixtures // *Mater. Today: Proc.* — 2019. — V. 12, N 1. — P. 116–119.
63. **Paris S., Gaffet E., Bernard F., Munir Z. A.** Spark plasma synthesis from mechanically activated powders: a versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides // *Scripta Mater.* — 2004. — V. 50, N 5. — P. 691–696.
64. **Grosdidier T., Ji G., Bernard F., Gaffet E., Munir Z. A., Launois S.** Synthesis of bulk FeAl nanostructured materials by HVOF spray forming and Spark Plasma Sintering // *Intermetallics.* — 2006. — V. 14, N 10-11. — P. 1208–1213.
65. **Paris S., Pighini C., Gaffet E., Munir Z. A., Bernard F.** Thermal stability of FeAl intermetallics prepared by SHS sintering // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2008. — V. 17, N 3. — P. 183–188.
66. **Прибытков Г. А., Коржова В. В., Барановский А. В., Криницын М. Г.** Фазовый состав и структура композиционных порошков карбида титана со связкой из стали Р6М5, полученных методом СВС // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* — 2017. — Т. 2. — С. 64–71.
67. **Прибытков Г. А., Криницын М. Г., Коржова В. В., Барановский А. В.** Структура и фазовый состав продуктов СВС в порошковых смесях титана, углерода и алюминия // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* — 2019. — Т. 3. — С. 26–35.
68. **Князева А. Г., Коростелева Е. Н., Криницын М. Г., Крюкова О. Н., Прибытков Г. А., Чумаков Ю. А.** Металломатричные композиты с тугоплавкой дисперсной фазой: синтез, структура, применение. — Томск: Иван Федоров, 2019.
69. **Lagos M. A., Agote I., Atxaga G., Adarraga O., Pambaguian L.** Fabrication and characterization of titanium matrix composites obtained using a combination of self propagating high temperature synthesis and spark plasma sintering // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2016. — V. 655. — P. 44–49.
70. **Kim J. S., Dudina D. V., Kim J. C., Kwon Y. S., Park J. J., Rhee C. K.** Properties of Cu-based nanocomposites produced by mechanically-activated self-propagating high-temperature synthesis and spark-plasma sintering // *J. Nanosci. Nanotechnol.* — 2010. — V. 10. — P. 252–257.
71. **Dudina D. V., Vidyuk T. M., Korchagin M. A., Gavrilov A. I., Bulina N. V., Esikov M. A., Datekyu M., Kato H.** Interaction of a Ti—Cu alloy with carbon: Synthesis of composites and model experiments // *Materials.* — 2019. — V. 12, N 9. — Article number: 1482.

Поступила в редакцию 16.07.2020.

После доработки 07.09.2020.

Принята к публикации 28.10.2020.
