

На правах рукописи

Шкодич Наталья Федоровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ
РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
«Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН».

Научный руководитель	Доктор физико-математических наук, профессор Рогачев Александр Сергеевич
Официальные оппоненты	Доктор физико-математических наук, профессор Шкадинский Константин Георгиевич. Доктор технических наук, профессор Левашов Евгений Александрович
Ведущая организация	Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

Защита диссертации состоится «12» октября 2011 г. в 10⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д 002.092.01 при Учреждении Российской академии наук Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московской области, ул. Институтская, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Автореферат разослан « » сентября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.092.01
к.ф.-м.н.



И.С. Гордополова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Использование процессов горения для получения передовых материалов, а также созданная на основе этого принципа технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) представляют перспективное научно-техническое направление, объединяющее науку о горении и материаловедение. С использованием метода СВС были получены сотни неорганических соединений и материалов, созданы новые технологии и производства. В последнее время предметом интенсивных исследований стало сочетание методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации (МА) реакционных смесей. Являясь одним из наиболее простых, с точки зрения аппаратного оформления, методов воздействия на СВС, механическая активация может служить эффективным средством, позволяющим существенно увеличить возможности протекания химических реакций, в частности, расширить концентрационные пределы горения, менять термические параметры фронта горения (температуру и скорость горения, температуру воспламенения и др.), приводя к изменению структуры и свойств продуктов синтеза.

Таким образом, возможности МА перед СВС чрезвычайно широки. Однако механизм влияния МА на СВС до конца не изучен, что связано со сложностью и многофакторностью этих процессов. Подавляющее большинство работ посвящено экспериментальным исследованиям теплофизических и кинетических особенностей влияния МА на СВС. Несколько теоретических работ, имеющихся на сегодняшний день, не дают исчерпывающего объяснения наблюдаемых экспериментальных явлений.

Анализ состояния исследований в данной области показывает необходимость получения экспериментальных данных, объясняющих механизмы активирования.

В связи с этим понимание сложнейшего механизма влияния МА на структурные изменения и параметры горения в СВС-системах, а также установления корреляции между ними представляет большой научный и практический интерес.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами НИОКР ИСМАН, проектами РФФИ, в рамках программ и проектов отделения химии и наук о материалах РАН:

1. **РФФИ 04-03-81021-Бел2004_а** «Микрогетерогенный режим горения безгазовых смесей» 2004 – 2006.
2. **РФФИ 05-03-32407-а** «Исследование механизмов горения механически активированных СВС-составов для синтеза материалов и управления горением твердых топлив» 2005 – 2007.
3. **РФФИ 07-03-00753-а** «Структурная макрокинетика гетерогенных безгазовых реакций в микро- и нано-системах» 2007 – 2009.
4. Грант президента РФ **НШ-5258.2008.3** «Исследование макрокинетических механизмов высокотемпературных реакций, в том числе процессов безгазового и фильтрационного горения в микро- и нано-структурированных системах» 2008 - 2009.

5. Программа ОХНМ РАН 1-ОХНМ «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» 2010-2012
6. **РФФИ 10-03-00217-а** «Исследование природы активирования реакционных гетерогенных систем при механическом воздействии» 2010 - 2012
7. Грант президента РФ № **НШ-6497.2010.3** «Развитие научных основ структурной макрокинетики процессов горения»
8. **ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРАКТ № 16.513.12.3005** в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» научно-исследовательские работы по лоту шифр «2011-1.3-513-040» по теме: «Разработка композиций и методов синтеза многослойных энерговыделяющих наноструктурированных пленок (фольг) для получения неразъемных соединений чувствительных к нагреву материалов».

Цель работы.

Экспериментально выявить структурные (макро-, микро-, нано- и атомная структуры), фазовые, химические и другие изменения, происходящие во время механического активирования, и установить корреляции этих изменений с характеристиками самовоспламенения и горения гетерогенных реакционных систем.

Задачи исследования.

1. Экспериментально исследовать структурные (макро-, микро-, нано- и атомная структуры), фазовые, химические и другие изменения происходящие в процессе механической активации в реакционных смесях Ni+Al, 3Ti+2BN, 3Ti+SiC+C.
2. Изучить влияние механической активации на закономерности зажигания и горения в активированных смесях Ni+Al, 3Ti+2BN, 3Ti+SiC+C.
3. Установить корреляции структурных и фазовых изменений с характеристиками самовоспламенения и горения в механоактивированных смесях 3Ti+2BN, 3Ti+SiC+C.
4. Изучить последовательность фазовых превращений в активированных смесях Ni+Al при разных режимах нагрева (медленный нагрев и СВЧ).

Объекты исследования.

Основными объектами исследования были реакционные порошковые смеси Ni+Al, 3Ti+2BN, 3Ti+SiC+C, подвергнутые механическому активированию и структурированию.

Научная новизна работы.

1. Впервые определены структурные изменения, происходящие в порошковых смесях 3Ti+2BN и 3Ti+SiC+C при механическом активировании (области когерентного рассеивания, величины микронапряжений / микродеформаций, изменение межплоскостных расстояний в решетке Ti).
2. Экспериментально количественно измерена зависимость удельной площади поверхности контакта реагентов в смеси Ni+Al от продолжительности механического активирования. Показано образование в данной системе наноразмерных областей рентгеноаморфных фаз и твердых растворов.

3. Разработана экспериментальная методика определения температуры самовоспламенения с использованием малых количеств исследуемого состава и впервые получены зависимости температуры воспламенения систем Ni–Al, Ti–BN и Ti–SiC–C от времени механической активации.

4. Установлено, что механическая активация приводит к снижению как температуры самовоспламенения, так и температуры горения на 500 – 600 °C в системах Ti–BN и Ti–SiC–C.

5. Впервые был применен метод динамической рентгенографии с использованием синхротронного излучения для изучения динамики фазо- и структурообразования активированных смесей Ni-Al в режиме СВС и при медленном нагреве. Выявлены основные стадии и температурные интервалы процессов химического превращения и структурообразования в реакционных смесях в зависимости от продолжительности механической активации.

6. Показано существование в системах Ti-BN и Ti-SiC-C твердофазного режима СВС (температура горения ниже температур плавления реагентов).

Практическая значимость работы.

Полученные в работе экспериментальные данные расширяют возможности управления параметрами синтеза, структурой и свойствами продуктов. Они могут быть использованы при создании новых материалов с помощью метода СВС как в лабораторных условиях, так и в промышленных производствах.

Достоверность научных результатов работы.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современных аттестованных методов и методик: растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, прецизионный рентгеноструктурный анализ, динамическая рентгенография с использованием синхротронного излучения, методика измерения температуры инициирования др. Исследования проводились с использованием оборудования: растровый электронный микроскоп-микроанализатор JСХА-733 (JEOL) «Superprobe», рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М, автоматизированный дифрактометр Huber Guinier, просвечивающий электронный микроскоп JEOL 2100, лазерный прибор ANALYSETTE 22 MicroTec plus и др.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах и конференциях: III-V, VIII Всероссийских школах-семинарах по структурной макрокинетике для молодых ученых (2005-2007, 2010), г. Черноголовка; 9-11 Международном симпозиуме «Упорядочение в металлах и сплавах» (2006-2008), г. Ростов-на-Дону, Лoo; 2 French-Russian Workshop on SHS (2006) Villetaneuse, France; VII-IX Международной научно-технической конференции «Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых» (2006-2008), г. Екатеринбург; IX International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis. Faculte des Sciences; Universite de Bourgogne (2007), Dijon, France; Международной конференции «High Mat Tech» (2007), г. Киев, Украина; VI Минского международного форума по тепло и массообмену (2008), г. Минск, Беларусь; Russian-German Travelling Summer School (2008), Erlangen, Germany; Indo-Russian Workshop on Self-propagating High Temperature Synthesis (SHS) (2008),

Bangalore, India; X International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis (2009), Tsakhkadzor, Armenia; International Workshop «Synthesis and commercialization of advanced nanostructured materials and coatings» (2009), Moscow; 5 Saint-Petersburg Young Scientists Conference (2009), Saint-Petersburg; Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Структура и динамика молекулярных систем» (2009), Казань; 7 International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (2010), Bayreuth, Germany; Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы» (2010), г. Казань; Международной научной школы «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» (2010), г. Екатеринбург.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Изменение реакционных свойств гетерогенных СВС-составов Ti–BN, и Ti–SiC–C и Ni–Al при механическом активировании, обусловленное структурными изменениями в компонентах: формированием наноразмерных областей рентгеноаморфных фаз и твердых растворов, уменьшением кристаллитов, накоплением микродеформаций кристаллической решетки.

2. Зависимости температуры самовоспламенения систем Ti–BN, Ti–SiC–C и Ni–Al от продолжительности механического активирования (монотонное снижение на 300 – 600 °C), определенные с помощью разработанной экспериментальной методики измерения температуры самовоспламенения с использованием малых количеств исследуемого состава.

3. Динамику фазо- и структурообразования в активированных смесях Ni–Al в режиме СВС и при медленном нагреве, определенную *in situ* с использованием дифракции синхротронного излучения.

4. Существование твердофазного режима СВС в системах Ti–BN и Ti–SiC–C.

Публикации.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 30 работах, из них 5 статей, входящих в перечень ВАК РФ, 4 статьи в трудах международных симпозиумов и 21 тезис российских и международных конференций.

Личный вклад автора.

Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований, приведенных в данной работе, получены автором самостоятельно. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении идей, экспериментах, обработке полученных результатов, написании статей, докладов, формулировке выводов.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и библиографического списка. Общий объем работы составляет 152 страницы, включая 65 рисунков, 9 таблиц и библиографического списка, включающего 154 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость. Представлены сведения об апробации и достоверности научных результатов работы.

В первой главе представлен общий обзор исследований в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Приведена классификация СВС процессов в зависимости от агрегатного состояния реагентов в зоне реакции, условий протекания синтеза. Рассмотрены процессы первичного и вторичного структурообразования при СВС. Проанализированы современные представления о механизмах безгазового горения.

Выполнен критический обзор литературных данных по механическому активированию реакционных составов. Рассмотрены различные типы конструкций измельчительных аппаратов для механического активирования, широко используемых в настоящее время. Проанализированы результаты экспериментальных работ по исследованию влияния механической активации (МА) на СВС. Особое внимание уделено влиянию механического активирования на особенности формирования структуры продуктов синтеза и параметры СВС. Приведены примеры практического использования, свидетельствующие о широкой востребованности МА и СВС.

Таким образом, литературный обзор показывает, что МА реакционных смесей оказывает сильное влияние на процесс СВС и на образующиеся при этом продукты. Она может стать одним из основных способов управления структурой и свойствами синтезируемых продуктов и материалов. В то же время, пока не существует полного и общепризнанного объяснения природы механического активирования реакционных составов. Это связано, прежде всего, с недостатком экспериментальных данных о взаимосвязи режимов активирования, структуры активированных смесей и характеристиками процесса СВС.

На основе проведенного обзора литературы была сформулирована цель и поставлены задачи данного исследования.

Во второй главе приведены характеристики исходных порошков, используемых для приготовления реакционных смесей. В работе исследовались составы Ni+Al, 3Ti+2BN, 3Ti+SiC+C, подвергнутые механическому активированию и структурированию. Система Ni-Al была выбрана в качестве модельной, которая хорошо изучена, но механизм активирования еще не раскрыт. Изучение систем Ti-BN и Ti-SiC-C является продолжением работ лаборатории «Динамики микрогетерогенных процессов» ИСМАН РАН. Данные системы трудно зажигаемые, поэтому МА для них интересна возможностью снизить температуру зажигания.

Механическую активацию реакционных смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в среде аргона (центробежное ускорение шаров 90g). Исследуемые реакционные смеси в заданных массовых соотношениях загружались в барабаны мельницы вместе с измельчающими

шарами. Шихта подвергалась обработке при соотношениях масс шаров (Ш) и материала (М) Ш:М=20:1. Продолжительность помола составляла 20с, 40с, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30 минут.

Методом дисперсионного анализа определялись распределения частиц по размерам активированных порошков на лазерном приборе ANALYSETTE 22 MicroTec plus фирмы FRITSCH.

Структуру, элементный состав, морфологию активированных смесей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JСХА-733 “Superprobe” фирмы JEOL (Япония), оборудованном микроанализатором.

Дополнительно, структура активированных смесей Ni+Al исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL 2100 в режиме сканирования

Фазовый состав реакционных активированных смесей и их СВС-продуктов определяли при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha 1$ -излучении.

Метод динамической рентгенографии на источнике синхротронного излучения (СИ) использовался для исследования изменения химического и фазового состава активированных образцов Ni+Al в процессе горения и медленного нагрева.

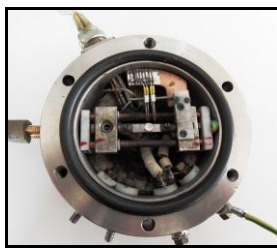
Эксперименты проводились на синхротронном источнике (ИЯФ, Новосибирск). Длина волны монохроматизированного пучка для синхротронного канала составляла 1,5215 Å.

Исследования структурных характеристик активированных порошков, а также их продуктов горения выполняли методом прецизионного рентгеноструктурного анализа в $\text{CuK}\alpha 1$ -излучении на автоматизированном Huber Guinier дифрактометре. Измерения проводили при напряжении в трубке 40 кВ и токе 30 мА в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ и в интервале углов 2θ от 8 до 90° . Полуширину функции разрешения прибора определяли в специальном эксперименте на стандартном (NIST Standart Reference Powder 660a) порошкообразном образце гексаборида лантана LaB_6 .

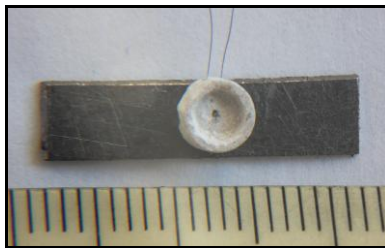
Обработка дифрактограмм реализовывалась с помощью программы FullProf, созданной J.Rodriguez-Carvajal (Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France). В программе используется метод полнопрофильного анализа Ритвельда, в котором описывается профиль всей экспериментальной картины рассеяния и проводится сравнительный анализ с теоретической рентгенограммой.

В результате уточнения с помощью программы Fullprof были рассчитаны размеры областей когерентного рассеивания и микронапряжения, а также изменения межплоскостных расстояний Ti активированных смесей и их продуктам горения для систем Ti–BN и Ti–SiC–C.

Для активированных смесей Ti+BN и Ti+SiC+C определялись зависимости температуры и скорости горения от времени МА. Образцы в форме цилиндра диаметром 10 мм и высотой 15 мм устанавливались вертикально в реакционную камеру. Безгазовое горение осуществлялось в камере постоянного давления (1 атм.) в атмосфере аргона и фиксировалось видеокамерой. Температура горения измерялась вольфрам-рениевой термопарой и определялась по температурным профилям горения. Средняя скорость горения определяется по видеозаписям.



а)



б)

Рис. 1. Экспериментальная установка для определения температуры воспламенения: а) внешний вид установки; б) графитовая подложка и тигель из нитрида бора.

Для определения температуры самовоспламенения активированных смесей была разработана методика с использованием малых количеств исследуемого вещества. Образцы представляли собой прессованные таблетки и прокатанные пластины. Эксперименты проводились в реакционной камере в среде аргона в режиме теплового взрыва при давлении 1 атм. Образцы устанавливались в тигель из нитрида бора диаметром 3 мм. Температура воспламенения образца фиксировалась посредством вольфрам-рениевой термопары, которая устанавливалась в нижнем торце тигля. Обеспечивался хороший контакт между термопарой и исследуемым образцом. Графитовая подложка (рис. 1.) нагревалась электрическим током и передавала тепло образцу. Температура воспламенения определялась по характерному излому на кривой температурного профиля.

Третья глава посвящена изучению влияния механической активации на СВС в системе Ni+Al. Проведено комплексное исследование эволюции микроструктуры и кристаллической (атомной) структуры активированных реакционных смесей Ni+Al в зависимости от времени активирования и различных фракций частиц.

По данным дисперсионного анализа распределение частиц по размерам в стехиометрической смеси Ni+Al представляет собой суперпозицию распределения для Ni и Al с учетом стехиометрических коэффициентов (рис. 2.а).

Уже после непродолжительной механической активации (15 - 60 с) на графике распределения (рис. 2.б) наблюдается появление второго пика в диапазоне 100 - 1000 мкм и максимумам ~450 мкм.

Это объясняется тем, что образовавшиеся крупные частицы представляют собой еще непрочные агломераты, которые разрушаются в процессе диспергирования в жидкости. Появление частиц больших размеров (порядка 450-500 мкм) на начальных временах активации, еще раз подтверждает описанное в литературе формирование композитных частиц, размеры которых значительно превышают размеры частиц исходных компонентов.

По мере увеличения продолжительности механической активации кривые распределения смещаются в область больших размеров (рис. 2.в,г). Эти результаты хорошо коррелируют с данными электронной микроскопии порошковых проб.

Более продолжительная активация до 8 минут (рис. 2.д,е) приводит к смещению кривой распределения диаметров частиц в область меньших размеров с максимумом 250 ÷ 300 мкм.

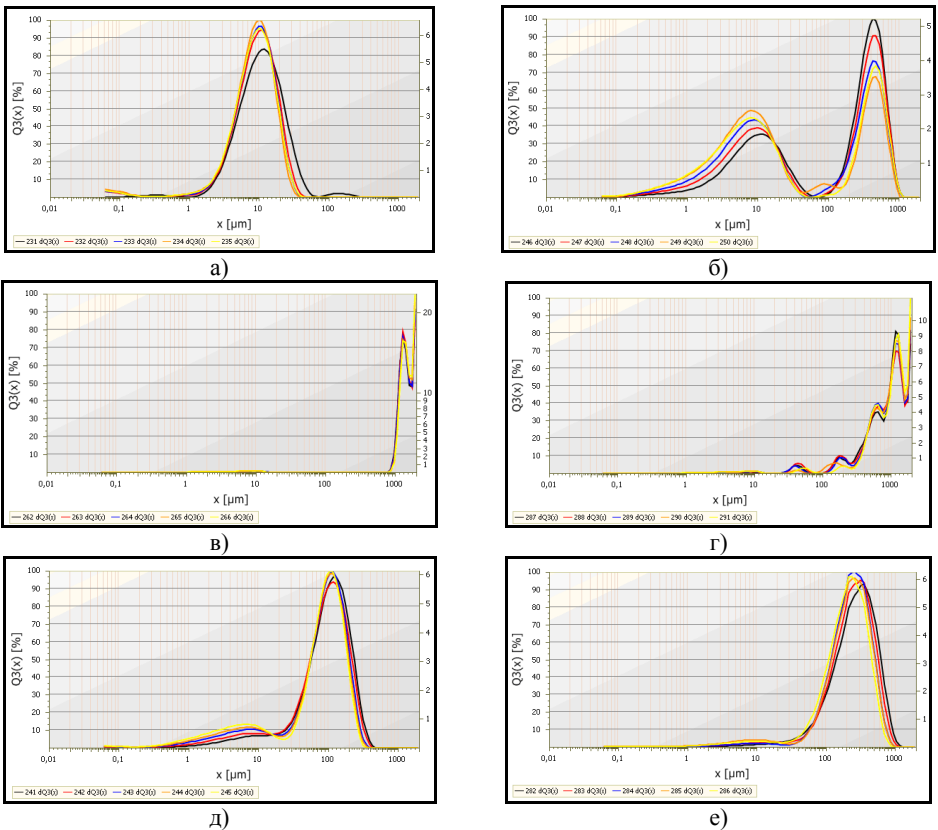


Рис. 2. Частотное распределение диаметров частиц в смеси Ni+Al в зависимости от времени механической активации: а) Ni+Al – 0; б) Ni+Al – 1; в) Ni+Al – 2; г) Ni+Al – 6; д) Ni+Al – 7; е) Ni+Al – 8 мин.

Именно на продолжительных временах активации по данным электронной микроскопии по мере роста композитных частиц наблюдается их уплотнение и дробление на более мелкие.

Для исследования внутренней микроструктуры активированных частиц, были приготовлены микрошлифы и получены фотографии в отраженных электронах. При этом активированные смеси были разделены на фракции (< 100 мкм; 100 мкм ÷ 315 мкм; 315 мкм ÷ 500 мкм; > 500 мкм) с помощью сит, и каждая фракция исследована в отдельности. Наиболее типичные микроструктуры представлены на рис. 3.

Как для мелкой фракции, так и для крупной процесс механической активации приводил к измельчению и однородному перемешиванию исходных реагентов.

По фотографиям микроструктуры шлифов, образцов спрессованных из активированных смесей Ni+Al различных фракций, методом случайных секущих было определены зависимости удельной площади поверхности контакта в активированных смесях Ni+Al от времени механической активации и размера частиц.

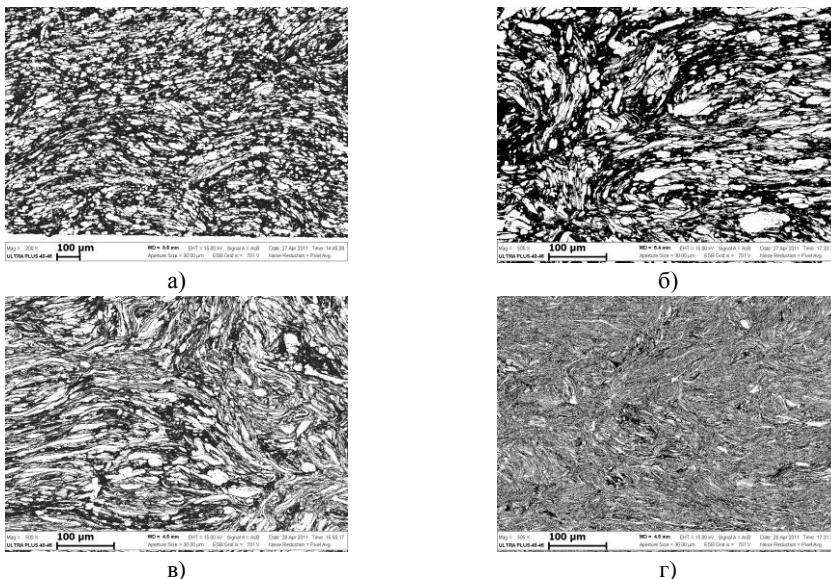


Рис. 3. Микроструктура смеси Ni+Al (фракция > 500мкм) в зависимости от времени механической активации: а) 15 с; б) 1 мин; в) 3 мин; г) 7 мин (×500)

Установлено, что в процессе механической активации до 7 минут удельная площадь поверхности контакта реагентов возрасла для каждой фракции примерно в 15-20 раз (рис.4.).

Исследование микроструктуры активированных составов с большим увеличением позволило выявить наноразмерные структурные составляющие, которые не наблюдаются в исходной реакционной смеси и не относятся ни к фазе Ni, ни к фазе Al.

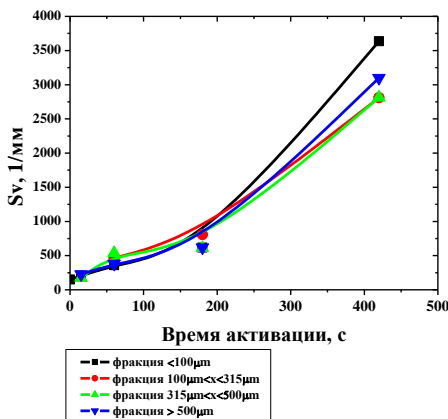


Рис. 4. Зависимость удельной площади поверхности контакта реагентов в смеси Ni+Al от времени механической активации.

На рисунке 5 представлены примеры таких структурных составляющих. По морфологии они напоминают клубы или струи дыма, а промежуточная яркость в режиме отраженных электронов говорит о том, что их средний атомный вес является промежуточным между никелем (белая фаза) и алюминием (темно-серая фаза).

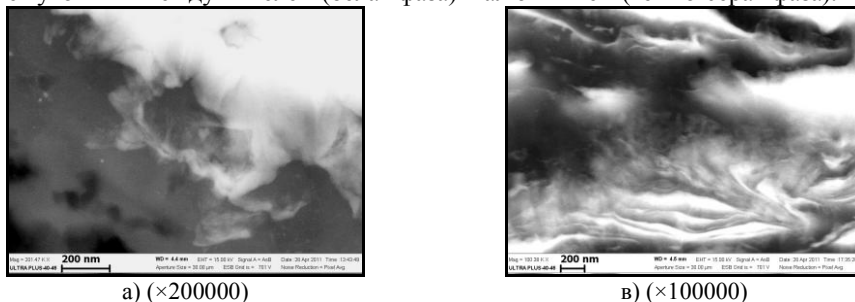


Рис. 5. Микроструктура смеси Ni+ Al: а) 1 мин; в) 7 мин.

Так как микронзондовый анализ шлифов имеет локальность 1-3 мкм, а размеры рассматриваемых структурных составляющих значительно меньше, для анализа состава была использована просвечивающая электронная микроскопия (JEOL 2100).

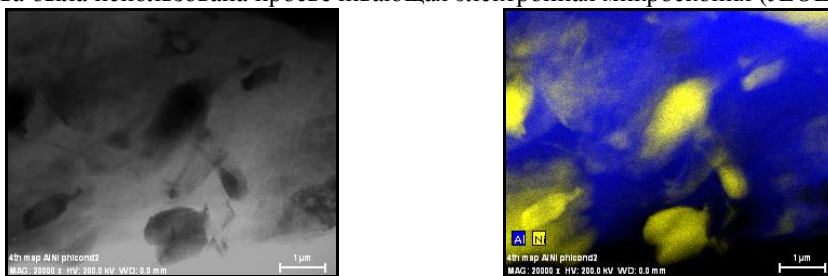


Рис. 6. Микроструктура смеси Ni+Al активированной в течение 3 мин.

Как видно из рисунка 6, обсуждаемые структурные составляющие содержат как никель, так и алюминий. Можно предположить, что они представляют собой области твердого раствора никеля в алюминии, образовавшиеся в результате трения потока алюминия о поверхность никеля, уноса никелевых атомов и кластеров с поверхности и быстрой закалки.

Однако рентгенофазовый анализ не показал наличие новых фаз. Это говорит о том, что обнаруженные наноразмерные структурные составляющие рентгеноаморфны.

Сравнение результатов рентгенофазового анализа активированной и исходной смеси Ni+Al показало, что до 8 минут механического активирования интенсивность дифракционных линий Al и Ni уменьшается и происходит их уширение, не появляется никаких новых пиков интенсивностей и сохраняются все старые, т.е. в процессе активации не образуются продукты реакции. Критическое значение продолжительности активирования Ni+Al, при которых образовывается фаза кристаллического продукта NiAl, составляет 9 минут.

Впервые исследована зависимость температуры воспламенения от времени активации и различных фракций смеси Ni+Al. Полученные результаты представлены на рис. 7.

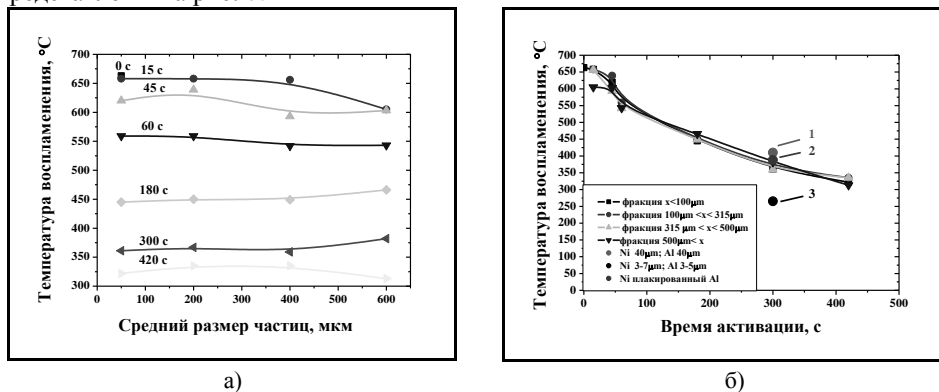


Рис. 7. Зависимость температуры воспламенения от времени механической активации и фракции частиц для стехиометрической смеси Ni+Al.

Температура инициирования неактивированной смеси составляет 650 °С. После непродолжительной механической активации (15 с.) наблюдалось снижение температуры воспламенения на 50 °С только для самой крупной фракции (> 500 мкм), т. е. там, где смесь состояла из крупных композитных частиц (рис. 7.а)

Дальнейшее увеличение времени механической активации приводит к более однородному перемешиванию исходных компонентов между собой и формированию композитов, состоящих из чередующихся слоев исходных компонентов Al и Ni, толщина которых уменьшается с увеличением продолжительности механической обработки. Таким образом, в процессе механической активации температура воспламенения реакционных смесей снижается на 300-400 градусов (рис. 7.б) и зависит от фракции смеси лишь при малом времени активации на стадии формирования слоистых композитных частиц Ni+Al.

В результате проведенных экспериментов методом динамической рентгенографии на синхротронном источнике, были получены серии дифракционных спектров для активированных смесей Ni+Al, характеризующих динамику фазообразования в режиме СВС и при медленном линейном нагреве.

При проведении экспериментов в режиме СВС наблюдалась одна промежуточная интерметаллидная фаза Ni₅Al₃.

Более сложная картина изменения дифрактограмм наблюдается при линейном нагреве состава Ni+Al в диапазоне температур от 50 °С до 750 °С (рис. 8.). Установлено, что при медленном повышении температуры до 150 °С четко выраженных изменений не наблюдается. Начиная со 150 °С линейный нагрев приводит к снижению интенсивности пиков Al и Ni и зарождению промежуточных фаз с избытком алюминия, а именно фазы NiAl₃, Ni₃Al₄, Ni₅Al₃ и Ni₂Al₃. Начало образования конечного продукта NiAl наблюдается при 475 °С.

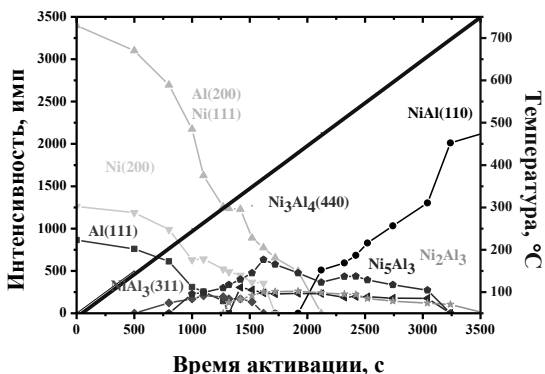


Рис. 8. Динамика дифракционных пиков при линейном нагреве активированной смеси Ni+Al

Четвертая глава посвящена исследованию влияния механической активации на СВС в системе Ti-BN.

Исследование фазо- и структурообразования проводилось методами дисперсионного анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и прецизионного рентгеноструктурного анализа.

Проведенные на сканирующем электронном микроскопе исследования показали, что исходная смесь содержала частицы Ti и BN (рис. 9.а). Уже на ранних стадиях активации порошковых смесей исходных реагентов начинается образование агломератов (рис. 9.б).

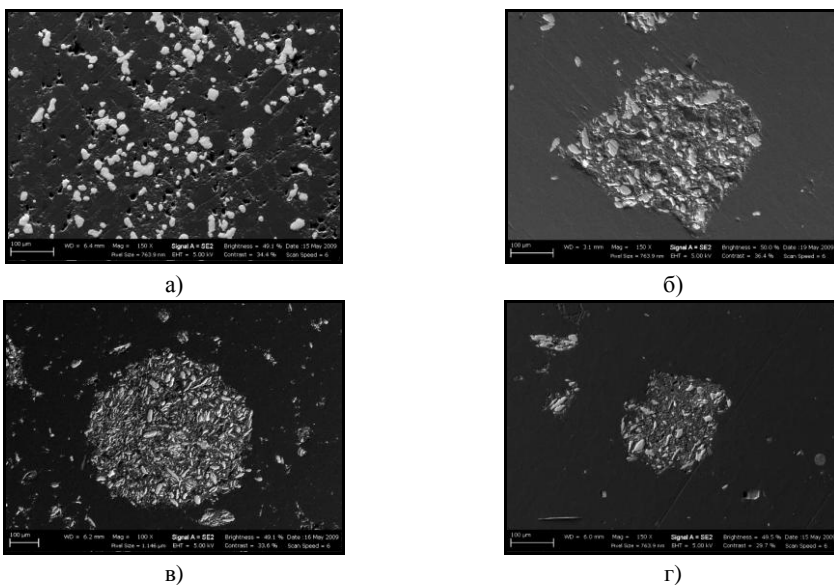


Рис. 9. Микроструктура реакционной смеси 3Ti+2BN в процессе механической активации: а) 0 минут, б) 3 минут, в) 9 минут и г) 15 минут.

Дальнейшая активация приводит к росту, плотности ранее образовавшихся композитных частиц (рис. 9.в) и одновременно уменьшению содержания в смеси частиц исходных компонентов Ti и BN. Достигая определенного критического размера, крупные агломераты дробятся (рис. 9.г) на более мелкие композитные частицы, происходит их дальнейшее перемешивание.

Проведенный дисперсионный анализ для исходной и активированных смесей 3Ti+2BN показал, что распределение размеров частиц в исходной смеси наблюдается в интервале от 1÷100 мкм и максимумом 12 мкм. После механической активации (3 мин) распределение частиц становится более узким, также не появляется пик распределения соответствующего более крупному размеру частиц (агломератам), как в случае с Ni+Al (рис. 2.б), которые наблюдаются по данным сканирующей электронной микроскопии.

Отсутствие пиков на графиках распределения, соответствующих размерам образовавшихся агломератов в процессе механической активации, можно объяснить особенностями подготовки образцов для дисперсионного анализа. В процессе активации образуются непрочные агломераты из частиц Ti и BN, которые разрушаются под действием ультразвука. В результате, на всех графиках виден только пик, соответствующий распределению по размерам исходных частиц.

Экспериментальное исследование структурных характеристик активированных порошков, а также их СВС-продуктов были выполнены методом рентгеноструктурного анализа.

Прецизионные дифракционные исследования активированных порошков выполняли в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении на автоматизированном Huber Guinier дифрактометре.

С увеличением времени механической активации интенсивность дифракционных пиков Ti уменьшается и происходит их уширение. Это обусловлено измельчением частиц Ti и созданием большого количества неравновесных дефектов и напряжений в процессе интенсивной пластической деформации, реализующейся в условиях МА (90g) в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Дифракционные рефлексы, соответствующие BN с увеличением времени активации стремительно уширяются и уже к трем минутам их интенсивности сравнимы с уровнем фона. Данное явление свидетельствует о разрушении кристаллической структуры (аморфизации) BN в процессе механической активации.

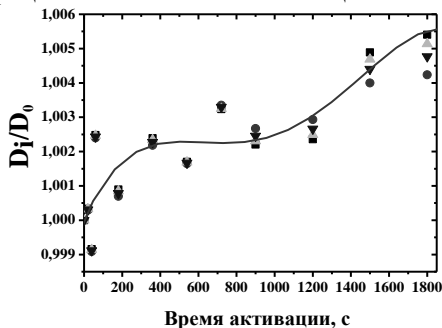


Рис. 10. Изменение межплоскостного расстояния кристаллической решетки Ti в смеси Ti+BN в процессе механической активации.

С увеличением времени механической активации наблюдалось смещение положения пиков исходных реагентов в область меньших углов. Межплоскостное расстояние в кристаллической решетке Ti в процессе МА ступенчато увеличивалось, как показано на рисунке 10, т.е. решетка Ti расширялась.

Методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) с помощью программы «FullProf» были определены размеры микрокристаллитов Ti и величина микронапряжений в активированных смесях Ti+BN (рис. 11.).

После непродолжительной активации (от 0 до 40 секунд) наблюдалось резкое уменьшение размера кристаллитов в смеси Ti+BN. Затем в промежутке от 40 секунд до 9 минут размер частиц Ti оставался постоянным. Дальнейшая активация от 9 до 15 минут вновь приводила к уменьшению частиц Ti и BN в смеси. После механической активации размер микрокристаллитов Ti составил примерно 25 нм.

Установлено, что с увеличением времени активации до 30 минут размер микрокристаллитов Ti в смеси 3Ti+2BN уменьшался в несколько раз и в итоге составил 25-26 нм. Изменение величины внутренних напряжений в смеси Ti+BN носило обратный характер.

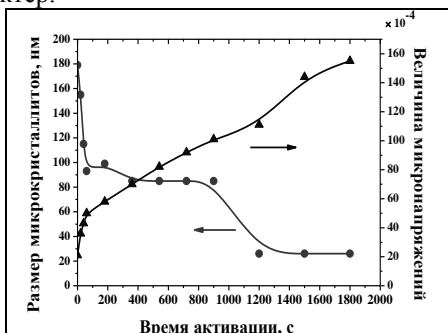


Рис. 11. Зависимость размера микрокристаллитов и величины микронапряжений Ti в смеси Ti+BN от времени активации в планетарной шаровой мельнице АГО-2.

На основе полученных результатов были выполнены исследования параметров горения и воспламенения в активированных смесях 3Ti+2BN. Экспериментально установлено существенное снижение температуры воспламенения, на 500 градусов, в смеси Ti+BN (рис. 12.), причем эта температура монотонно уменьшается при увеличении продолжительности активирования.

Следует отметить, что значения температуры воспламенения для прокатанных пластин и для спрессованных таблеток совпадали, не наблюдалось влияние плотности и способа приготовления образцов на температуру воспламенения.

Не активированный образец горел со скоростью 3,8 мм/с, температура горения составила 1772 °С. Продолжительная механическая активация к снижению температуры горения примерно на 500 градусов и после 30 минут активации составила 1167 °С. Снижение температуры горения можно объяснить частичным перемешиванием реагентов еще до начала горения.

Зависимость скорости горения от времени активации носит более сложный характер (рис. 13.).

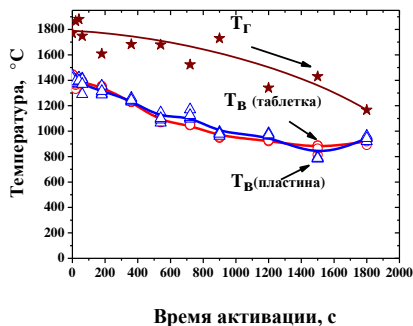


Рис. 12. Зависимости температуры горения и воспламенения от времени механической активации для активированных смесей 3Ti+2BN.

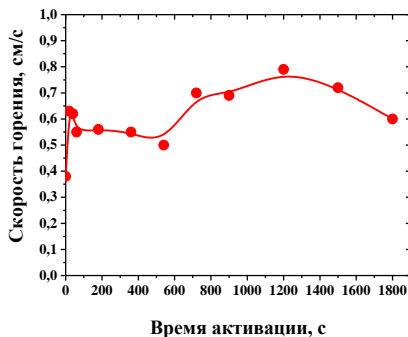


Рис. 13. Зависимость скорости горения от времени механической активации для активированных смесей 3Ti+2BN.

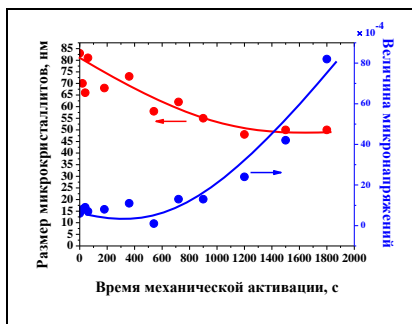
В целом механическая активация приводит к увеличению скорости горения в 1,5 раза в системе Ti-BN. Полученные результаты показывают существование прямой связи параметров воспламенения и горения со структурными характеристиками реакционной смеси. Основные структурные изменения включают:

- уменьшение размеров частиц титана и связанное с этим увеличение площади контакта реагентов (по данным электронной микроскопии);
- накопление дефектов кристаллической решетки титана, что приводит к уменьшению размеров микрокристаллитов (областей когерентного рассеяния), проявляющееся в уширении дифракционных рентгеновских пиков;
- некоторые изменения кристаллической структуры, приводящие к смещению максимумов дифракционных пиков, причем для состава Ti+BN межплоскостные расстояния в решетке Ti возрастают.

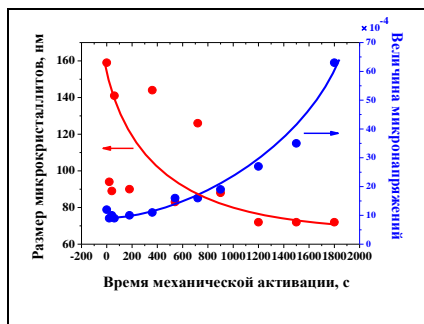
Для активированных смесей было установлено существенное снижение температуры самовоспламенения, причем эта температура монотонно уменьшается при увеличении продолжительности активирования. Максимальная температура горения также снижается. Электронно-микроскопическое исследование продуктов, полученных из активированных смесей 3Ti+2BN, показало, что продукт состоит из субмикронных частиц

Методом Ритвелда были уточнены кристаллические структуры СВС-продуктов, полученные из активированных смесей 3Ti+2BN. По уточненным данным с использованием программы Fullprof были рассчитаны размеры микрокристаллитов и величина микронапряжений образовавшихся СВС-продуктов: TiN и TiB₂.

С увеличением времени механической активации наблюдалось уменьшение размеров кристаллитов продуктов горения TiN и TiB₂ с 160 нм до 72 нм и с 83 нм до 50 нм соответственно (рис. 14.). Частично это связано с измельчением исходных реагентов и увеличением удельной площади поверхности контакта между реагентами в смеси, скорости горения в процессе МА, и как следствие снижением максимальной температуры горения.



а)



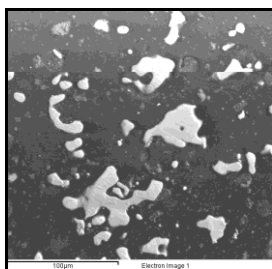
б)

Рис. 14. Зависимости размеров микрокристаллитов и величины микронапряжений от времени механической активации для продуктов реакции а) TiB_2 и б) TiN .

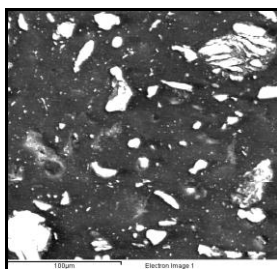
Таким образом, исследования продуктов синтеза показали, что в некоторых случаях особенности кристаллической структуры реагентов переносятся в продукты (уменьшение микрокристаллитов, микронапряжения).

Пятая глава посвящена исследованию влияния механической активации на СВС в системе $Ti-SiC-C$.

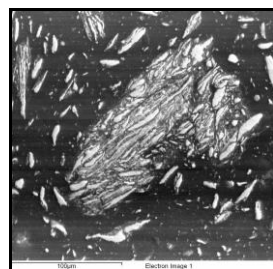
Исследования морфологии и микроструктуры порошковых смесей $3Ti+SiC+C$ в зависимости от продолжительности механической активации были выполнены методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 15.).



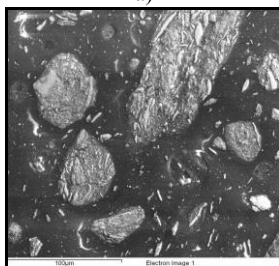
а)



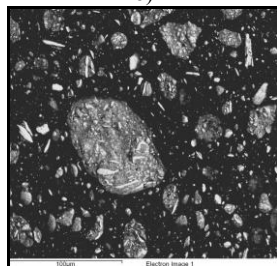
б)



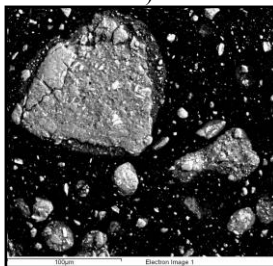
в)



г)



д)



е)

Рис. 15. Микроструктура реакционной смеси $3Ti+SiC+C$ в зависимости от продолжительности механической активации: а) 0; б) 1; в) 3; г) 9; д) 25; е) 30 минут.

На фотографиях, представленных на рис. 15 хорошо видно влияние МА на морфологию и размер частиц порошка в системе Ti-SiC-C на ранних временах активации (1 мин) начинается образование слоистых механокомпозитов, в результате интенсивной пластической деформации исходных компонентов. Как показано на рисунке 15.в, механоактивация приводит к росту образовавшихся ранее агломератов. Дальнейшее увеличение времени МА способствует уплотнению механокомпозитов. Одновременно происходит их дробление на более мелкие. В конечном итоге механическая активация приводит к формированию так называемых механокомпозитов, в которых частицы исходных компонентов распределены между собой на наноуровне.

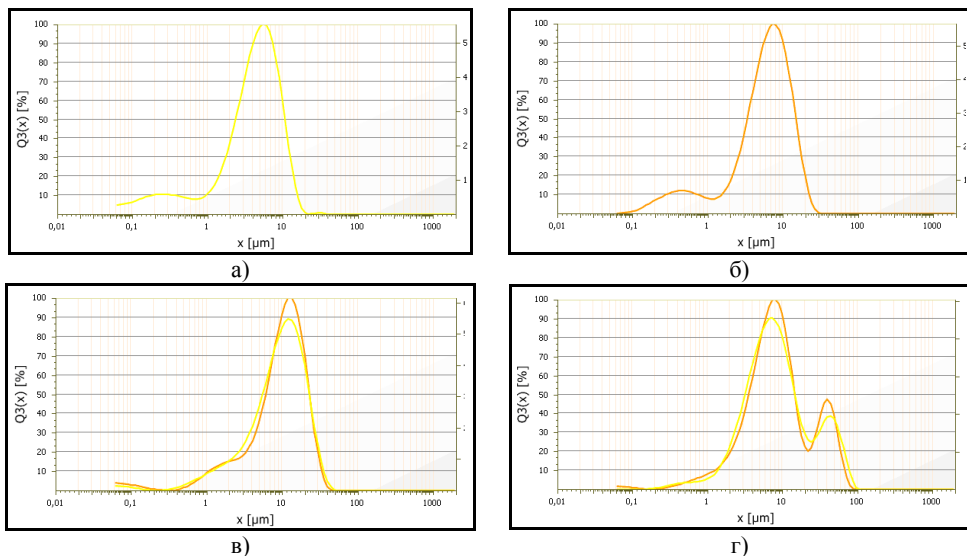


Рис. 16. Частотное распределение диаметров частиц в смеси 3Ti+SiC+C в зависимости от времени механической активации: а) 0 мин; б) 6 мин; в) 12 мин; г) 30 мин.

По результатам дисперсионного анализа распределение диаметров частиц в исходной смеси 3Ti+SiC+C (рис. 16.а) наблюдается в области от 0,2 мкм до 100 мкм и максимумами 0,4 мкм и 7 мкм. Распределение по диаметру частиц, приходящихся на первый пик, соответствуют размеру частиц исходных реагентов SiC и C. Распределение по диаметру частиц, приходящихся на второй пик, соответствуют размеру частиц Ti в исходной смеси. В процессе механической активации доля частиц, соответствующая размерам исходных реагентов SiC и C уменьшается, вследствие налипания их на частицы Ti (рис. 16.б, в).

Продолжительная активация до 30 минут (рис. 16.г) приводит к появлению на графике распределения пика с диаметром частиц в интервале 20÷100мкм, что подтверждает формирование достаточно прочных композитных частиц, состоящих из исходных реагентов Ti, SiC и C.

По результатам рентгенофазового анализа наблюдается снижение интенсивностей и уширение линий дифракционных пиков исходных компонентов, обусловленные диспергированием частиц исходных реагентов и созданием в них большого количества неравновесных дефектов и внутренних напряжений (рис. 17.). После 3 минут механической активации почти полностью исчезает пик графита С (002), что свидетельствует о переходе этого реагента в рентгеноаморфное состояние.

Механическая активация порошковой смеси $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$ в высокоэнергетичной мельнице АГО-2 до 30 минут не приводит к образованию, каких-либо новых фаз.

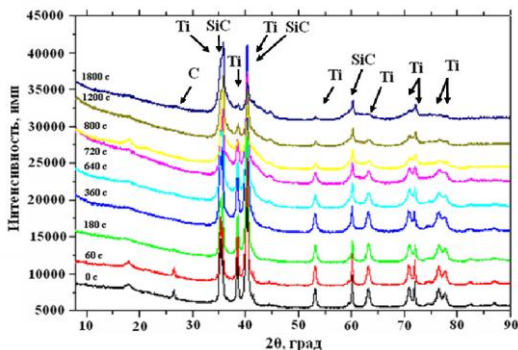


Рис. 17. Рентгенограммы активированных смесей $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$.

Методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) с использованием программы «FullProf» были уточнены рентгенограммы активированных смесей.

В результате обработки и уточнения профилей рефлексов для исходной и активированных смесей $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$ были определены размеры кристаллитов и величина микронапряжений Ti (рис. 18.).

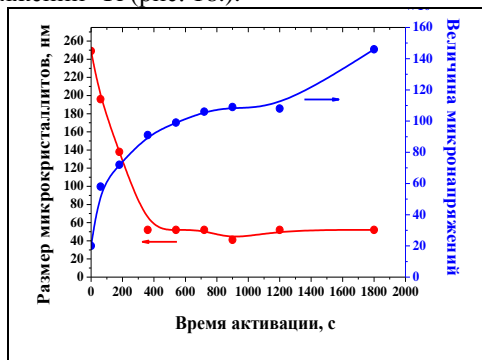


Рис. 18. Зависимость размера микрокристаллитов и величины микронапряжений Ti в смеси $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$ от времени активации в планетарной шаровой мельнице АГО-2.

Установлено, что с увеличением времени активации размер кристаллитов Ti в смеси $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$ уменьшался и после 9 минут активации составил около 50 нм. Более продолжительная активация до 30 минут не привела к изменению размеров кристаллитов (ОКР) Ti.

Величина внутренних напряжений Ti в смеси 3Ti+SiC+C возрастала на всем протяжении механической активации.

В процессе МА для системы Ti-SiC-C наблюдалось сжатие кристаллической решетки Ti, вследствие уменьшения межплоскостного расстояния Ti (рис. 19.).

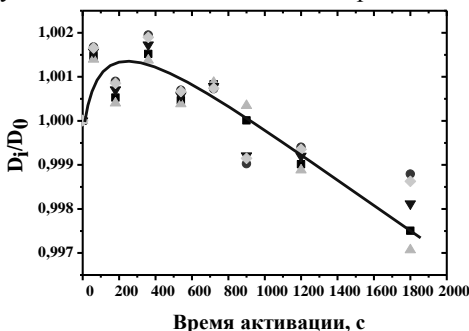


Рис. 19. Изменение межплоскостного расстояния кристаллической решетки Ti в смеси Ti+SiC+C в процессе механической активации.

В результате проведенных экспериментов по определению температуры и скорости горения установлено, что значения температуры и средней скорости горения существенно зависят от времени механической активации.

Не активированный образец горит со скоростью 6,4 мм/с, при температуре горения – 1689 °С. На начальной этапе механической активации уже к 3 минутам наблюдается увеличение скорости горения до 7,3 мм/с, при более продолжительной активации скорость горения снижается и к 9 минутам составила 0,22 мм/с. Следует отметить, что образец после 9 минут активации горел спиновом режиме, образцы с большим временем активации поджечь не удалось. Таким образом продолжительность механической активации до 30 минут приводила к снижению температуры горения смеси примерно на 300 °С.

Экспериментальные исследования температуры воспламенения смесей 3Ti+SiC+C (рис. 20.) показали, что температура воспламенения для данной системы незначительно зависит от способа приготовления образцов.

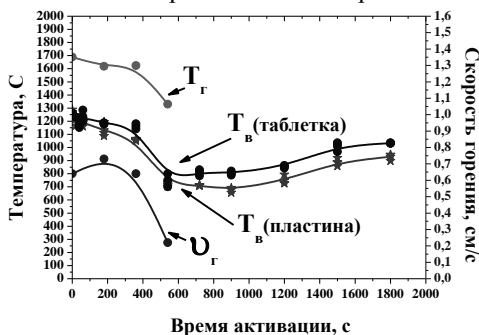


Рис. 20. Зависимости температуры, скорости горения и воспламенения от времени механической активации для активированных смесей 3Ti+SiC+C.

Механическая активация до 9 минут приводит к существенному снижению температуры инициирования в активированных смесях $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$.

Наиболее вероятной причиной снижения температуры воспламенения представляется накопление дефектов типа атомов внедрения, которые могут увеличивать диффузионную проницаемость кристаллической структуры, а также образование твердых растворов неметаллических атомов (C, Si) в титане.

В заключении на основе полученных результатов сделано предположение о том, что основное влияние на реакционные свойства гетерогенных систем оказывает формирование под действием интенсивного механического воздействия наноразмерных областей рентгеноаморфных фаз и твердых растворов. Так как твердые реагенты в этих областях перемешаны практически на атомном уровне, реакция в них начинается при относительно низкой температуре и инициирует горение во всем образце.

ВЫВОДЫ:

1. Проведено исследование микроструктуры, кристаллической структуры и фазового состава активированных смесей $\text{Ni}+\text{Al}$, $3\text{Ti}+2\text{BN}$, $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$. Показано, что в результате активирования происходят следующие структурные изменения:

- удельная площадь поверхности контакта металлических реагентов возрастает до 20 раз;

- размер областей когерентного рассеяния для Ti монотонно уменьшается от 180 нм до 25 нм для состава $3\text{Ti}+2\text{BN}$ и от 250 нм до 50 нм для состава $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$ с увеличением времени активирования;

- межплоскостные расстояния в титане монотонно увеличиваются с увеличением продолжительности активирования для состава $3\text{Ti}+2\text{BN}$, прирост достигает 0,55% относительно исходной величины, а для состава $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$ наблюдается уменьшение межплоскостных расстояний в титане на величину 0,25%;

- дифракционные пики неметаллических реагентов BN и C (графит) полностью исчезают уже через 3 минуты активирования, пики SiC сильно уширяются;

- критическое значение продолжительности активирования $\text{Ni}+\text{Al}$, при которых начинается образование фазы кристаллического продукта NiAl, составляет 9 мин; в смесях $3\text{Ti}+2\text{BN}$ и $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$ новых фаз не наблюдается вплоть до времени активирования 30 минут.

2. Впервые обнаружено образование в механически активированных составах $\text{Ni}+\text{Al}$ наноразмерных областей рентгеноаморфной фазы, которая содержит как никель, так и алюминий. Эти области появляются уже на ранних стадиях активирования (с 1 мин), их объемное содержание увеличивается по мере возрастания продолжительности механической активации.

3. С помощью разработанной методики определения температур самовоспламенения активированных смесей, впервые определены зависимости температуры воспламенения систем $\text{Ni}-\text{Al}$, $\text{Ti}-\text{BN}$ и $\text{Ti}-\text{SiC}-\text{C}$ от времени механической активации. Показано, что температуры самовоспламенения

монотонно снижаются: для системы Ni–Al на 300÷350 °С; для системы Ti–BN на 500 ÷ 600 °С; для системы Ti–SiC–C на 500 °С с увеличением времени активирования.

4. Впервые применен метод динамической рентгенографии с использованием синхротронного излучения для изучения динамики фазо- и структурообразования активированных смесей Ni–Al в режиме СВС и при медленном нагреве. Выявлены основные стадии и температурные интервалы процессов химического превращения и структурообразования в реакционных смесях в зависимости от продолжительности механической активации.

5. Показано, что горение для механически активированных составов 3Ti+2BN и 3Ti+SiC+C происходит при температуре ниже температур плавления реагентов (твердофазный режим) и структура продуктов зависит от степени активирования исходной реакционной смеси.

6. С учетом полученных результатов предложено объяснение снижения температуры самовоспламенения реакционных составов после механической обработки, основанное на образовании наноразмерных областей метастабильных рентгеноаморфных фаз и твердых растворов.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

Научные рецензируемые журналы, рекомендованные ВАК

1. **Шкодич Н.Ф.**, Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Ковалев Д.Ю., Сачкова Н.В. **О влиянии механической активации на СВС-составы Ni–Al и Ti–Al** // Известия вузов. Цветная металлургия, 2006. - №.5. - С. 44-50.
2. **Н.Ф. Шкодич**, Н.А. Кочетов, А.С. Рогачев, А.Э. Григорян, М.Р. Шарафутдинов, Б.П. Толочко. **Формирование кристаллической структуры интерметаллидов в механоактивированных системах Ni–Al, Ti–Al в процессе СВС** // Известия РАН. Серия физическая, 2007. Т.71. - №.5. - С. 574-576.
3. М.А. Korchagin, M.R. Sharafutdinov, **N.F. Shkodich**, В.Р. Tolochko, P.A. Tsygankov, I.Yu. Yagubova. **Phases transformations in the Ni–Al system investigation by synchrotron radiation diffraction** // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2007. - Vol.575. - P. 149-151.
4. A.S. Rogachev, J.-C. Gachon, H.E. Grigoryan, E. Illeková, N.F. Kochetov, F.N. Nosyrev, N.V. Sachkova, J.C. Schuster, M.R. Sharafutdinov, **N.F. Shkodich**, В.Р. Tolochko, P.A. Tsygankov, I.Y. Yagubova. **Diffraction of synchrotron radiation for in situ study of the heterogeneous reactions mechanisms in lamellar composites, obtained by mechanical activation and magnetron sputtering** // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2007. – Vol.575. - P. 126-129.
5. Н.А. Кочетов, **Н.Ф. Шкодич**, А. С. Рогачев. **Влияние некоторых параметров механической активации на характеристики процесса СВС** // Известия РАН, Серия физическая 2008, Т.72. - №.8. - С. 1124-1126.

Статьи в сборниках трудов конференций

6. **Шкодич Н.Ф.**, Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Григорян А.Э., Шарафутдинов М.Р., Толочко Б. П. **Формирование кристаллической структуры интерметаллидов в механоактивированных системах Ni-Al, Ti-Al в процессе СВС** // Тезисы докладов IX международного симпозиума «Упорядочение в металлах и сплавах», Ростов-на-Дону. Лоо. 12-16 сентября 2006. – С. 233-236.
7. Кочетов Н.А., **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С. **Влияние некоторых параметров механической активации на характеристики процесса СВС в двухкомпонентных системах** // Тезисы докладов X Международного симпозиума «Упорядочение в металлах и сплавах», Ростов-на-Дону. Лоо. 19-24 сентября, 2007. – С. 176-177.
8. Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю., **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С. **О влиянии некоторых параметров механической активации на характеристики процесса СВС и особенности фазообразования в системе Ni+Al** // Сборник трудов XI Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах», Ростов-на-Дону, Лоо, 10-15 сентября, 2008. – Т.1. – С. 288-291.
9. **Shkodich N.F.**, Rogachev A.S, Neder R.B., Magerl A., Vadchenko S.G., Boyarchenko O. **Determination of particle size and microstrain of mechanically activated nanostructured Ti + BN mixtures. High Temperature Ceramic Materials and Composites** // Proceedings of 7 International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Bayreuth, Germany. 2010. – Vol.911. - P. 881-887.

Тезисы докладов на конференциях

10. **Шкодич Н.Ф.**, Кочетов Н.А., Рогачев А.С. **Изучение влияния механоактивации в двух- и трехкомпонентных системах на характеристики процесса и состав продуктов безгазового горения** // Тезисы докладов III Всероссийской школы-семинар по структурной макрокинетики для молодых ученых, Черноголовка, 23-25 ноября, 2005. – С. 36-38.
11. Kochetov N.A., Rogachev A.S., **Shkodich N.F.** **Some peculiarities of mechanical activation influence on SHS process and particles structure in the Ni-Al and Ti-Al systems** // 2 French-Russian Workshop on SHS, Villetaneuse, France, August 28-29, 2006. – P. 36-37.
12. **Шкодич Н.Ф.**, Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Григорян А.Э., Шарафутдинов М.Р., Толочко Б.П. **Динамика структурных и фазовых превращений в активированных двухкомпонентных системах в процессе СВС** // Тезисы докладов IV Всероссийской школы-семинар по структурной макрокинетики для молодых ученых, Черноголовка, 22-25 ноября, 2006. – С. 43-44.
13. **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С. **Фазовые превращения в механоактивированных двухкомпонентных системах в процессе СВС** // Тезисы докладов 7 Международной научно-технической конференции «Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых», Екатеринбург, 27 ноября-1 декабря 2006. – С. 100

14. Kochetov N., Rogachev A., Shkodich N. **About gas atmosphere influence on the mechanical activation and some peculiarities of mechanical activation influence on SHS-process and particles structure in the Ni-Al and Ti-Al systems** // IX International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis. Faculte des Sciences; Universite de Bourgogne, Dijon, France, 1-5 July, 2007. –Т5-15.
15. **Шкодич Н.Ф.**, Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Григорян А.Э., Шарафутдинов М.Р., Толочко Б.П. **Структурные и фазовые превращения в механически активированных смесях Ni+Al и Ti+Al в процессе СВС** // Тезисы докладов Международной конференции «High Mat Tech», Киев, Украина, 15-19 октября 2007. – С. 289.
16. Кочетов Н.А., **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С. **Влияние некоторых параметров механической активации на процесс СВС** // Тезисы докладов V Всероссийской школы-семинар по структурной макрокинетики для молодых ученых, Черноголовка, 26-27 октября, 2007.
17. **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С. **Исследование особенностей кристаллической структуры системы Ti-BN после механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза методом порошковой рентгенографии** // Тезисы докладов 8 Международной научно-технической конференции «Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых», Екатеринбург, 26-30 ноября, 2007. – С. 171-172
18. Кочетов Н.А., **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С. **Влияние некоторых параметров механической активации на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза** // Тезисы докладов и сообщений VI Минского международного форума по тепло и массообмену, Минск, Беларусь. 19-23 мая 2008. – С. 341-343.
19. Kochetov N.A., Rogachev A.S., Kovalev D.Yu., Shkodich N.F. **About mechanical activation influence on the particular properties and structure of Ni+Al and Ti+Al mixtures** // Abstract of the X International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis, July 6-11, 2009, Tsakhkadzor, Armenia. - P. 96.
20. **Shkodich N.F.**, Rogachev A.S., Kochetov N.A., Neder R., Magerl A. **Combustion and structure formation mechanoactivated Ti-BN System** // Abstract of the X International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis, July 6-11, 2009, Tsakhkadzor, Armenia. - P. 98.
21. **Shkodich N.F.**, Neder R., Magerl A., Rogachev A.S. **Deretmination of particle size and microstrain of mechanically activated nanostructured materials based on XRD and SEM data** // Abstracts of the Russian-German Travelling Summer School, July 15-28, 2008, Erlangen, Germany. – P. 55-56.
22. Kochetov N.A., Rogachev A.S., Shkodich N.F. **Influence of mechanical activation on the structure and properties of Ni+Al and Ti+Al SHS mixtures** // Abstracts of the Indo-Russian Workshop on Self-propagating High Temperature Synthesis (SHS), November 27-29, 2008, Bangalore, India. – IL. 06.
23. **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С., Кочетов Н.А. **Изучение влияния механической активации на характеристики процесса СВС и особенности фазообразования в системе Ni+Al** // Сборник трудов IX Международной

- научно-технической уральской школы-семинара металлосведов-молосдых ученых, Екатеринбург, 1-5 декабря 2008. – С. 113-114.
24. **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С. **Применение рентгеноструктурно анализа и электроннои микроскопии для определения размеров частиц и микронапряжений в активированных порошковых материалах и их продуктах после СВС** // Сборник трудов X Международнои научно-технической уральской школы-семинара металлосведов-молосдых ученых. Екатеринбург, 7-11 декабря 2009. – С. 161-163.
 25. Timofeeva E.S., Shkodich V.F., **Shkodich N.F.**, Davletbaeva I.M. **Modification of phenol-formaldehyde resins by mechanically activated ultradisperse diamonds obtained by detonation synthesis** // Abstract of 5 Saint-Petersburg Young Scientists Conference, Saint-Petersburg, October 19-22 2009. – P. 40.
 26. Тимофеева Е.С., Шкодич В.Ф., **Шкодич Н.Ф.**, Давлетбаева И.М. **Структурирование фенол-формальдегидных смол механоактивированными детонационными наноалмазами** // Тезисы докладов Всероссийской конференции с элементами научнои школы для молодежи «Структура и динамика молекулярных систем», Казань, 5-8 октября 2009. - С.46.
 27. **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С. **Фазовые превращения в механоактивированных двухкомпонентных системах в процессе СВС** // Тезисы докладов Всероссийской конференции с элементами научнои школы для молодежи «Структура и динамика молекулярных систем», Казань, 5-8 октября 2009. - С.58.
 28. **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С., Neder R., Magerl A. **Влияние механического активирования на СВС в системе Ti-BN** // Тезисы докладов Всероссийской конференции с элементами научнои школы для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы, Казань, 6-8 октября 2010. - С. 58-59.
 29. **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С. **Влияние механического активирования на СВС в системе Ti-SiC-C** // Тезисы докладов Международнои научнои школы «Материалосведение и металлофизика легких сплавов», Екатеринбург, 8-12 ноября 2010. – С. 94-96.
 30. **Шкодич Н.Ф.**, Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Neder R., Magerl A. **Влияние механоактивации на самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti-SiC-C** // Тезисы докладов VIII Всероссийской с международным участием школы-семинара по структурнои макрокинетики для молодых ученых, Черногловка, 24-26 ноября 2010. – С 94-96.