

На правах рукописи

Ковалев Дмитрий Юрьевич

ДИНАМИЧЕСКАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ
МАТЕРИАЛООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Черноголовка 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Научный консультант	Алымов Михаил Иванович доктор технических наук, профессор, чл. -корр. РАН, директор ИСМАН
Официальные оппоненты	Дзидзигури Элла Леонтьевна доктор технических наук, доцент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва. Симоненко Елизавета Петровна доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва Толочко Борис Петрович доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории методов синхротронного излучения, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится «24» марта 2021 года в 10.00 на заседании диссертационного
совета Д 002.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте
структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской
академии наук по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
http://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/kovalev-d.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г.Черноголовка, ул.Академика Осипяна,
д.8, ИСМАН, Диссертационный совет Д 002.092.02.

Автореферат разослан «_____» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.т.н.

 Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Рентгеновские методы анализа являются важнейшим инструментарием для решения научных и практических задач материаловедения, кристаллохимии, микроэлектроники, биохимии. Существует широкий набор методов исследования твердых тел, основанных на применении рентгеновского излучения - рентгеновские дифрактометрия и микроскопия, спектроскопия, топография, обеспечивающих определение состава и атомно кристаллической структуры вещества, контроль и визуализацию нано и микроструктуры материала. Вместе с тем, потенциальные возможности рентгеновской дифракции не в полной мере используются для исследования процессов синтеза веществ, при воздействии на материалы различных внешних факторов, из-за ограниченных возможностей *in situ* регистрации структуры вещества в период ее формирования или трансформации. Понимание механизмов материалообразующих процессов является ключом к получению информации о стадийности, наличии интермедиатов реакций и лежит в основе прогнозирования результатов синтеза и выбора технологических аспектов получения материалов. Исследование реакций в конденсированных средах требует разработки методов с разрешением по времени, позволяющих получать *in situ* данные о кристаллической структуре, фазовом составе и агрегатном состоянии веществ непосредственно в момент их возникновения. Возможности таких экспериментальных методов как термография, исследования веществ после закалки, спектрально-оптические методики не дают исчерпывающего описания процесса. Вопрос времени регистрации рентгенограммы является принципиальным для разрешения деталей изучаемого процесса, протекающего в короткий промежуток времени. Классические методы рентгеновской дифракции, основанные на регистрации спектра точечным детектором, имеют предел из-за низкого временного разрешения, которое в лучшем случае составляет несколько минут. При исследовании динамики фазо - и структурообразования в конденсированных средах, экспозиция съемки рентгенограммы должна быть сопоставима со временем протекания превращений и обеспечивать регистрацию короткоживущих фаз. Впервые задача создания *in situ* метода исследования быстропротекающих процессов была поставлена академиком Мержановым А.Г. применительно к самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС)¹, идея которого заключается в получении материалов при горении экзотермических порошковых систем. Процессы СВС являются быстротечными – скорость распространения волны горения варьируется в широких пределах 0.1-10³ см/с. Синтез осуществляется в неравновесных условиях с высокими градиентами температуры и концентраций реагентов в зоне реакции, перемещающейся по образцу. Скоротечность протекания СВС вызвала необходимость разработки экспериментальных методов исследования динамики трансформации веществ в волне горения. Однако отсутствие быстродействующих рентгеновских детекторов не позволяло реализовать *in situ* дифракционный метод исследования реакций, протекающих при СВС.

Принципиальный скачок в развитии дифракционных методов исследования быстропротекающих твердофазных реакций произошел в 80-х годах в результате создания координатных быстродействующих детекторов рентгеновского излучения в научных центрах Новосибирска и Дубны^{2,3}. Первые линейные детекторы, созданные на базе пропорциональных

¹ Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. // ДАН СССР. 1972. Т.204. С.366-369.

² Aulchenko V.M., Feldman I.G., et al. One-coordinate X-ray Detector OD-2. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 1987. Vol.261. P.78-81.

газовых камер, позволяли регистрировать дифрактограммы за время порядка одной секунды и обеспечивали небольшой до 10° угловой интервал. Объединение возможностей быстрой регистрации рентгеновских квантов в широком угловом диапазоне и источников синхротронного излучения (СИ) позволило разработать эффективный метод исследования реакций в конденсированных средах, получать «дифракционное кино» процесса. Априорно предполагалось, что использование интенсивных пучков СИ не имеет альтернативы. Поэтому, впервые практическое применение метод рентгеновской дифракции с разрешением по времени получил на СИ канала ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН⁴. Пионерские работы, выполненные академиком Болдыревым В.В. с соавторами на системе Ni-Al, показали перспективность метода для изучения быстропротекающих твердофазных превращений^{5,6}. Впоследствии аналогичные исследования стали проводиться в исследовательских центрах синхротронного излучения Европы и США^{7,8}. Малая доступность СИ и технические сложности проведения экспериментов ограничивают широкое использование метода. В связи с этим, актуальной является задача разработки доступного лабораторного дифракционного метода с разрешением по времени – динамической рентгенографии, на основе использования в качестве источника излучения рентгеновской трубки и его применение для исследования материалообразующих процессов горения. Разработка метода рентгеновской диагностики эволюции гетерогенных сред, позволит расширить инструментарий для решения фундаментальных и практических задач современной науки.

Цель работы.

Целью работы является *in situ* исследование материалообразующих процессов горения гетерогенных сред разработанным методом динамической рентгенографии на созданной уникальной научной установке.

Для реализации поставленной цели решались следующие **задачи**:

- разработка методических основ диагностики фазовых и структурных превращений в системах твердое - твердое и твердое - газ при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе экзотермических порошковых смесей и в многослойных реакционных нанопленках;
- создание уникальной научной установки для проведения *in situ* дифракционных исследований с использованием в качестве источника излучения рентгеновской трубки;
- разработка методик дифракционного эксперимента для исследования горения энергетических систем, жидких растворов и анализа кристаллизации аморфных металлических сплавов.

³ Chernenko S.P., Cheremukhina G.A, Fateev O.V., et al. X-ray detectors for structure investigations constructed at JINR. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1994. Vol. 348. No.2-3. P.261-263.

⁴ Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Толочко Б.П. и др. Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения. // Наука, Новосибирск. 1989. 144 с.

⁵ Болдырев В.В., Александров В.В., Корчагин М.А., Толочко Б.П. и др. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюминид никеля в режиме горения. // ДАН СССР. 1981. Т.259. №5. С.1127-1129.

⁶ Александров В.В., Корчагин М.А., Толочко Б.П. и др. Исследование СВС процессов методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения. // ФГВ. 1983. №4. С.65-66.

⁷ Wong J., Larson E.M., Holt J.B., et al. Time resolved X-ray diffraction study of solid combustion reactions. // Science. 1990. Vol. 249. P.1406-1409.

⁸ Javel J.F., Dirandh M., et al. Real time X-ray diffraction study of the formation by SHS of the phases γ ' and H in the ternary system Al-Ni-Ti. // Journal of Alloys and Compounds. 1997. Vol.247. P.72-81.

Научная новизна

1. Разработан метод динамической рентгенографии на основе применения излучения рентгеновской трубки для исследования материалообразующих процессов горения гетерогенных сред, обеспечивающий получение *in situ* информации о фазовых и структурных превращениях.
2. Впервые получено прямое доказательство стадийности фазообразования при горении порошков Ti, Zr, Hf на воздухе. Обнаружено образование в волне горения нитридов металлов, подтверждающее конкурентность реакций окисления и азотирования.
3. Впервые установлена ведущая роль образования твердого раствора водорода в металлах в процессе распространения волны горения при СВС гидрировании порошков Ti, Zr, Hf.
4. Определено влияние на процесс фазообразования условий синтеза при горении и тепловом воспламенении порошковых экзотермических смесей Ni-Al, Ti-Al, Ni-Al-Nb. Определено воздействие предварительной высокоэнергетической механической обработки смесей на динамику процесса.
5. Впервые установлен механизм фазообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе тройных соединений - MAX фаз в системах Ti-Al-C, Zr-Al-C и Ti-Si-C.
6. Впервые установлена динамика образования сверхпроводящей фазы MgB₂ при тепловом воспламенении смеси Mg-2B в зависимости от скорости нагрева и содержания легирующих элементов Al, Cu и C.
7. Впервые определена последовательность взаимодействия компонентов при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе тугоплавких керамических материалов в системах Ti-C-B, Zr-C-B, Si-C-B, Ta-Zr-C, Cr-Al-Si-B, Ta-Si-C, Zr-Si-B-C, Zr-Ta-Si-B, Mo-Hf-Si-B.
8. Впервые установлен механизм формирования наночастиц Ni, Ag, Fe и Co при низкотемпературном горении энергетических материалов на основе нитратов целлюлозы с полимерным связующим и неорганическими прекурсорами – карбонатами металлов.
9. Впервые определены закономерности горения жидкого раствора нитрат никеля – глицин. Установлены условия, необходимые для получения наночастиц Ni.
10. Впервые установлена кинетика кристаллизации аморфных сплавов TiCu и Fe₈₄B₁₆, полученных методами спиннингования и высокоэнергетической механической обработки.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанный метод динамической рентгенографии и конструкция уникальной научной установки дифракции рентгеновского излучения с разрешением по времени для исследования материалообразующих процессов горения гетерогенных сред, обеспечивающий получение *in situ* информации о процессах фазообразования с экспозицией от 100 мс.
2. Многостадийный механизм горения порошков переходных металлов IV группы на воздухе. Прямое доказательство образования нитридов металлов на начальной стадии горения и следующий за фронтом реакции процесс образования метастабильных фаз оксинитридов металлов и их переход в равновесную оксидную фазу.
3. Кинетика фазообразования при гидрировании и дегидрировании порошков Ti, Zr, Hf. Роль образования твердого раствора водорода в металле, как процесса, ответственного за распространение волны горения при гидрировании.

4. Высокотемпературная кристаллическая структура A2 интерметаллида NiAl формирующегося при кристаллизации расплава после прохождения волны горения, характеризующаяся статистическим распределением атомов Ni и Al в кристаллической решетке.
5. Механизм образования сверхпроводящей фазы MgB₂ при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в режиме теплового воспламенения порошковой смеси Mg-2B, определяемый скоростью нагрева и газовой средой.
6. Динамика образования наночастиц Ni, Ag, Fe и Co при низкотемпературном горении энергетических материалов на основе нитратов целлюлозы с полимерным связующим и карбонатами металлов. Механизм образования наноразмерных частиц Ni при горении раствора Ni(NO₃)₂ – глицин.
7. Структурные отличия аморфных сплавов TiCu и Fe₈₄B₁₆, полученных методами спиннингования и высокоэнергетической механической обработки. Различная динамика кристаллизации аморфных сплавов TiCu и Fe₈₄B₁₆ в зависимости от способа получения неравновесного состояния.

Практическая значимость исследований

1. Разработанный метод динамической рентгенографии нашел практическое применение для анализа процессов синтеза неорганических веществ. Выполненные исследования более чем 30 многокомпонентных систем показали высокую эффективность созданной уникальной научной установки и аппаратно-методического подхода для разработки энергосберегающих технологий получения материалов.
2. Результаты исследования низкотемпературного беспламенного горения энергетических материалов и жидких растворов позволили определить условия синтеза высокопористых материалов, содержащих наночастицы Ni, Ag, Fe и Co. Установленная в настоящей работе возможность образования при низкотемпературном горении металлических наночастиц может служить основой для разработки методов получения наноразмерных порошков.
3. Установленные закономерности фазообразования при СВС в многокомпонентных системах Ti-C-B, Zr-C-B, Si-C-B, Ta-Zr-C, Cr-Al-Si-B, Ta-Si-C, Zr-Si-B-C, Zr-Ta-Si-B, Mo-Hf-Si-B, позволили определить условия получения целевых материалов для высокотемпературных приложений.

Достоверность и апробация работы.

Достоверность результатов работы и обоснованность положений и выводов, выносимых на защиту, подтверждается применением современных методов исследования. Полученные результаты сопоставлены с данными, опубликованными в рейтинговых российских и зарубежных работах по тематике диссертации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях:

Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов (РСНЭ-99), 1999, Москва; II и IV Национальная кристаллохимическая конференция, 2000, 2006, Черноголовка; VII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS 2003), 2003, Cracow; XV International Synchrotron Radiation Conference (SR-2005), 2005, Novosibirsk; Первая международная научная школа-семинар «Современные методы анализа дифракционных данных», 2007, Великий Новгород; IX International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS 2007), 2007, Dijon; International Conference «Nonisothermal Phenomena and Processes 2006, Yerevan; IV международный научный семинар

«Современные методы анализа дифракционных данных», 2008, Великий Новгород; Indo-Russian Workshop on Self-Propagating High Temperature Synthesis, 2008, Bangalore; XIV симпозиум по горению и взрыву, 2008 Черногловка; X International Symposium on Self-Propagating High-temperature Synthesis (SHS 2009), 2009, Tsakhkadzor; VII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Когнитивные технологии», 2009, Москва; III French–Russian Workshop on SHS and Reactive Nanosystems, 2010, Dijon; XI International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS 2011), 2011, Anavyssos; XIX Национальная конференция по использованию синхротронного излучения (СИ-2012), 2012, Новосибирск; X, XI и XII Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике, 2012-2014, Черногловка; V Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2013). 2013, Звенигород; XII International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis (SHS 2013), 2013, South Padre Island; 6-я школа «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии», 2013, Екатеринбург; IV International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”, 2013, Novosibirsk; VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», 2013, Иваново; International Conference on Instrumentation for Colliding Beam Physics (INSTR14), 2014, Novosibirsk; 13th International Ceramics Congress (CIMTEC-2014), 2014, Montecatini; VII и VIII Всероссийская конференция "Энергетические конденсированные системы", 2014, 2016, Черногловка; II Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения», 2015, Тбилиси; 6 международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», 2015, Москва; XIII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS 2015), 2015, Antalya; XIII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations (EPNM-2016), 2016, Coimbra; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2016, Екатеринбург; VI Всероссийская конференция по наноматериалам (Нано 2016), 2016, Москва; III международная конференция «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике», 2016 года, Черногловка; Научно-практическая конференция «Научное приборостроение – современное состояние и перспективы развития», 2016, Москва; XXIV International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials (ISMANAM 2017), 2017, San Sebastian; XIV International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations (EPNM-2018), 2018, St. Petersburg; X Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат», 2018, Москва, XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2019, Санкт-Петербург; XV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS 2019), 2019, Moscow; XV Всероссийский Симпозиум по горению и взрыву, 2020, Москва.

Связь работы с научными проектами.

Диссертационная работа выполнялась в рамках научных программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 1, 9, 10, 26, 36, 56; проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований № 04-03-32654, №15-08-02331 и №18-53-15006, программы INTAS грант № 4103, проекта Российского научного фонда № 16-13-10431, а также в рамках государственного задания ИСМАН по темам №41-43.

Личный вклад соискателя

Автору принадлежит постановка и обоснование цели и задач исследования, методологический выбор схемы реализации экспериментов и методов решения задач. Автор непосредственно

участвовал в разработке и создании уникальной научной установки и адаптировал ее для различных схем проведения эксперимента в зависимости от типа исследуемых объектов. Все экспериментальные работы, интерпретация и обобщение полученных данных выполнены лично автором. Дифракционные исследования проводились непосредственно автором. В обсуждении результатов работы принимали участие академик Мержанов А.Г., к.ф.-м.н. Пономарев В.И., д.ф.-м.н. Рогачев А.С., д.ф.-м.н. Шкиро В.М., д.т.н. Левашов Е.Ф., академик Михайлов Ю.М.. Большинство статей написаны лично автором. Ряд объектов для исследований предоставлялись соавторами статей диссертанта. Данные по сканирующей электронной микроскопии получены Щукиным А.С. и Сачковой Н.В..

Публикации

По тематике диссертационной работы опубликовано 68 статей в рецензируемых российских и международных научных журналах, входящих в перечень журналов рекомендованных ВАК. Из них 58 статей в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus. Материалы диссертации докладывались и публиковались в трудах 62 международных и российских конференций.

Объем и структура диссертации.

Диссертация изложена на 249 страницах, содержит 98 рисунков, 14 таблиц, состоит из введения, аналитического обзора (глава 1), методических разработок и результатов экспериментальных работ (главы 2 - 6), выводов, списка цитируемой литературы (226 наименований) и списка публикаций по теме диссертации (68 статей). Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук в соответствии с планом научных работ лаборатории рентгеноструктурных исследований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности работы, формулировку цели работы и задач, выбора объектов и метода исследования. Приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации включает литературный обзор, в котором проведен анализ современного состояния и направлений развития дифракционных методов с разрешением по времени для исследования твердофазных реакций в конденсированных средах. Отмечено, что первые значимые результаты были получены в Институте ядерной физики имени Г.И.Будкера СО РАН на источнике синхротронного излучения. Рассмотрено развитие регистрирующей рентгеновские кванты аппаратуры - быстродействующих координатных детекторов. Экспериментальные возможности современных дифракционных комплексов на пучках СИ позволяют проводить исследования с рекордным разрешением по времени, вплоть до пикосекундного диапазона. Дифракционные эксперименты с разрешением по времени в диапазоне 10^{-6} - 10^{-3} секунд реализуются на большинстве станций СИ, оборудованных быстродействующими координатными детекторами рентгеновского излучения. Однако универсального подхода, позволяющего проводить исследования в максимально широком диапазоне временных разрешений от пико до десятков секунд не существует. Под каждый тип задач необходима разработка специализированного оборудования. Проведение экспериментов на станциях СИ безальтернативно при изучении процессов с характерным временем менее 10^{-3} с. Вместе с тем, существует обширный класс задач, для решения которых не требуются субмиллисекундные

времена экспозиции. К ним можно отнести задачи по исследованию реакций в конденсированных средах, термической диссоциации, синтеза материалов при спекании, кристаллизации из жидкого или аморфного состояния, взаимодействия поверхностных слоев с газовой средой. Временной масштаб таких процессов лежит в диапазоне 10^{-2} - 10^2 секунд. В этих случаях для исследования достаточно интенсивности излучения рентгеновской трубки и применения оптимальных геометрических схем дифракционного эксперимента, включающих координатный быстродействующий детектор. Сделан вывод, что область применения источников СИ это проведение уникальных экспериментов, а оперативные задачи можно решать на базе дифрактометров, адаптированных для скоростной регистрации рентгенограмм.

Проведен анализ работ по исследованию процессов, протекающих при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Отмечено, что метод дифракции рентгеновского излучения является эффективным способом исследования механизма горения экзотермических систем, при котором синтез материала осуществляется в неравновесных условиях с высокими градиентами температуры и концентраций реагентов в узкой зоне реакции. Сделано заключение, что для создания эффективной системы рентгенодифракционного анализа с разрешением по времени необходимо на основе лабораторного дифрактометра разработать схему, пригодную для исследования разнообразных объектов, решить методические вопросы практического выполнения экспериментов и разработать алгоритмы анализа полученных данных.

Во второй главе анализируются рентгенооптические схемы, удовлетворяющие условиям дифракционных экспериментов с разрешением по времени при использовании в качестве источника излучения рентгеновской трубки. Обоснован выбор фокусирующей геометрии Зеемана – Болина на отражение с кристалл-монохроматором на первичном пучке и координатным детектором для исследования эволюции веществ при фазовых и структурных превращениях (рис.1). Принципиальным преимуществом данной геометрии для порошковой дифрактометрии с разрешением по времени является отсутствие механического перемещения компонентов схемы регистрации.

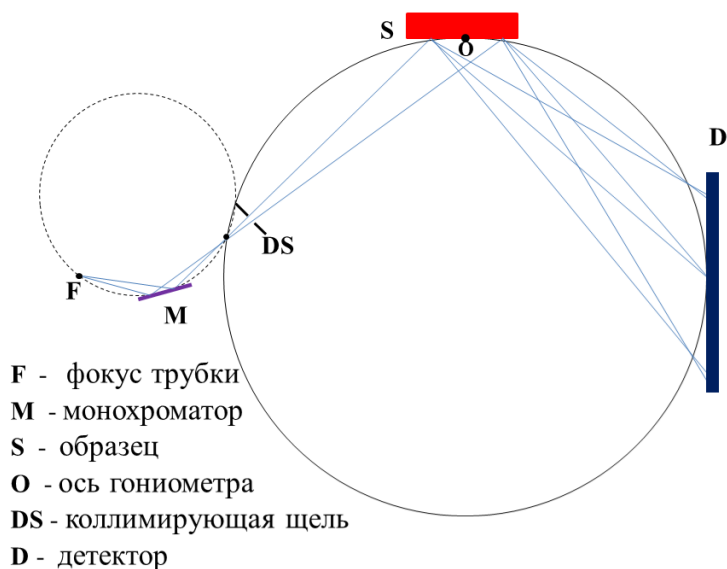


Рис.1. Рентгенооптическая схема дифрактометра с линейным детектором

В отличие от СИ, обладающего высокой интенсивностью, практически параллельным пучком и непрерывным спектром в широком диапазоне длин волн, излучение рентгеновской трубки характеризуется угловой расходимостью и меньшей на 3-10 порядков интенсивностью даже ярких характеристических линий. Невысокая интенсивность излучения рентгеновской трубки не дает возможности применения схемы на прохождение, по крайней мере, для образцов толщиной более 50 мкм. Установка на первичном пучке монохроматора, в качестве которого использовался пиролитический

графит, имеющий высокий коэффициент интегрального отражения, была обусловлена несколькими причинами. Во-первых, отбиралась наиболее интенсивная характеристическая Ка линия спектра, и минимизировался фон от тормозного излучения. Во-вторых, необходимо было получить пучок, который освещает на образце область, с количеством кристаллитов, достаточным

для получения дифрактограммы за короткое время. Кроме того, эта область должна быть узкой и располагаться параллельно распространяющейся по образцу зоне реакции при исследовании автоволновых процессов. Выбор длины волны излучения, т.е. материала анода рентгеновской трубки, определялся элементным составом исследуемого объекта. Общий принцип состоит в нежелательности возникновения флуоресцентного излучения материала, которое приводит к росту фона рентгенограммы.

На основе геометрии Зеемана – Болина разработана уникальная научная установка - аппаратный комплекс *in situ* дифрактометрии рентгеновского излучения. Установка базируется на платформе порошкового дифрактометра серии ДРОН и его ключевым элементом является быстродействующий линейный детектор рентгеновского излучения. Детектор разработан в Лаборатории Физики Высоких Энергий ОИЯИ (г. Дубна) и представляет собой многопроволочную ионизационную камеру с электроникой на линиях задержки. Прибор размещен на месте сцинтилляционного детектора на платформе гониометра ГУР-5. Перемещение детектора по фокусирующей окружности обеспечивает возможность выбора углового диапазона регистрации. Входное окно детектора 100×10 мм позволяет проводить регистрацию дифрактограмм с угловой апертурой от 10° до 45° в зависимости от расстояния до образца. Минимальное время экспозиции регистрации единичной рентгенограммы - 10 мс, количество каналов регистрации - 1024. Максимальная эффективность счета для квантов с энергией 8 КэВ составляет 80%. Состав рабочего газа 90Xe-10CH₄, давление 0.4 МПа. Пространственное разрешение детектора 180-200 мкм, угловое разрешение от ~0.01° на канал и определяется расстоянием образец - детектор. Детектор через интерфейсный блок, выполненный в стандарте САМАС, связан с компьютером, обеспечивающим запись и сохранение последовательности из 64 рентгенограмм. Линейность детектора приводит к неточному соблюдению условий фокусировки. Была разработана процедура калибровки каналов детектора, которая осуществлялась по известному положению дифракционных линий эталонных образцов в зависимости от углового положения детектора и расстояния детектор – образец.

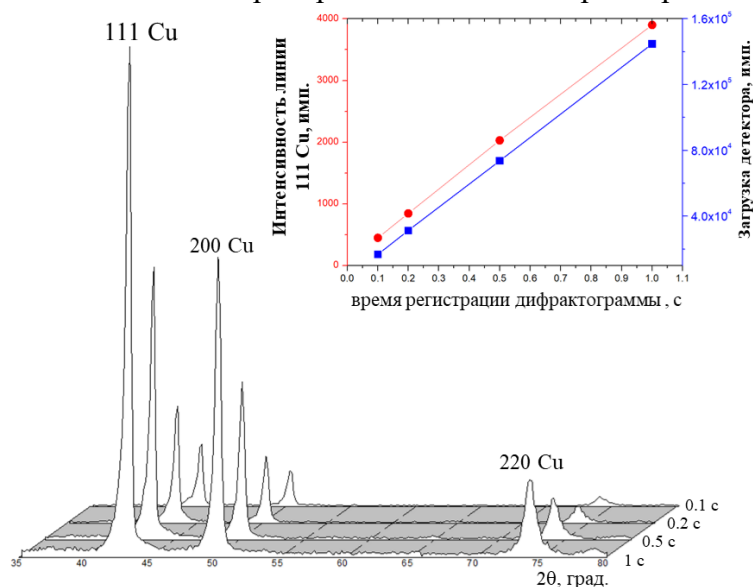


Рис.2. Рентгенограммы Cu, регистрируемые линейным детектором при разном времени экспозиции. Излучение CuK_α, U=45кВ, I=40 мА, графитовый монохроматор захватывающим наиболее интенсивные дифракционные рефлексы исходных реагентов, предполагаемых промежуточных и конечных продуктов.

Проведено тестирование установки на эталонных образцах с различной экспозицией. Тесты на образце Cu (рис.2) показали, что участие в дифракции объема, определяемого сечением 2x10 мм² пучка на поверхности образца, достаточно для получения дифрактограмм за время от 100 мс и идентификации фазового состава вещества. При малом дифрагирующем объеме материала, т.е. недостаточном количестве кристаллитов, интенсивность рефлексов снижается, нарушается соотношение их интенсивностей. Для корректной трактовки результатов эксперимента необходимо регистрировать рентгенограммы в широком интервале углов,

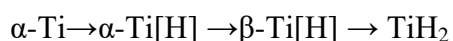
Отработаны объектно-ориентированные методики проведения экспериментов, включающие различные варианты подготовки образцов. Определена последовательность обработки массива экспериментальных данных для визуализации дифракционной картины с разрешением по времени и последующего анализа. Результат регистрации представляет собой файл, содержащий цифровую матрицу интенсивностей размером 1024x64 по угловой и временной шкале. Каждый столбец матрицы содержит 1024 числа и представляет собой распределение интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения по каналам детектора, т.е. единичную рентгенограмму, зарегистрированную с заданной экспозицией.

Большинство высокотемпературных реакций требовалось проводить в изолированном от внешней среды объеме. Была разработано несколько реакционных камер, одна из которых представлена на рисунке 3, для исследования процессов при повышенных температурах в различных газовых средах. Камера смонтирована на оси гониометра и имеет щелевые бериллиевые окна для прохождения первичного и дифрагирующего пучков рентгеновского излучения. В камере установлена платформа для размещения образцов и нагревательных элементов. Она обеспечивает две степени свободы перемещения для позиционирования рентгеновского пучка на определенном участке поверхности образца. Для создания различных условий проведения синтеза в камере монтируется или система поджига со спиралью, или печь сопротивления, позволяющая нагревать образцы до 900°C, в том числе на воздухе. В зависимости от формы и состояния исследуемых образцов решались задачи по сохранению области анализа на фокусирующей окружности, т.к. изменение геометрической формы или смещение образца вызывает существенное искажение дифрактограмм. Камера подключена к системе, обеспечивающей откачку объема форвакуумным насосом и заполнение газом до максимального давления 0.25 МПа. Для регистрации температуры и давления использовались стандартные термопары типа А1, К, S и датчик давления МС2000.



Рис.3. Реакционная камера

В третьей главе представлены результаты исследования фазовых превращений при горении порошков переходных металлов IV группы на воздухе и при их взаимодействии с водородом. Исследовано взаимодействие в системах Ti-H₂, Zr-H₂ и Hf-H₂ в процессах гидрирования и дегидрирования металлов. Макрокинетика горения переходных металлов в водороде, а также синтез гидридных фаз в среде водорода при СВС хорошо изучена⁹. Многие металлы растворяют в своей решётке значительное количество атомов водорода. Процессы растворения являются экзотермическими и могут быть ответственны за распространение волны горения. В условиях СВС принципиально различаются два режима: образование растворов в волне горения и формирование твёрдых растворов на стадии охлаждения за счет процесса перекристаллизации. В последнем случае происходит растворение плёнки первоначально образованного продукта в избыточном металле после прохождения волны горения¹⁰. В общем случае механизм образования продуктов при реакции в системе газ – твёрдое тело может включать, как формирование беспористой плёнки продукта на поверхности частицы с диффузией атомов газа через эту плёнку, так и растворение этих атомов в объёме металлической частицы, например, на границе плёнка продукта – металл. Изучение СВС гидрирования Ti, Zr и Hf представляет как фундаментальный интерес, поскольку приводит к пониманию механизма взаимодействия этих металлов с водородом, особенностей диффузии водорода в металлах и формирования гидридных фаз, так и имеет практическую значимость. В работе была решена задача оптимизации технологических режимов нагрева при получении гидрида титана и мелкодисперсного порошка титана в цикле СВС гидрирование – дегидрирование. Гидрид титана традиционно получают путем нагрева металла в вакуумных печах с последующей выдержкой в атмосфере водорода при 400—600°C. Этот процесс занимает несколько часов и требует значительных энергетических затрат. Гидрид титана может быть получен методом СВС за короткое время, при котором для поддержания требуемой температуры материала используется тепло экзотермической реакции металла с водородом. Высокая эффективность СВС гидрирования является его преимуществом по сравнению с традиционным методом насыщения титана водородом в стационарных условиях печного нагрева. Для выбора оптимальных условий СВС гидрирования необходимо знание фазовых превращений, происходящих при нагреве титана в среде водорода. Методом динамической рентгенографии установлена последовательность изменения фазового состава титановой губки непосредственно в ходе СВС гидрирования (рис.4). Здесь и далее последовательность рентгенограмм отображается в виде двумерного поля в координатах угол – время, а интенсивность рефлексов определяется цветовой гаммой поля. Формирование TiH₂ проходит через ряд промежуточных фаз в следующей последовательности:



Эксперименты показали, что экзотермической реакцией, ответственной за распространение волны гидрирования Ti, является образование твердого раствора водорода при фазовом переходе $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti[H]}$, с изменением структурного типа элементарной ячейки Ti. Водород, растворяясь в титане, более чем в два раза понижает температуру его полиморфного превращения, расширяя область существования β - фазы. Переход проходит за время менее чем 1 с, в течение которой температура образца повышается до 550°C. Следующая стадия гидрирования Ti, протекающая 16-20 с, идет в диффузионном режиме при постоянной температуре. Содержание водорода в $\beta\text{-Ti[H]}$

⁹ Dolukhanyan S.K. and Mantashyan A.A. Interaction of Transition Metals and Alloys with Hydrogen in Conventional SHS and Radiation-Assisted Thermal Explosion Modes. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2008. Vol.17, No.1, P.30–40.

¹⁰ Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику, Москва: Физматлит. 2012. 400 с.

увеличивается, до достижения предельной растворимости, с последующим фазовым переходом β -Ti[H] \rightarrow TiH₂.

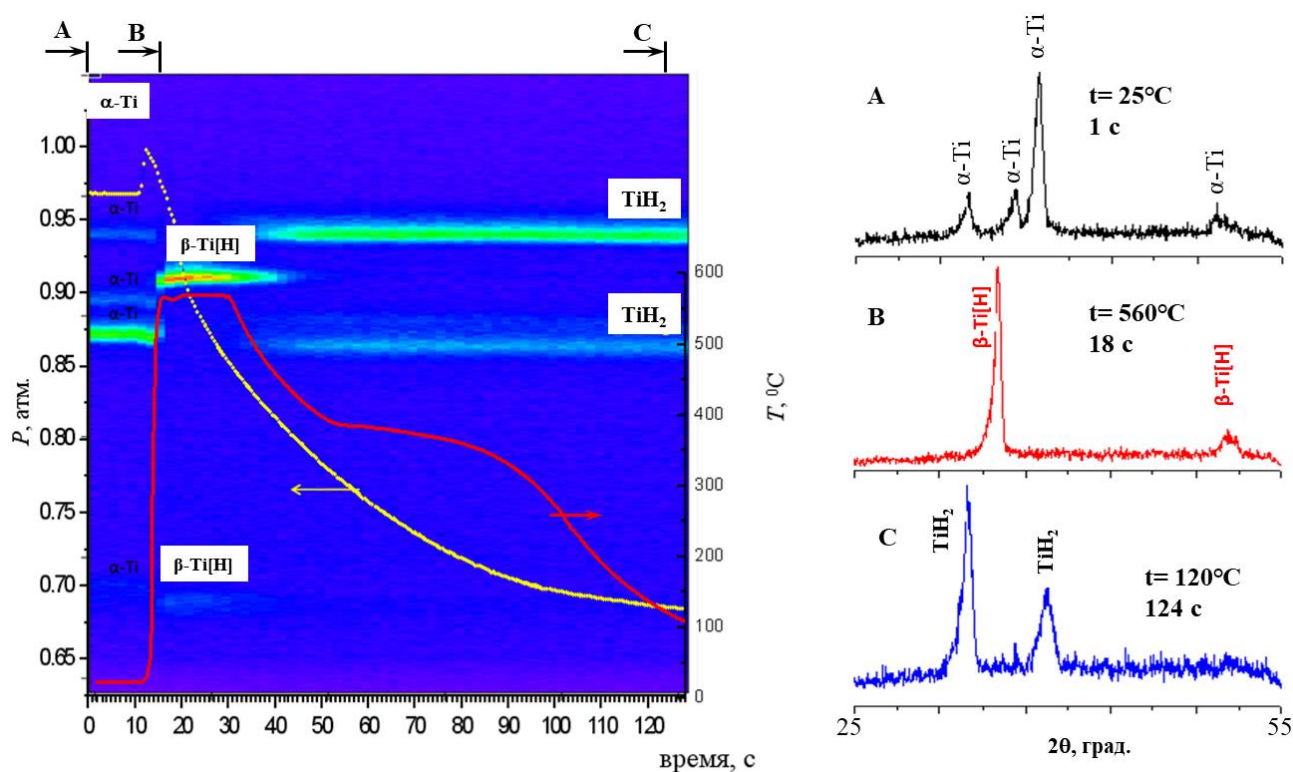


Рис.4. Дифракционная картина гидрирования Ti

При исследовании фазовых превращений при СВС гидрировании Zr было показано, что взаимодействие циркония с водородом реализуется следующей последовательности:

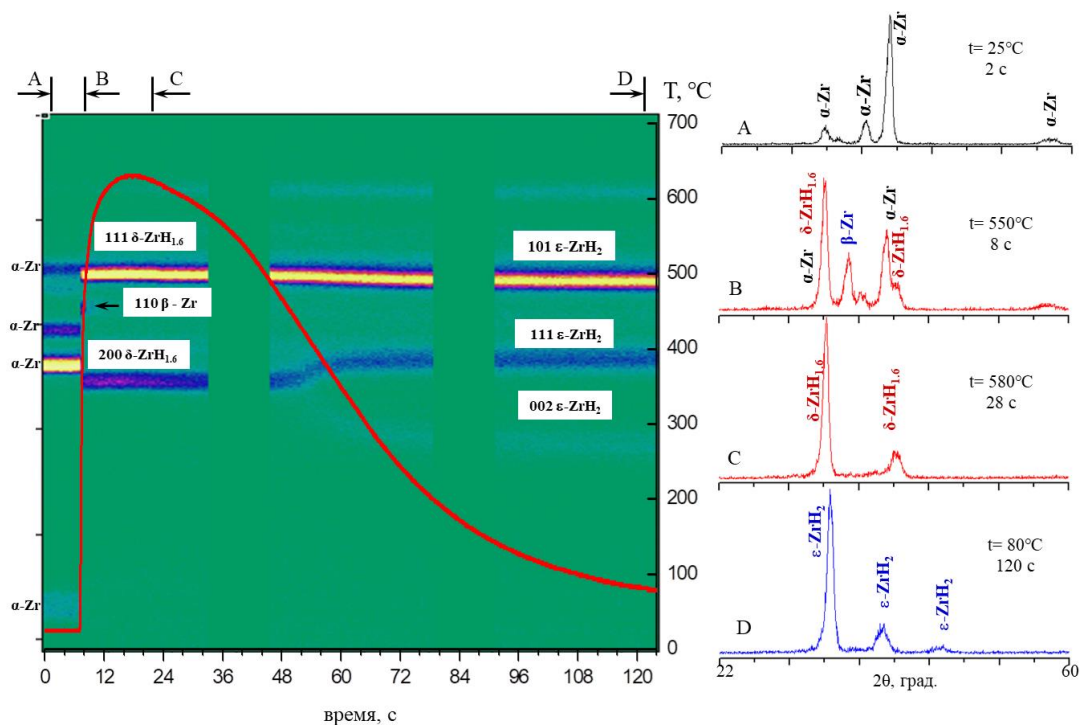
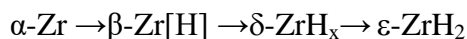


Рис.5. Дифракционная картина фазообразования при гидрировании Zr.

Время существования твердого раствора $\beta\text{-Zr[H]}$ существенно меньше, чем $\beta\text{-Ti[H]}$ (рис.5). В момент резкого повышения температуры до $\sim 640^\circ\text{C}$ наблюдается исчезновение линий $\alpha\text{-Zr}$ и образуется твердый раствор водорода в $\beta\text{-Zr[H]}$, время жизни которой не превышает 1.5 секунды. Далее происходит формирование промежуточной кубической δ -фазы ZrH_x . При понижении температуры концентрационная область существования $\delta\text{-ZrH}_x$, составлявшая при 640°C 1.6-1.8 масс.%, сужается и происходит структурный переход кубической фазы в тетрагональную фазу $\varepsilon\text{-ZrH}_2$. Следует отметить, что в отличие от взаимодействия титана с водородом, при гидрировании циркония твердый раствор водорода в $\alpha\text{-Zr}$ не образуется. Переход $\delta\text{-ZrH}_x \rightarrow \varepsilon\text{-ZrH}_2$ происходит не в волне горения, а при остывании.

При гидрировании гафния наблюдалось формирование твердого раствора водорода $\alpha\text{-Hf[H]}$, в результате которого параметры элементарной ячейки $\alpha\text{-Hf}$ увеличиваются. Твердый раствор $\beta\text{-Hf[H]}$ не образуется из-за низкой температуры в волне горения $\sim 380^\circ\text{C}$, которая ниже 700°C - температуры эвтектидного превращения $\beta\text{-Hf[H]} \leftrightarrow \alpha\text{-Hf} + \delta\text{-HfH}_x$. Время существования двухфазной области $\alpha\text{-Hf[H]}$ - $\delta\text{-HfH}_x$ не превышало 2 с и единственным фазовым переходом при СВС гидрировании Hf является прямой переход $\alpha\text{-Hf} \rightarrow \delta\text{-HfH}_x$.

Методом динамической рентенографии определена последовательность и кинетика фазовых переходов, сопровождающих процесс термического разложения TiH_2 в вакууме. Было установлено, что дегидрирование TiH_2 проходит в несколько стадий. *In situ* дифракционные исследования показали, что переход TiH_2 в фазу твердого раствора $\beta\text{-Ti[H]}$ начинается при температуре 450°C (рис.6). Дальнейший нагрев приводит к полиморфному превращению кубической фазы $\beta\text{-Ti[H]}$ в гексагональную фазу твердого раствора водорода в $\alpha\text{-Ti[H]}$. При непрерывном нагреве до 570°C со скоростью 12 град/мин время полного дегидрирования порошка TiH_2 , составляет 25 минут. Полученные данные позволили обосновать возможность проведения дегидрирования TiH_2 в температурном диапазоне $520\text{-}570^\circ\text{C}$, что оптимально для технологии получения мелкодисперсного порошка Ti, не превышающей дисперсность используемого TiH_2 .

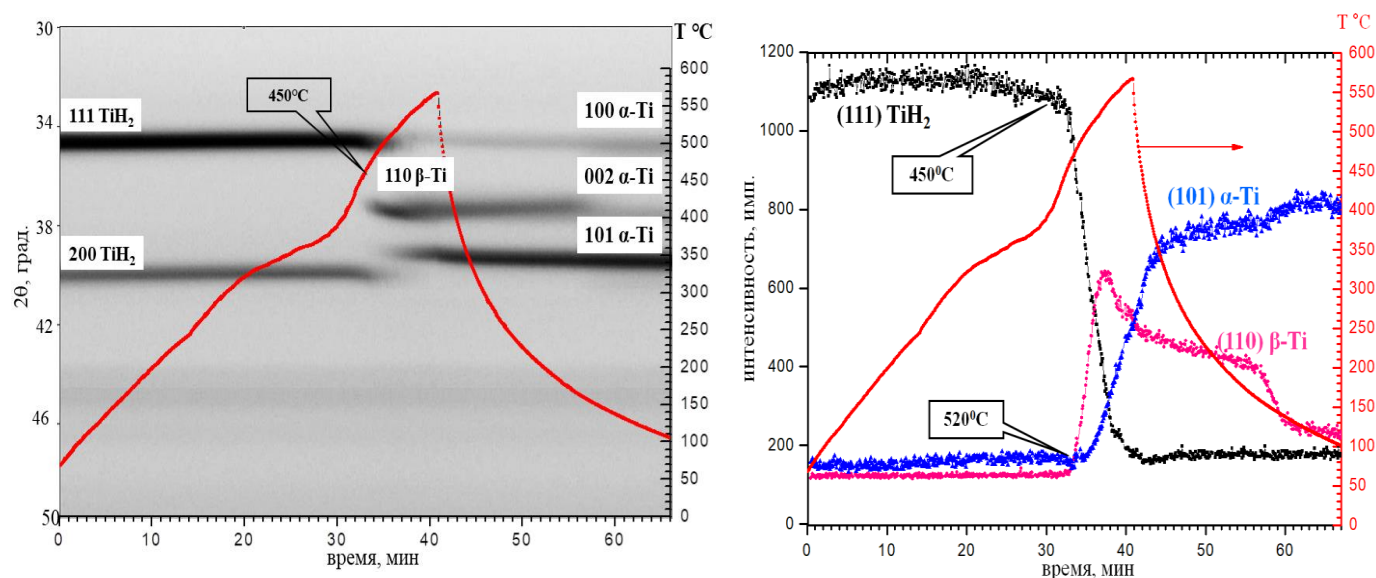


Рис.6. Дифракционная картина (а) и кинетика фазообразования (б) при нагреве TiH_2

Впервые получены данные о последовательности химических превращений при горении Ti, Zr и Hf на воздухе. Анализ *in situ* дифракционных данных, полученных с экспозицией от 100 мс показал, что горение порошков металлов на воздухе является стадийным и происходит не только в волне горения, но и после ее прохождения. Наблюдается конкуренция реакций азотирования и

окисления металлов. В начальный момент времени происходит формирование нитридов металлов, а затем происходит их окисление. На рисунке 7а представлен фрагмент дифракционной картины горения Zr на воздухе со временем регистрации кадра 0.1 с, показывающий формирование фазы ZrN при прохождении волны реакции.

Основное тепловыделение происходит при образовании β -ZrO₂ тетрагональной модификации. При остывании наблюдается полиморфный переход в моноклинную фазу α -ZrO₂ (рис.7б). Взаимодействие протекает в твердой фазе, а полиморфное превращение проходит в соответствии с диаграммой состояний металл-кислород.

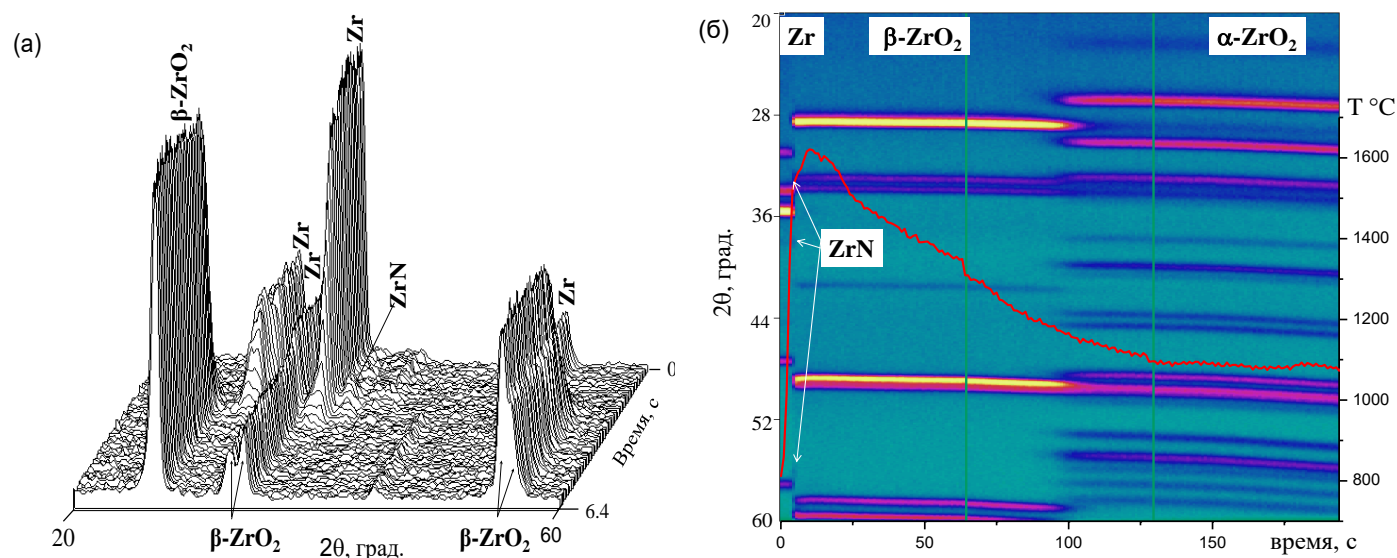


Рис.7. Фрагмент 3D (а) и дифракционная картина 2D (б) горения Zr на воздухе

Установленные методом динамической рентгенографии закономерности взаимодействия порошков Ti, Zr и Hf с газами показали принципиальную возможность применения разработанного метода для исследования горения в системах металл - газ. Экспериментально доказано, что последовательность фазообразования при гидрировании исследованных металлов определяется температурами полиморфных и эвтектидных превращений, а также концентрационными областями существования гидридных фаз. Полученные результаты исследования горения порошков Ti, Zr и Hf на воздухе, приводят к выводу, что вещество при горении находится в конденсированном состоянии, а полиморфные фазовые переходы проходят в соответствии с диаграммами состояний металл-кислород.

В четвертой главе приведены результаты *in situ* дифракционных исследований фазовых превращений, проходящих при СВС в конденсированных средах. Установленные закономерности твердофазных реакций позволили выявить механизмы взаимодействия при высокотемпературном синтезе тугоплавких соединений - карбидов, нитридов, боридов, силицидов, оксидов металлов, интерметаллидов и композиционных материалов на их основе.

Исследование синтеза МАХ фаз в условиях СВС. Последнее десятилетие отмечается рост интереса к синтезу и исследованию МАХ фаз, представляющих собой тройные соединения с гексагональной плотной упаковкой, описываемых формулой $M_{n+1}AX_n$, где М – переходный металл, А – элемент IIIA или IVA подгруппы периодической системы, X – углерод или азот¹¹.

¹¹ Barsoum M.W. MAX phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. – Wiley. 2013. 437 p.

MAX фазы имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]$ разделены монослоями атомов элементов IIIA и IVA группы. Эти соединения обладают свойствами, объединяющими достоинства металлов и керамики: низкий удельный вес, высокая прочность, низкий коэффициент теплового расширения, устойчивость к окислению и термическому удару, что делает их перспективными функциональными и конструкционными материалами. При получении MAX фаз в составе конечного продукта, как правило, присутствует карбидная фаза, ухудшающая пластические свойства материала. Необходимо было определить последовательность и кинетику процессов фазообразования и влияние на них условий синтеза для получения материала с минимальным вторичной фазы. Механизм образования тройного соединения в многокомпонентной системе, в которой реакции могут происходить в каждой из трех комбинаций элементов, представляет собой совокупность нескольких последовательных или параллельных реакций. Методом динамической рентенографии проведены исследования синтеза MAX фаз в системах Ti-Si-C, Ti-Al-C, Zr-Al-C, Ti-Al-C-B в условиях СВС.

Установлен механизм образования MAX фаз в системе Ti-Al-C при СВС порошковых смесей. Было показано, что доминирующей является реакция образования TiC, обеспечивающая основное тепловыделение и распространение волны горения (рис.8). В результате формируются кристаллы TiC, окружённые расплавом Ti-Al. За фронтом горения происходит растворение карбида титана в окружающем расплаве, а затем кристаллизация тройных соединений Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 в зависимости от состава исходной смеси. С увеличением времени существования расплава содержание карбидов, образовавшихся в волне горения, уменьшается. В результате изменения условий теплоотвода удалось синтезировать материал на основе MAX фазы Ti_2AlC , содержащий менее 2 масс.% TiC.

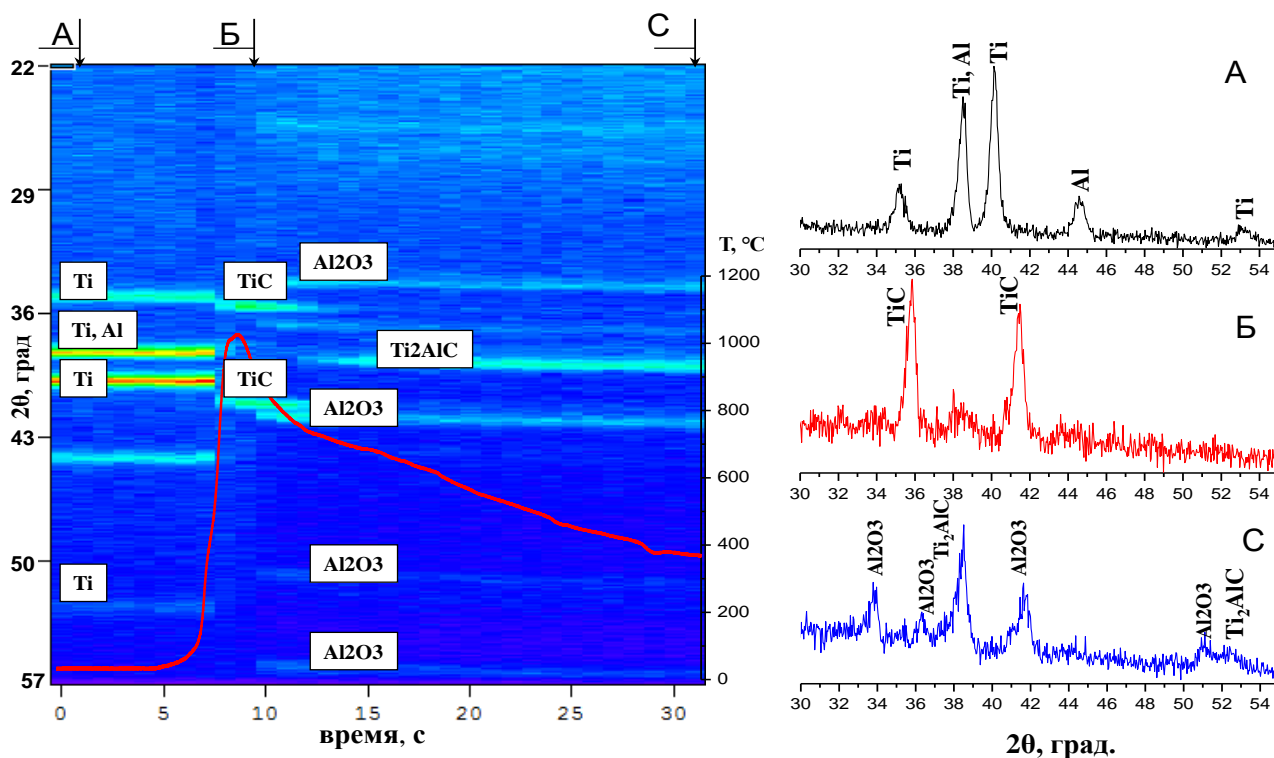


Рис. 8. Дифракционная картина горения смеси 3Ti-2Al-C на воздухе

При СВС в системе Zr-Al-C обнаружена зависимость состава конечного продукта от условий инициирования горения. В смеси 2Zr-Al-C при инициировании взаимодействия высоко-температурным импульсом, реакцией, отвечающей за распространение волны горения, является реакция образования ZrC. В условиях теплового воспламенения наблюдается взаимодействие расплава Al с Zr с последовательным формированием твердого раствора Zr[Al] и интерметаллидов ZrAl₃, ZrAl₂ и Zr₂Al₃. Сделан вывод, что в системах, в которых возможно протекание нескольких как сильно, так и слабо экзотермических реакций, в зависимости условий теплоотдачи, возможна реализация различных режимов синтеза, приводящих к получению материала с разным фазовым составом.

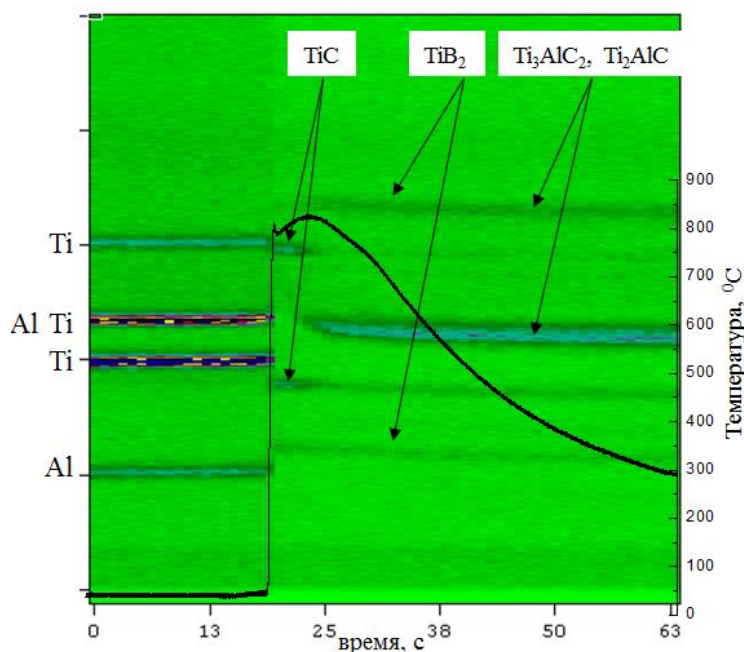


Рис.9. Дифракционная картина горения смеси 3Ti-Al-2(0.5C-0.5B)

Определен механизм фазообразования при горении смеси $3Ti+Al+2((1-x)C+xB)$, с замещением более 50 ат.% углерода бором. Установлено, что распространение фронта горения обусловлено реакциями образования TiC и TiB₂. В результате в реакционной зоне образуются кристаллы TiC и TiB₂, окруженные расплавом Ti-Al. За фронтом горения TiC растворяется в окружающем расплаве, в отличие от TiB₂, который остается в кристаллическом состоянии. При охлаждении расплава Ti-Al, насыщенного углеродом за счет растворения в нем TiC, происходит кристаллизация МАХ фаз Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ и TiAl.

Исследование горения в системах Me-C-B, Me-B. СВС в системах, содержащих металл и два неметалла - В и С, представляет интерес для получения композиционных керамических материалов. Взаимодействие в многокомпонентных смесях с различной реакционной способностью неметаллических атомов, реализуется за счет протекания последовательных и/или параллельных реакций. Метод динамической рентгенографии позволил определить последовательность фазообразования при горении в системе Ti-C-B с различным соотношением бор - углерод. Было показано, что независимо от отношения C/B в исходной смеси, при прохождении волны горения, рефлексы титана и углерода исчезают за время менее 1 с. При горении смесей $Ti+xC+(1-x)B$ с $x=0.25-0.75$ наблюдается одновременное появление кристаллических фаз TiC и TiB₂, образующихся при взаимодействии расплава титана с углеродом и бором. Продукт, синтезированный из смесей составов $x=0.50$ и 0.75 , представляет собой двухфазный материал TiC-TiB₂. В смеси с недостатком углерода при $x=0.25$, TiB₂ является промежуточной фазой, и после прохождения волны горения взаимодействует с избыточным расплавом титана с образованием TiB по механизму перитектоидного превращения. Конечным продуктом горения в этом случае является трехфазный материал TiC-TiB-TiB₂.

Исследование теплового воспламенения в системе Mg-2B. Сверхпроводящее соединение MgB₂ (критическая температура перехода $T_c=39-40K$) получают спеканием порошков Mg и B с длительной изотермической выдержкой при высоком давлении инертного газа для подавления испарения магния. Поскольку магний является элементом с большим сродством к кислороду и

большой летучестью, то из-за длительности процесса получают порошок MgB_2 , с примесью оксида магния. Альтернативным методом получения MgB_2 является синтез при тепловом воспламенении порошковой смеси элементов¹². Установлено существенное влияние скорости нагрева смеси на механизм образования и фазовый состав конечного продукта реакции. При скорости нагрева образца до момента начала реакции более 150 град/мин формирование MgB_2 протекает без образования промежуточных фаз (рис.10).

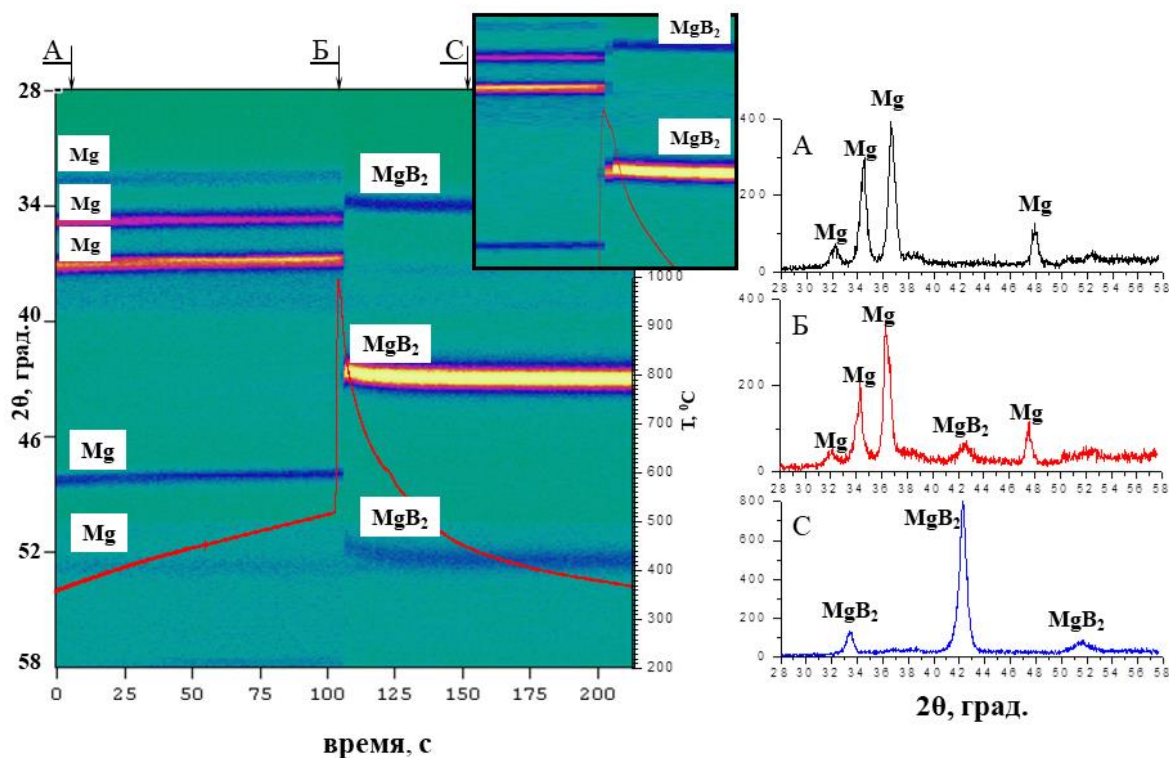


Рис.10. Дифракционная картина нагрева смеси $Mg+2B$. Среда - гелий, скорость нагрева $150^\circ/\text{мин}$.

При нагреве происходит постепенное снижение интенсивности дифракционных линий Mg и смещение их положения в сторону меньших углов, обусловленное тепловым расширением кристаллической решетки. В момент воспламенения происходит резкое падение интенсивности рефлексов Mg до уровня фона и появление линий MgB_2 . Анализ дифракционного поля показывает, что существует промежуток времени, не превышающий 2 с, когда одновременно существуют линии Mg и MgB_2 . Одновременное существование этих фаз в кристаллическом состоянии свидетельствует о твердофазном механизме образования MgB_2 на начальной стадии взаимодействия. Подтверждением этого предположения является отсутствие аморфного гало вблизи дифракционных линий Mg , которое должно наблюдаться при его плавлении.

Подобное явление потери кристаллической структурой дальнего порядка и наличие диффузионного гало на месте рефлексов, сопровождающие процесс теплового взрыва, наблюдалось в системе $Ni-Al$ и свидетельствовало о жидкофазном механизме формирования продукта¹³. Температура начала взаимодействия $Mg+2B$ составляла $520-550^\circ\text{C}$, т.е. меньше

¹² Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва. // Физика горения и взрыва. 2014. Том 50. № 6. С.34–39.

¹³ Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D., Kochetov N., Ponomarev V. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the $Al-Ni$ system: Influence of mechanical activation. // Physica B. 2010. Vol. 405. No. 2. P.778–784.

температуры плавления магния. Этот факт подтверждает сделанный вывод, что начало реакции не лимитируется переходом Mg в жидкую фазу. Заметного количества оксидной фазы на поверхности частиц магния при скорости нагрева более 150 град/мин не образуется. В результате взаимодействие $Mg+2B=MgB_2$ протекает по механизму реакционной диффузии.

Уменьшение скорости нагрева до 30 град/мин принципиально не изменяет дифракционную картину процесса – тепловое воспламенение обусловлено образованием фазы MgB_2 (рис.11). Однако, в отличие от случая нагрева смеси со скоростью нагрева 150 град/мин, наблюдается ряд изменений. Во-первых, медленный нагрев смеси при температуре, начиная с 520°C, приводит к появлению рефлекса 200 фазы MgO в области угла $2\theta=43^\circ$ (рис.11).

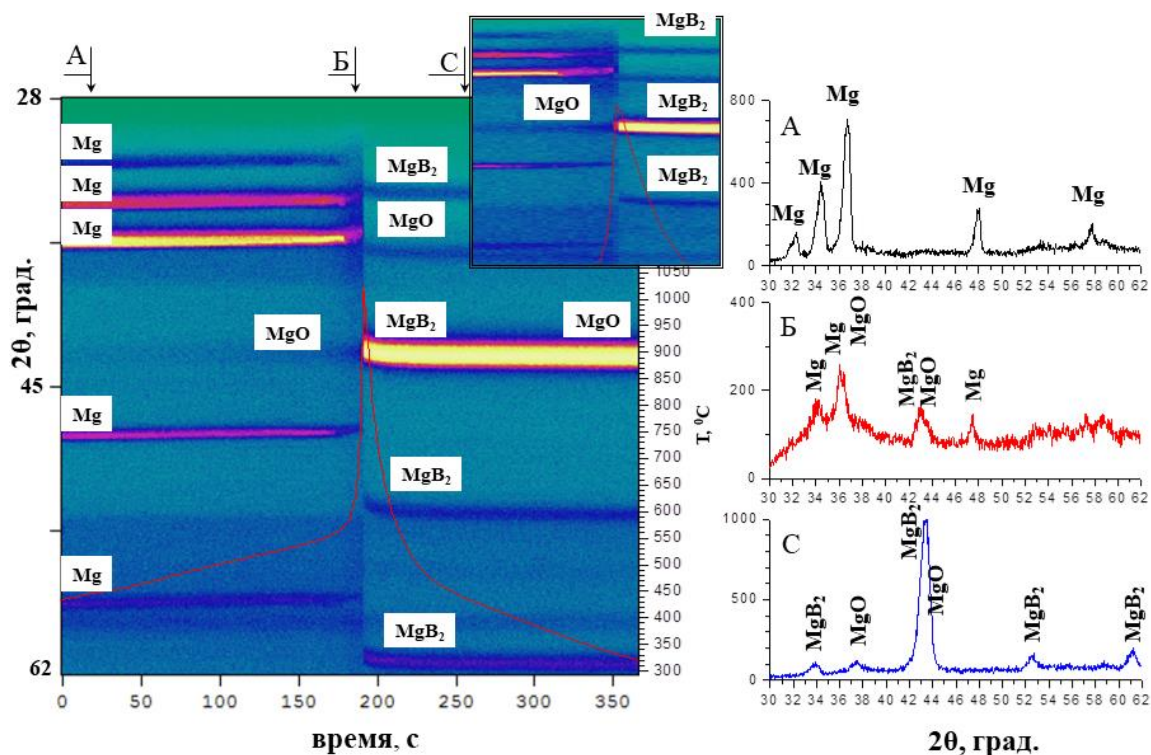


Рис.11. Дифракционная картина нагрева смеси $Mg+2B$. Среда - гелий, скорость нагрева 30°/мин.

Следовательно, при медленном нагреве происходит частичное окисление частиц магния. Сопоставление энергии Гиббса образования соединений MgO и MgB_2 показывает, что реакция окисления Mg является более термодинамически выгодной. Поэтому магний в первую очередь взаимодействует с кислородом, содержащимся в инертном газе и в исходных порошковых реагентах. Второе отличие медленного нагрева связано с появлением диффузионного гало вблизи рефлексов Mg в интервале углов $2\theta=32^\circ-38^\circ$. Возникновение диффузионного гало сопровождается уменьшением интенсивности рефлексов Mg до уровня фона при температуре 650°C. Нарушение дальнего порядка кристаллической структуры магния и его переход в жидкую фазу происходит в течение 6–8 с в интервале температур 590 – 650°C. За это время наблюдается заметное смещение дифракционных рефлексов магния с одновременным падением их интенсивности. Термограмма в этот промежуток времени существенно отличается от термограммы процесса при быстром нагреве смеси, когда наблюдается резкий скачок температуры.

Появление интенсивных рефлексов MgB_2 наблюдается при температуре, превышающей температуру плавления магния. Полученные данные показывают, что в течение 6–8 с, предшествующих тепловому взрыву, взаимодействие $Mg-B$ затруднено из-за наличия на поверхности частиц магния оксидной пленки, образовавшейся при медленном нагреве материала.

Формирующаяся, начиная с 520°C, фаза MgO препятствует взаимодействию магния и бора вплоть до температуры плавления магния. В результате на термограмме не наблюдается резкого скачка температуры. Таким образом, при медленном нагреве смеси Mg+2B из-за образования на поверхности частиц магния оксидной пленки, твердофазное взаимодействие, начинающееся при температуре от 590°C, не играет существенной роли в формировании продукта. Температура смеси за 6-8 с достигает температуры плавления магния и реализуется жидкофазный механизм взаимодействия реагентов, приводящий к образованию MgB₂.

Проведен анализ влияния высокоэнергетической механической обработки исходной смеси Mg-2B на кинетику процесса образования MgB₂. *In situ* дифракционные исследования показали, что предварительная механическая активация смеси Mg+2B изменяет кинетику процесса образования MgB₂, значительно увеличивая временной интервал одновременного существования Mg и MgB₂. В результате проведенных исследований экспериментально доказано влияние скорости нагрева порошковой смеси до момента теплового воспламенения и наличия примесного кислорода на фазовый состав конечного продукта. Установленные закономерности позволили определить условия проведения синтеза для получения однофазного материала - MgB₂, что является принципиально важным для сверхпроводящих свойств.

Исследование горения в системе Ni-Al. Впервые исследование синтеза NiAl при гетерогенной реакции Ni+Al было выполнено на источнике СИ в ИЯФ СО РАН⁵. Именно с этой системы началось развитие метода дифрактометрии с разрешением по времени для изучения быстропротекающих твердофазных превращений. Эксперименты, выполненные на источнике СИ с применением двух координатного детектора DED-5 с временным разрешением 5 мс, позволили провести детальный анализ начальной стадии реакции и показали наличие нескольких эффектов в течение первых 70 мс¹⁴. Дифракционная картина показала, что интенсивный рефлекс 110 фазы NiAl возникает сразу при прохождении волны горения через область регистрации. Однако, после прохождения волны горения, в течение продолжительного периода времени, зависящего от условий теплоотвода, наблюдается формирование нескольких сателлитных рефлексов с угловым положением, близким к рефлексу 110 NiAl. Аналогичное расщепление линии 110 и появление короткоживущих одиночных рефлексов при реакции в системе Ni-Al неоднократно наблюдалось ранее^{5,15,16}. Обсуждался ряд гипотез, вызывающих этот эффект: наличие неизвестных промежуточных высокотемпературных фаз, растрескивание образца, появление преимущественно ориентированных кристаллов NiAl.

Исследования, выполненные в настоящей работе методом динамической рентгенографии, также показали существование динамического расщепления рефлекса 110 NiAl (рис.12). В зависимости от условий синтеза и используемых исходных порошков Ni и Al детали этого расщепления могут различаться. Анализ динамики дифракционных спектров при горении смеси Ni-Al, проведенный в широком угловом интервале при варьировании состава в пределах области гомогенности системы, позволил установить причину этого явления. Было доказано, что причиной расщепления

¹⁴ Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R., Alexandrov V.V., Evdokov O.V., et al The study of Ni + Al self-propagating high-temperature synthesis using synchrotron radiation and two-dimensional detector DED-5. // J. Synchrotron Radiation. 2003. Vol.10. P.384-386.

¹⁵ Curfs C., Turrillas X., Vaughan B.M., et al. Al-Ni intermetallics obtained by SHS: a Time Resolved X-ray Diffraction study. // Intermetallics. 2007. Vol. 15. No. 9. P. 1163-1171.

¹⁶ Rogachev A.S., Khomenko I.O., Varma A., Merzhanov A.G., Ponomarev V.I. Mechanism of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Nickel Aluminides: Crystal structure formation in combustion wave. // Int. J. of Self-Propagation High-Temperature Synthesis. 1994. V.3. No.3. P.239-251.

дифракционной линии NiAl является концентрационная неоднородность среды и наличие широкой области гомогенности интерметаллида NiAl.

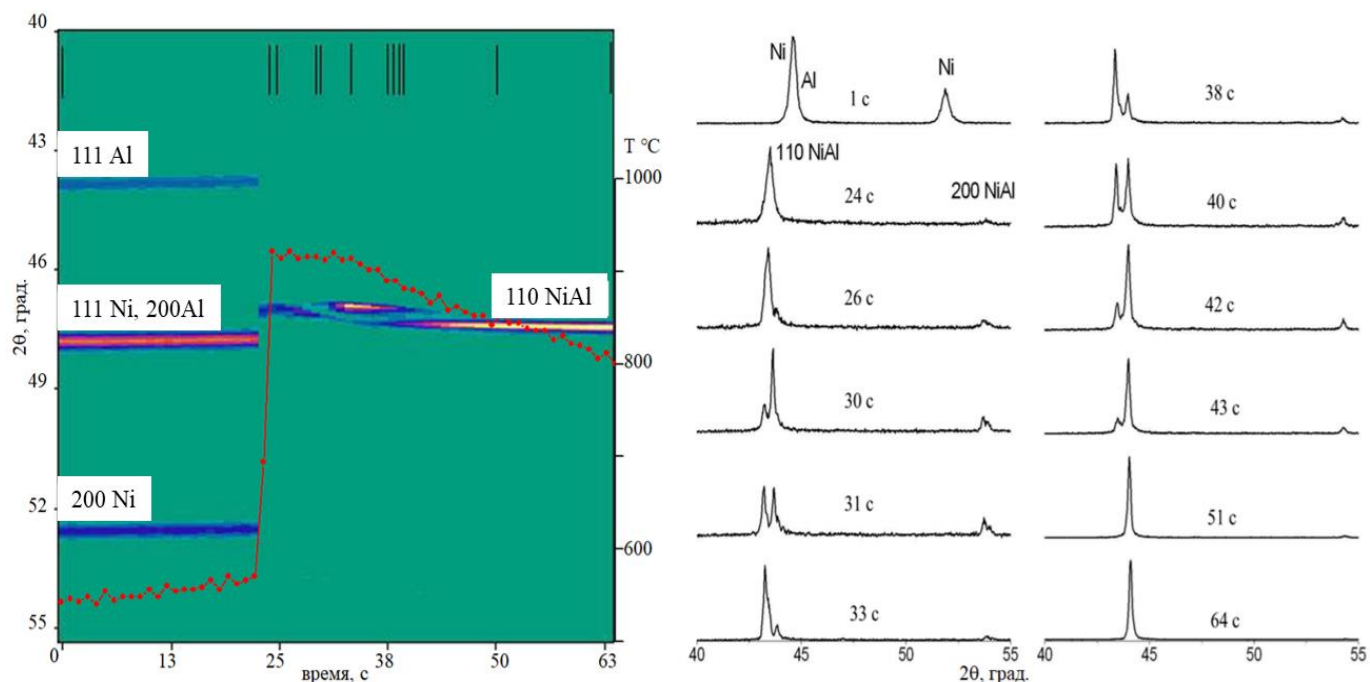


Рис.12. Дифракционная картина горения смеси Ni-Al эквимольярного состава

Кристаллизация областей с разным соотношением атомов Ni и Al, а, следовательно, и с разными параметрами элементарной ячейки приводит к расщеплению линий NiAl. Уменьшение полуширины первоначально образовавшейся линии и смещение ее углового положения свидетельствует о протекании диффузионного выравнивания концентрации, т.е. уменьшения неоднородности состава. Длительность этого процесса может варьироваться в широких пределах, вплоть до десятков секунд и определяется наличием областей с концентрационными неоднородностями среды и условиями теплоотвода.

На основе анализа дифракционной картины горения смесей Ni-Al предложена гипотеза о существовании ниже точки плавления NiAl неупорядоченного твердого раствора со статистическим распределением атомов Ni и Al в кристаллографических позициях. Образование неупорядоченного твердого раствора типа A2 (структурный тип W) является следствием статистического распределения атомов в расплаве. Доказательством формирования структуры A2 является отсутствие на первых, после исчезновения рефлексов никеля и алюминия, дифракционных спектрах рефлексов 100 и 111 NiAl, существование которых запрещено правилом погасаний пространственной группы $Im\bar{3}m$ (рис.13). При охлаждении происходит переход неупорядоченной фазы Ni,Al в упорядоченную фазу типа B2 (структурный тип CsCl) пространственная группа $Pm\bar{3}m$, где атомы Ni и Al занимают независимые позиции. Таким образом динамика дифракционной картины после прохождения волны горения отражает процесс структурного перехода высокотемпературной разупорядоченной фазы NiAl к низкотемпературной фазе NiAl с полным упорядочением атомов никеля и алюминия в структурном типе B2.

Обнаружено существенное влияние условий инициирования синтеза NiAl на механизм реакции. При синтезе NiAl в режиме теплового воспламенения наблюдалась стадия полного исчезновения дальнего порядка в структуре вещества (рис.13). Температура начала воспламенения составляла около 640°C, что близко к температуре плавления Al. В течение 1-2 с после воспламенения смеси дифракционное поле характеризуется повышенным фоном, отсутствием рефлексов и наличием

аморфного гало, характерного для жидкого состояния. На термограмме процесса в этот период присутствует плато. Следовательно, реакция синтеза NiAl при тепловом взрыве протекает с образованием расплава, а расщепления рефлекса 110 NiAl не наблюдается, вследствие гомогенизации состава в расплаве.

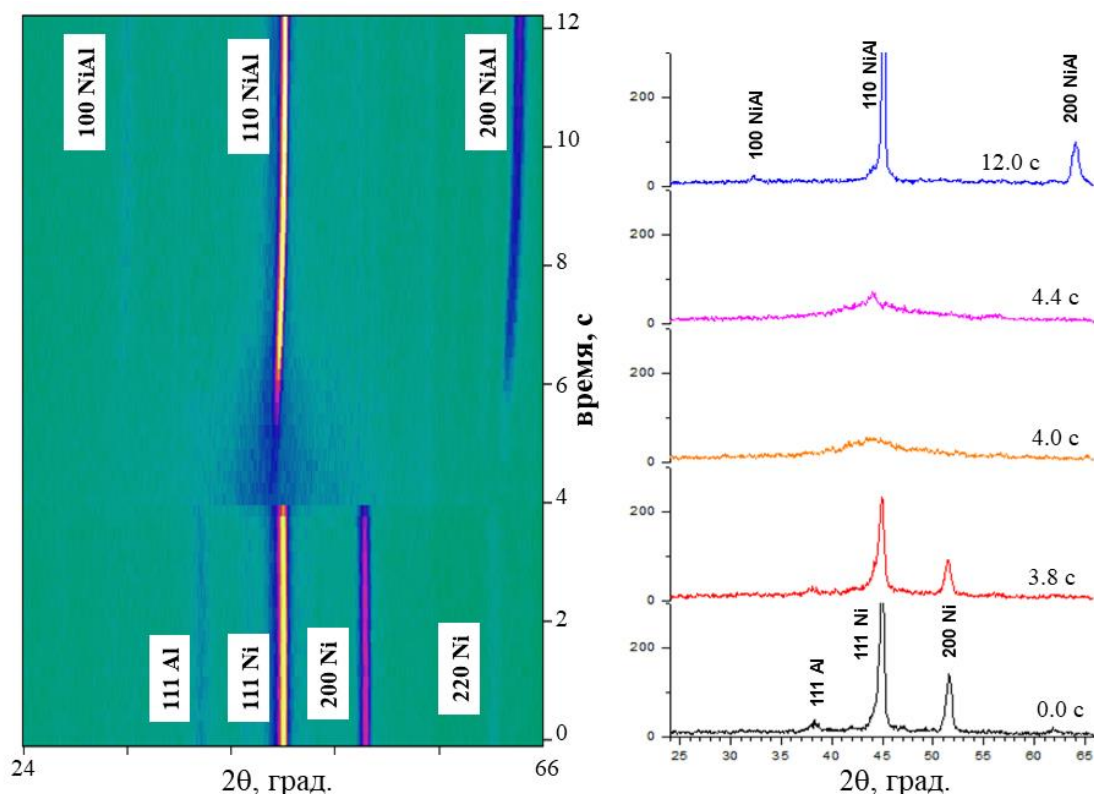


Рис.13. Дифракционная картина при тепловом воспламенении смеси Ni-Al.

Проведены *in situ* исследования динамики теплового воспламенения смеси Ni-Al после высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО). Известно, что активация многокомпонентных порошковых смесей приводит к образованию композитных частиц со слоистой структурой и существенному изменению условий их воспламенения, что связано с дефектностью кристаллической структуры материала после обработки¹⁷. ВЭМО позволяет расширить возможности синтеза материалов и существенно влияет на параметры процесса. Обнаружено, что при синтезе NiAl в режиме теплового воспламенения из активированной смеси наблюдается существенное снижение температуры инициирования реакции до 270-400°C и максимальной температуры процесса до 950-1050°C, в зависимости от дисперсности исходных частиц. Дифракционная картина процесса указывает на твердофазный механизм образования NiAl. Рефлексы Al и Ni исчезают при температурах существенно ниже, чем температуры их плавления. Рентгеноаморфная область на дифрактограммах не наблюдается, а NiAl формируется при аномально низкой температуре. Отсутствует характерный для плавления изотермический участок на термограмме. Причиной наблюдаемых эффектов является дефектность структуры реагентов после ВЭМО, приводящая к росту диффузионной подвижности атомов и увеличению контактной поверхности.

¹⁷ Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Под ред. Е.Г. Аввакумова (Интеграционные проекты СО РАН. вып. 19) Новосибирск: Изд. СО РАН. 2009. 342 с.

Исследование взаимодействия в системе Ti-Al.

Интересные результаты были получены при исследовании фазообразования при нагреве многослойных эпитаксиальных пленок Ti-Al, образованных наноразмерными (5-100 нм) слоями металлов. Реакционные пленки, образованные чередующимися слоями двух или нескольких элементов применяются в микроэлектронике и используются для соединения материалов. Был проведен анализ спектров, полученных при нагреве пленки Ti-Al с экспозицией 200 мс. Обнаружено, что при нагреве пленки до 300°C дифракционные рефлексы, исчезают с дифракционного поля (рис.14), т.е. нарушение дальнего атомного порядка происходит при температуре существенно ниже температуры плавления элементов. Переход слоев в «псевдожидкое» состояние, обеспечивает ускорение реакционной диффузии. На дифракционном поле наблюдается формирование твердого раствора на основе α -Ti[Al] и зарождение фазы TiAl_3 . На протяжении 4-6 с в пленке сосуществуют фазы твердого раствора α -Ti[Al] и интерметаллида TiAl_3 .

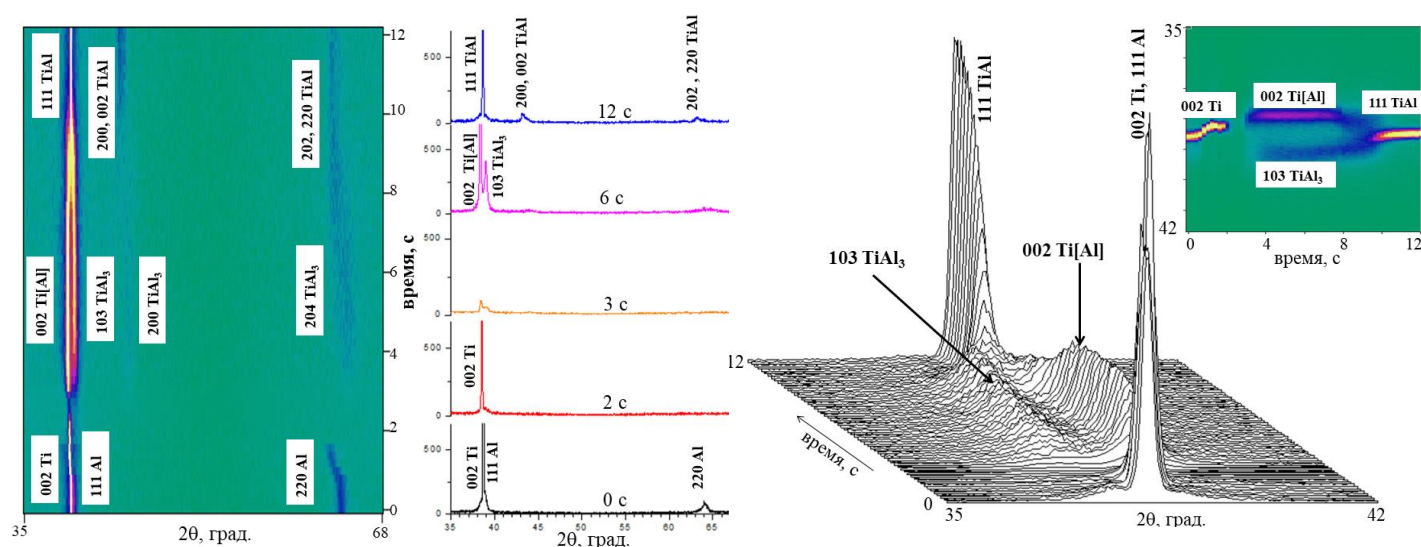


Рис.14. Дифракционная картина эволюции структуры пленки Ti/Al при 300°C.

Далее происходит сближение рефлексов 002 α -Ti[Al] и 103 TiAl_3 и зарождение рефлекса 111 TiAl . Увеличение интенсивности линии TiAl сопровождается постепенным снижением интенсивности линий α -Ti[Al] и TiAl_3 , происходит диффузионное выравнивание концентрационной неоднородности состава. Образовавшийся интерметаллид TiAl наследует текстуру плотноупакованных слоев исходных фаз, т.е. наблюдается топотаксический характер фазовых превращений. Особенностью межслоевого взаимодействия в наноразмерных пленках является отсутствие полной последовательности фаз отвечающих равновесной диаграмме состояний Ti-Al (α -Ti - Ti_3Al - TiAl - TiAl_3).

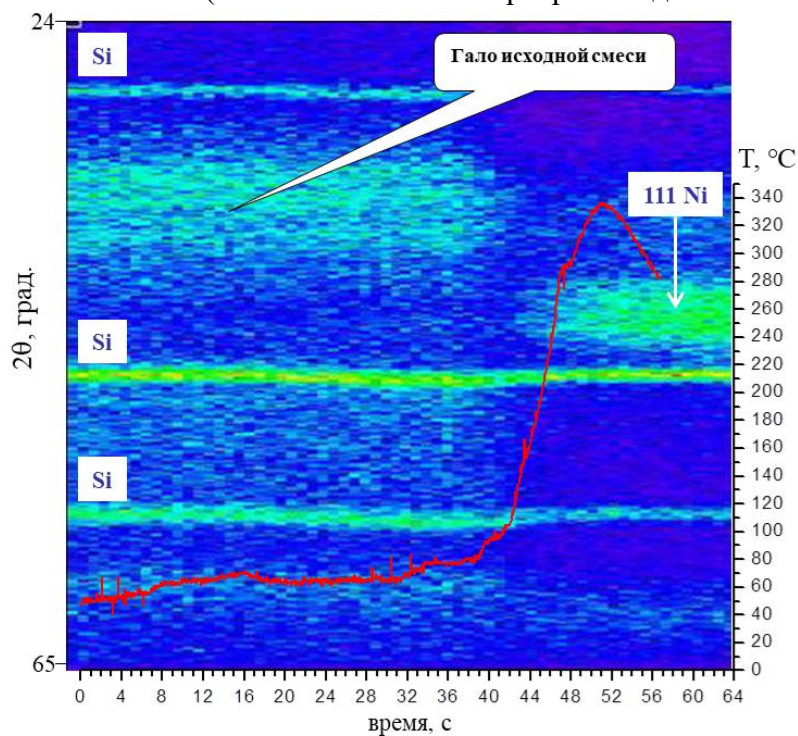
Таким образом, полученные результаты по последовательности фазовых превращений в многослойных наноразмерных пленках Ti-Al показывают, что при реакционной диффузии в наблюдается наследование продуктом преимущественной ориентировки плотноупакованных исходных слоев. Температура исчезновения дальнего порядка в наноразмерном слое существенно ниже температур плавления элементов, из которых состоят слои.

В пятой главе работы представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании горения жидких растворов и энергетических систем с образованием наноразмерных частиц металлов и оксидов. Определена кинетика роста частиц Ni, Ag, Cu, Co и Fe при низкотемпературном горении энергетических материалов на основе нитратов целлюлозы с

полимерным связующим и неорганическими прекурсорами – карбонатами металлов. Найдены условия получения высокопористого материала, содержащего наночастицы Ni при горении раствора нитрат никеля – глицин.

Горение энергетических систем карбонат металла - нитрат целлюлозы. Известно, что термическая диссоциация соединений в смесях, образованных прекурсорами металлов NiCO₃, Ag₂CO₃, CoCO₃, Fe(HCOO)₃, энергетическими компонентами [C₆H₇O₂(OH)_{3-x}(ONO₂)_x]_n (НЦ) или C₃H₆N₆O₆ (RDX) и органическим связующим OCN-(CH₂)₆-NCO (ГДМИ), при определенных условиях может приводить к образованию материалов, содержащих наноразмерные частицы металлов в пиролизованном органическом связующем¹⁸. Взаимодействие протекает в форме фронтального распространения волны реакции с выделением значительного количества газов. Отличительными особенностями процесса являются низкая температура в зоне реакции 260-400°C и скорость распространения волны 0.05-1.0 мм/с. Изменение внешних условий, варьирование природы и соотношения энергетических компонентов, прекурсоров металлов и высокомолекулярных связующих позволяет управлять параметрами горения и разрабатывать новые подходы к созданию материалов различного функционального назначения.

В работе был проведен анализ процессов фазообразования, происходящих в смеси NiCO₃-НЦ-ГДМИ при распространении волны реакции, инициированной тепловым импульсом. После начала распространения фронта реакции, запущенной с торца образца, происходит прогрев смеси до температуры 80-90°C. На дифракционном поле наблюдается аморфное гало исходных компонентов (в смесь в качестве маркера был добавлен Si).



При прохождении реакционной зоны области регистрации наблюдается рост температуры образца и происходит падение интенсивности гало до уровня фона (рис.15). В течение 1-2 с на дифракционном поле отсутствуют линии кристаллических фаз, связанных с исходными компонентами. Возникновение линии 111 Ni наблюдается при температуре более 250°C, а ее интенсивность достигает наибольшей величины в течение 10-12 с после возникновения, т.е. после прохождения фронта реакции. Дифракционная линия Ni существенно уширена, что указывает на формирование наночастиц Ni. ПЭМ и РФА (рис.16) материала после охлаждения подтверждают наличие в продукте конгломератов, состоящих

Рис.15. Дифракционная картина горения смеси NiOHCO₃-НЦ-ГДМИ

из частиц Ni, близких по форме к сферической и диаметром 8-10 нм.

¹⁸ Михайлов Ю. М., Алешин В. В. Низкотемпературные волновые превращения в балластированных энергетических системах и получение наноразмерных частиц металлов и их соединений. Доклады Академии наук, 2012. Т. 442. № 2. С. 206-210.

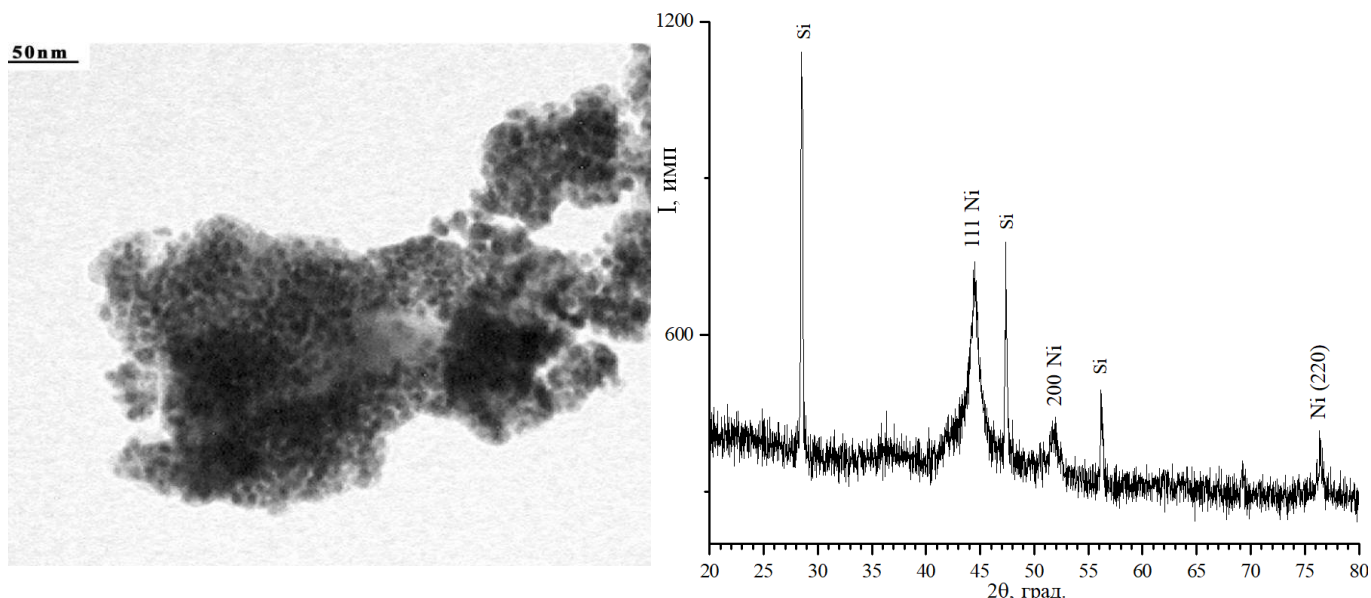


Рис.16. ПЭМ изображение конгломератов, содержащих наночастицы Ni и дифрактограмма продукта горения смеси NiCO_3 -НЦ-ГДМИ

Можно заключить, что при горении смеси NiCO_3 -НЦ-ГДМИ происходит прямое, без образования промежуточных оксидных или нитридных фаз, образование наноразмерных частиц Ni.

Близкие результаты были получены при исследовании горения смесей Ag_2CO_3 -НЦ-ГДМИ, в результате которого также происходит прямое, без промежуточных соединений формирование наноразмерных (20-30 нм) частиц Ag. На дифракционном поле при прохождении фронта реакции через область регистрации, наблюдается одновременное в течение 3-4 с существование Ag_2CO_3 и образующихся наноразмерных кристаллов Ag (рис.17).

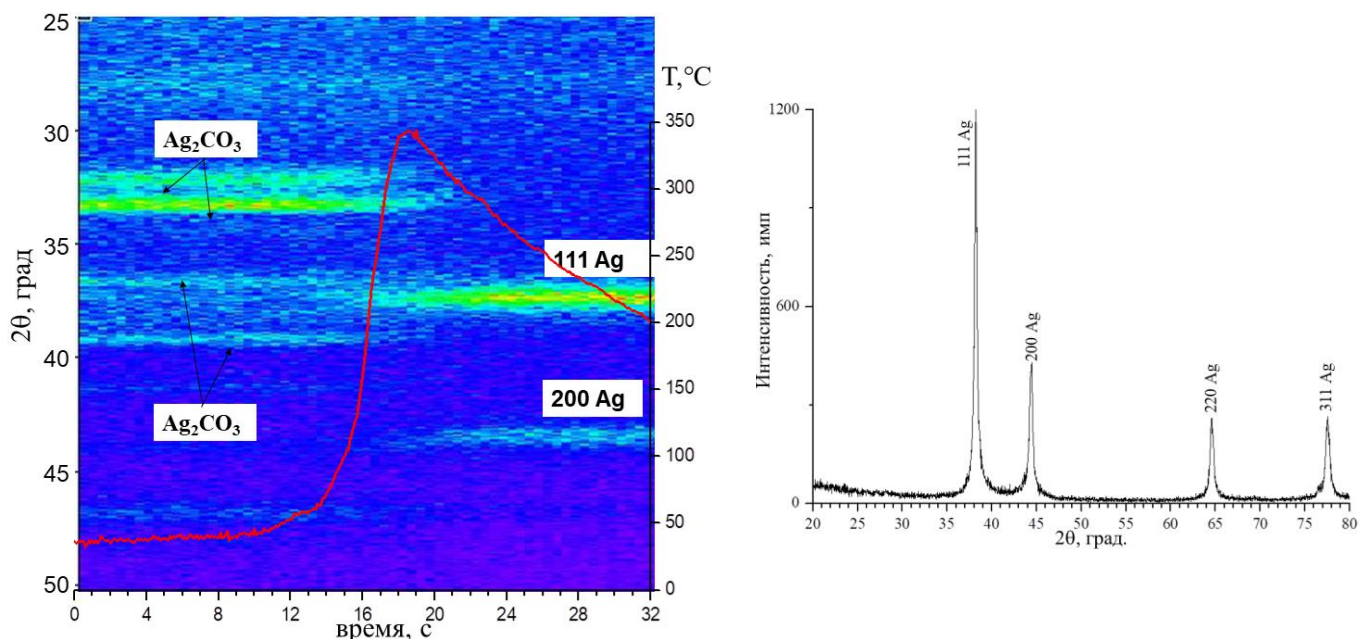


Рис.17. Дифракционная картина и дифрактограмма продукта горения смеси Ag_2CO_3 -НЦ-ГДМИ

Полученные порошковые материалы, несмотря на высокую удельную поверхность, не воспламеняются на воздухе, что обусловлено пассивацией поверхности газами, образующимися

при термическом разложении энергетических компонентов. Кроме того, продукты пиролиза обеспечивают изоляцию наночастиц от контактов друг с другом. Проведенные исследования позволили определить условия и концентрационные соотношения компонентов для получения материалов с высокой удельной поверхностью, содержащих наноразмерные частицы металлов.

Исследование горения смеси 40%RDX-15%ГМДИ-30%CoCO₃-15%Fe(HCOO)₃ показало, что разложение прекурсоров идет через монооксиды FeO и CoO, а их восстановление до металлов газообразными продуктами разложения высокомолекулярных соединений, происходит за фронтом горения. Полученный порошковый материал содержит наноразмерные (30-60 нм) частицы Co, Fe и твердого раствора Co_{0.7}Fe_{0.3}, а также продукты пиролиза энергетического компонента (рис.18). Образование Co_{0.7}Fe_{0.3} при восстановлении одновременно двух прекурсоров CoCO₃ и Fe(HCOO)₃, когда максимальная температура в волне горения не превышает 650°C, объясняется высокой диффузионной подвижностью атомов на поверхности наноразмерных частиц и развитой контактной поверхностью между частицами Fe и Co в агломератах. Синтезированный продукт является перспективным для использования в качестве катализатора синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша.

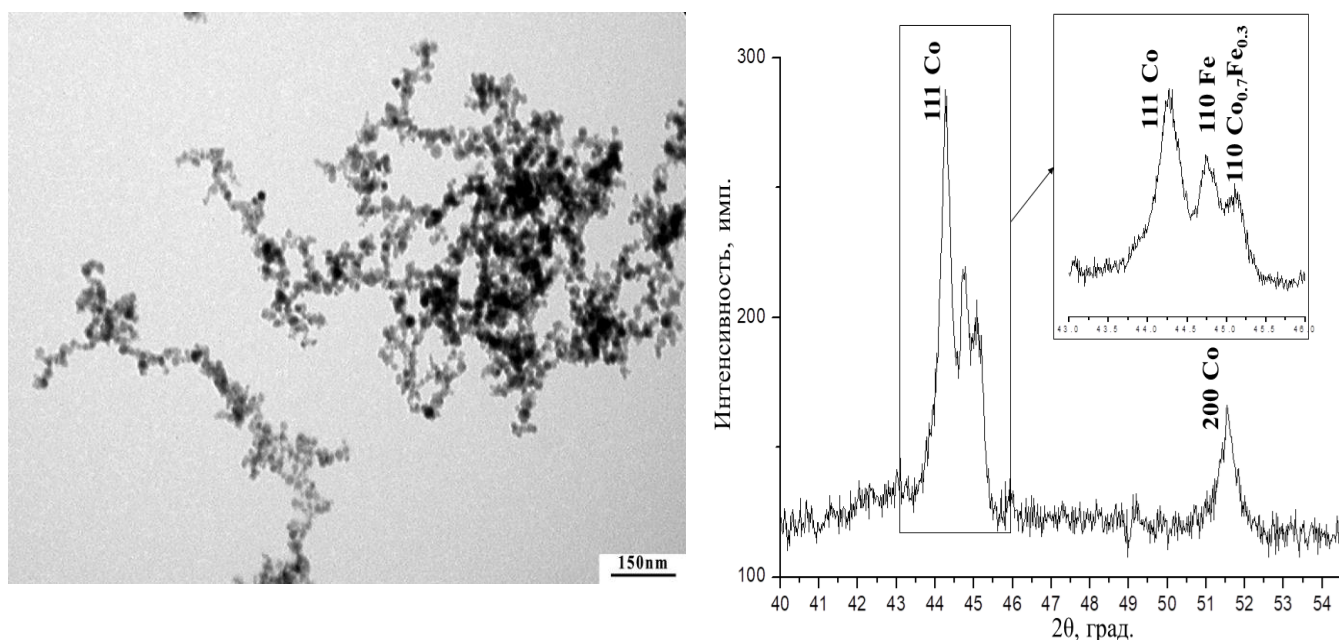


Рис.18. ПЭМ изображение конгломератов, содержащих наночастицы Co, Fe и Co_{0.7}Fe_{0.3} и дифрактограмма продукта реакции в смеси 40%RDX-15%ГМДИ-30%CoCO₃-15%Fe(HCOO)₃

Исследование образования наночастиц переходных металлов при горении растворов.

Горение растворов, является перспективным методом синтеза порошковых наноматериалов¹⁹. Реакционная среда создается растворением твердофазных химических компонентов в жидкости, а состав растворов определяется в соответствии с базовым принципом СВС: теплоты, выделяемой в ходе процесса, должно быть достаточно для самоподдерживающегося распространения химической реакции. Принципиальное различие между горением растворов и классическим СВС заключается в уровне гетерогенности реакционной смеси. В реакционных растворах реагенты смешаны практически на молекулярном уровне, что обуславливает получение наночастиц. В

¹⁹ Varma, A. Mukasyan, A. Rogachev, K. Manukyan Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. Chemical Reviews, 2016, 116, 23, 14493–14586.

качестве топлива, в таких растворах, как правило, используется глицин $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$, а окислителем является нитрат металла. Несмотря на достаточно высокие температуры горения, наличие большого количества газообразных продуктов препятствует процессам спекания и собирательной рекристаллизации наночастиц, образовавшихся из раствора. Методом горения растворов синтезировано большое количество различных оксидов с высокой удельной поверхностью и наноразмерными частицами²⁰. Однако особый интерес представляет синтез наноразмерных частиц металлов и сплавов, что может обеспечить энергоэффективное получение каталитически активных материалов. В работах^{21,22} горение растворов впервые было использовано для получения нанопорошков Ni, Cu и их сплава, а анализ проводился методами дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического анализов (ТГА) при медленном нагреве (5–20 К/мин), что намного меньше скорости нагрева в волне горения.

В системе нитрат никеля - глицин $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ возможны два режима химической реакции, различающиеся пространственной локализацией взаимодействия: объемное воспламенение и самораспространяющийся режим - волновое горение. В режиме воспламенения нагрев системы внешним источником до критической температуры приводит возникновению экзотермической реакции одновременно во всем объеме образца. Исследования динамики фазообразования проводились в режиме горения, который является более контролируемым процессом, чем воспламенение. В экспериментах использовались составы растворов с отношением восстановитель/окислитель $\varphi=0.75, 1.0, 1.25$ и 1.75 . При $\varphi=1.0$ исходный раствор не нуждается в атмосферном кислороде для полного окисления топлива.

При рассмотрении стадий фазообразования при горении растворов важным является вопрос о том, какая фаза образуется первой: NiO или Ni? Если первым формируется Ni, то наличие в конечном продукте NiO, будет свидетельствовать о вторичности его образования при окислении частиц металла после прохождения волны горения, вследствие недостатка восстановительной газовой среды, создаваемой при разложении глицина. В случае если первым в волне горения образуется NiO, то процесс восстановления оксида до металла будет зависеть, как от содержания топлива в системе, так и от условий синтеза, в первую очередь внешней атмосферы. В этом случае, получить металлические наночастицы представляется затруднительным. В работе²² методами ДТА и ТГА было установлено, что при медленном (5-20 К/мин) нагреве в инертной среде раствора нитрат никеля – глицин ($\varphi=1.0-1.75$), т.е. в условиях близких к равновесным, первым образуется NiO, который лишь позже переходит в Ni за счет восстановления водородом, выделяющимся при разложении глицина. Однако условия взаимодействия при медленном нагреве и при горении, когда скорость нагрева реакционной среды составляет 10^2-10^3 К/с, совершенно различны. Поэтому механизм взаимодействия и состав продуктов в равновесных и неравновесных условиях может существенно различаться.

При отработке методики постановки экспериментов были решены проблемы, связанные с потерей гелеобразным образцом формы, т.е. выходом поверхности образца с фокусирующей окружности, и предварительной юстировкой, т.к. исходный гель был аморфным. На рисунке 19а представлен участок дифракционного поля, с динамикой фазообразования при горении $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ стехиометрического состава с $\varphi=1$. Исходный раствор находится в

²⁰ Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications. K.C. Patil, M.S. Hedge, R. Tanu. Eds. Singapore: World Sci., 2008. 364 p.

²¹ Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S. Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Copper and Copper/Nickel Alloys. *AIChE J.* 2011. V. 57. № 8. P. 2207–2214.

²² Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S. Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Nickel—Reaction Pathways. *AIChE J.* 2011. V. 57. № 12. P. 3473–3479.

аморфном гелеобразном состоянии, а размытые дифракционные рефлексы возникают, только когда реакционная зона достигает освещаемой рентгеновским пучком области. Первой появляется сильно уширенная линия 111 Ni и только через 2 с наблюдается появление линии 200 NiO. Максимальная температура горения составила 1200°C. Для раствора с недостатком глицина $\phi = 0.75$ единственной фазой, наблюдаемой при прохождении волны горения является NiO, т.е. при недостатке восстановителя частицы Ni не образуются. При горении раствора с избытком глицина $\phi=1.25$ во фронте реакции первым формируется Ni, а интенсивность линий NiO, появляющихся с задержкой 2-3 с, существенно меньше, чем в случае раствора с $\phi=1.0$ и близка к уровню фона.

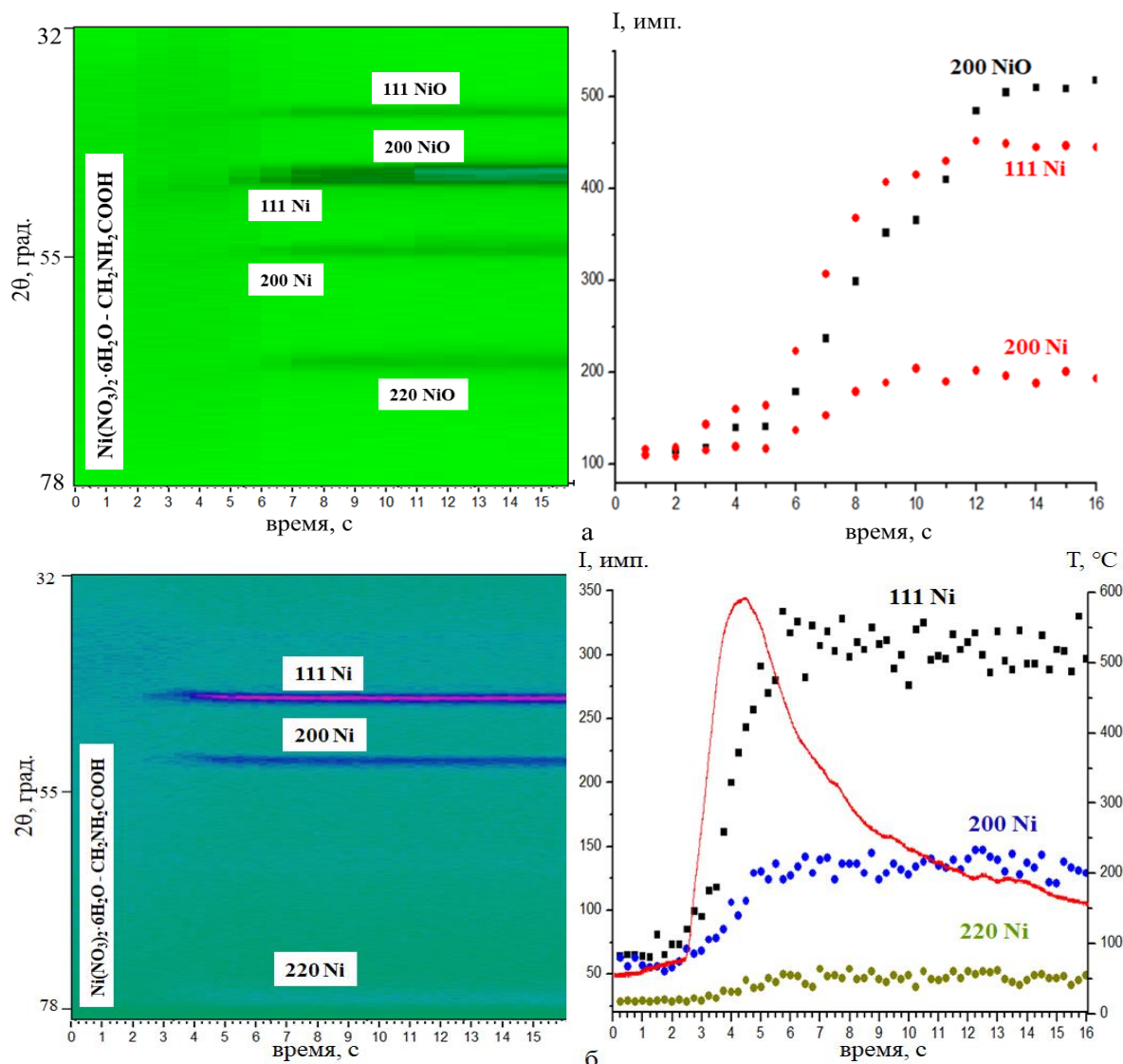


Рис.19. Дифракционная картина горения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ и кинетика изменения интенсивности дифракционных линий Ni и NiO. (а) - $\phi = 1$; (б) - $\phi = 1.25$

Наибольший интерес представляет горение раствора с избытком глицина $\phi=1.75$. В этом случае на дифракционном поле наблюдается возникновение только рефлексов Ni (рис.19б). Температура горения снижается до 600-750°C. РФА конечного продукта подтвердил, что при горении раствора с избытком восстановителя $\phi \geq 1.25$ материал содержит только Ni (рис.20). Продукт характеризуется высокой и удельной поверхностью 20 м²/г. Низкая температура горения, наличие большого количества газовой фазы и малое время нахождения наночастиц Ni в зоне реакции препятствует диффузионному процессу коалесценции частиц. Величина ОКР Ni составила 40-60 нм.

Сравнивая результаты по динамике фазообразования в процессе горения раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$, полученные при *in situ* дифракционных исследованиях с данными ДТА/ТГА в условиях медленного нагрева, можно сделать важный практический вывод - условия фазообразования и состав продуктов, образующихся при горении растворов существенно зависят от скорости нагрева реакционной среды. При высокой скорости нагрева реакционной среды, Ni образуется непосредственно в волне горения, а время «задержки» между стадией разложения исходного прекурсора и восстановительной стадией составляет менее 1 с.

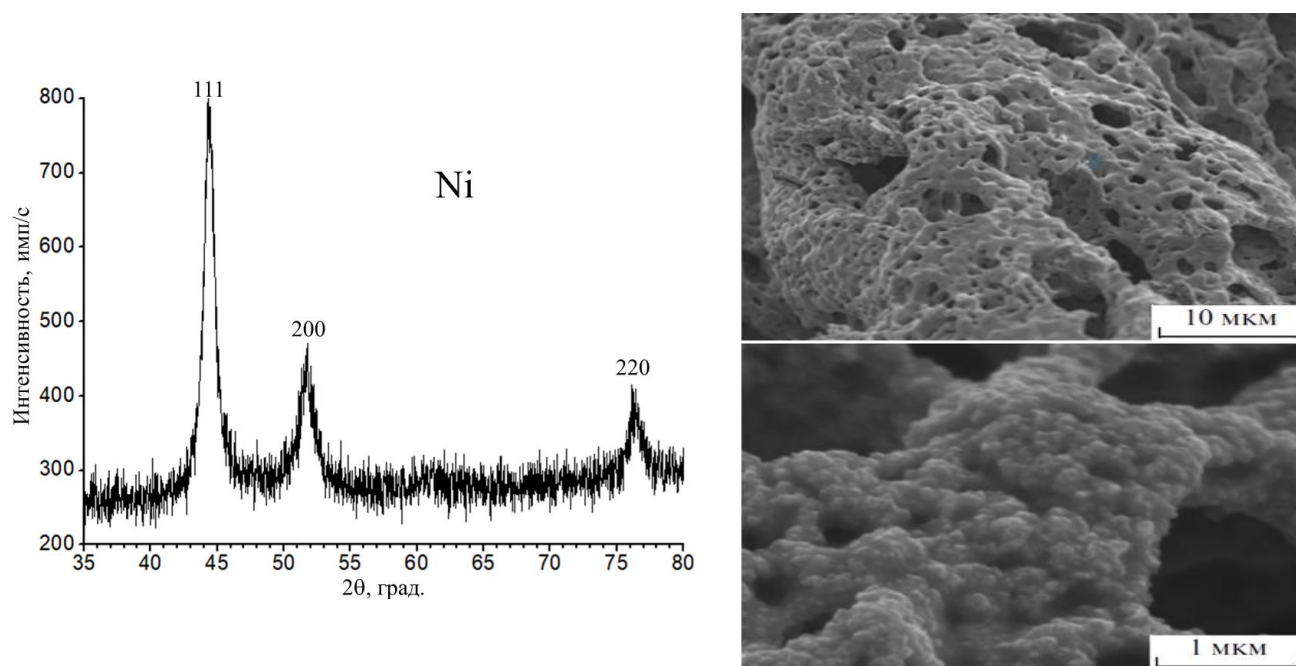


Рис.20. Дифрактограмма (излучение CuK_α) продукта горения раствора ($\varphi=1.75$) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ и микроструктура (SEM) конгломератов Ni.

В шестой главе работы представлены результаты исследования аморфно кристаллического перехода в сплавах $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ и TiCu . Металлические сплавы в аморфном состоянии обладают уникальными свойствами - механической прочностью, коррозионной и радиационной стойкостью²³. Аморфные сплавы на основе железа характеризуются высокой магнитной проницаемостью, индукцией насыщения и малой коэрцитивной силой и применяются в качестве магнитомягких материалов в электротехнике и микроэлектронике. Существует несколько подходов создания объемного аморфного состояния металлических сплавов, среди которых можно отметить спиннингование²⁴ - высокоскоростное охлаждение расплава на вращающемся барабане и высокоэнергетическую механическую обработку²⁵. Аморфные сплавы термодинамически неустойчивы и при определенных тепловых или деформационных

²³Ковнеристый Ю.К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983. 145 с.

²⁴ Wang, W.H. Metallic Glasses. Family traits. Nature Materials 11, 275-276 (2012).

²⁵ Politis, C. Bulk Amorphous and nanostructured materials by high energy ball milling. Int. J. of Modern Physics B 22, 2905-2913 (2008).

воздействиях переходят в равновесное кристаллическое состояние²⁶. Нагрев аморфных сплавов приводит к изменению их структурного состояния и физико-механических свойств. *In situ* дифракционные исследования эволюции структуры и фазового состава при нагреве металлических аморфных сплавов позволяют определить температурно-временные границы их устойчивости.

Методом динамической рентгенографии были проведены исследования кристаллизации при нагреве аморфных сплавов $Fe_{84}B_{16}$, полученных методами спиннингования и ВЭМО. Последовательность из 192 рентгенограмм при нагреве сплава $Fe_{84}B_{16}$, после ВЭМО представлена на рисунке 21а.

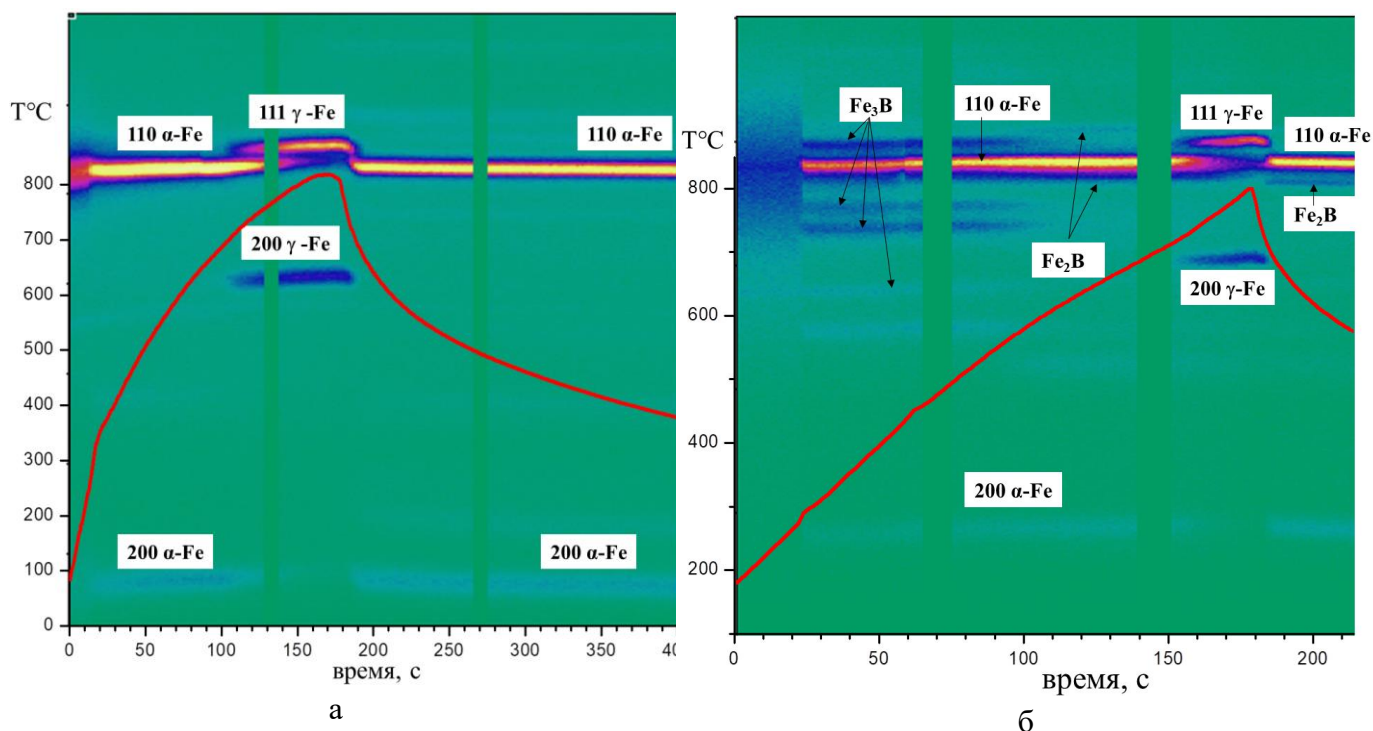


Рис.21. Дифракционная картина кристаллизации сплава $Fe_{84}B_{16}$, полученного ВЭМО (а) и спиннингованием (б).

Анализ дифракционной картины показывает, что единственной кристаллической фазой, формирующейся при нагреве этого сплава, является α -Fe (пр.гр. Im-3m). Увеличение интенсивности и сужение уширенного, вследствие ВЭМО, рефлекса 110 α -Fe начинается при температуре 250 - 300°C и наблюдается в течение 4 - 8 с (рис.21а). Кристаллизация сплава сопровождается появлением слабо выраженного экзотермического пика на термограмме. Наличие теплового эффекта связано с выделением энергии при переходе структуры в равновесное состояние. При дальнейшем нагреве, начиная с температуры ~700°C, наблюдается фазовый переход α -Fe \rightarrow γ -Fe. При 820°C на дифракционном поле присутствуют линии только γ -Fe (пр. гр. Fm-3m). Обратный переход при охлаждении происходит также при температуре ~700°C. Для сравнения было проведено *in situ* дифракционное исследование эволюции структуры чистого порошка α -Fe после ВЭМО при нагреве до 850°C. Как и предполагалось, фаза α -Fe не претерпевает структурных превращений в этом температурном интервале. Действительно, температура полиморфного превращения α -Fe \leftrightarrow γ -Fe составляет 912°C. Очевидно, что существенное снижение температуры перехода связано с растворением бора, который является

²⁶ Abrosimova, G.E. & Aronin, A.S. Reversible structural changes on heat treatment of amorphous Fe-B alloys. *Int. J. of Rapid Solidification* **6**, 29-40 (1991).

стабилизатором аустенитной фазы. Параметр элементарной ячейки порошка α -Fe, при аналогичных режимах ВЭМО, составил 2.8664 Å (табл. 1) и соответствует базе дифракционной данных ICDD PDF2. ВЭМО не приводит к изменению метрики ячейки чистого α -Fe, а структурные изменения в сплаве $Fe_{84}B_{16}$ связаны с влиянием второго компонента – бора. Параметр элементарной ячейки α -Fe[B] после нагрева до 800°C уменьшился по сравнению с α -Fe после ВЭМО, однако остался выше известных значений базы ICDD PDF2 (табл.1).

Таблица 1. Параметры ячейки α -Fe в сплаве $Fe_{84}B_{16}$

Материал	Параметр ячейки α -Fe, Å	Фазы
Порошок Fe, после ВЭМО	2.8664	α -Fe
Порошок 84Fe-16B после ВЭМО	2.8683	α -Fe[B]
Порошок 84Fe-16B после ВЭМО и нагрева до 820°C	2.8674	α -Fe[B]
Аморфный сплав $Fe_{84}B_{16}$ после нагрева до 460°C	2.8683	α -Fe[B], Fe_3B
Аморфный сплав $Fe_{84}B_{16}$ после нагрева до 800°C	2.8681	α -Fe[B], Fe_2B
Fe, PDF2 card №06-0696	2.8664	α -Fe

Следовательно, полученные результаты доказывают образование твердого раствора бора в α -Fe при ВЭМО смеси 84Fe-16B. Согласно равновесной фазовой диаграмме Fe-B, растворимость бора в α -Fe незначительна и при комнатной температуре не превышает 0.06 ат.%. Известно, что механическая активация приводит к существенному сдвигу концентрационных границ твердых растворов за пределы равновесного состояния²⁷. Таким образом, в результате ВЭМО смеси 84Fe-16B образуется метастабильный твердый раствор бора в α -Fe. При нагреве происходит снижение концентрации бора в α -Fe, что проявляется в уменьшении метрики ячейки. Формирования кристаллических боридных фаз железа, при заданных температурно-временных условиях эксперимента, не наблюдается.

Дифракционная картина (рис.21б) эволюции структуры сплава $Fe_{84}B_{16}$, полученного спиннингованием, показывает, что аморфно кристаллический переход протекает во «взрывном» режиме за время менее 1 с. При скорости нагрева сплава 250-280 град/мин, происходит одновременное появление кристаллических фаз α -Fe и Fe_3B . На термограмме нагрева в этот момент наблюдается экзотермический тепловой эффект. Параметр ячейки α -Fe в образце, нагретом до 460°C составил 2.8683 Å, т.е. выше чем у чистого α -Fe $a=2.8664$ Å (табл.1), что свидетельствует об образовании твердого раствора бора в α -Fe[B].

Необходимо отметить близость метрики ячейки α -Fe, полученного в результате ВЭМО смеси 84Fe-16B и α -Fe, выделившегося при кристаллизации аморфного сплава $Fe_{84}B_{16}$. Рефлексы метастабильной фазы Fe_3B исчезают с дифракционного поля при температуре выше 600°C. Одновременно наблюдается появление линий фазы Fe_2B . При дальнейшем повышении температуры происходит фазовый переход α -Fe \rightarrow γ -Fe. Температура начала полиморфного превращения, как и в предыдущем случае, составляла ~ 700 °C. При охлаждении наблюдается обратный переход γ -Fe \rightarrow α -Fe. Параметр ячейки α -Fe после нагрева сплава $Fe_{84}B_{16}$ до 800°C

²⁷ Болдырев В.В. В сб.: Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий/ Под ред. Е.Г.Аввакумова. Новосибирск: Изд. СО РАН. 2009. С. 15.

снизились, по сравнению со сплавом, максимальная температура отжига которого составляла 460°C, однако сохранился выше параметра ячейки чистого α -Fe (табл.1).

Сопоставление эволюции структуры и фазового состава аморфного сплава $Fe_{84}V_{16}$ и сплава, полученного ВЭМО при нагреве показывает их существенные отличия, связанные со структурными особенностями материала, синтезированного разными методами. Термическое воздействие на аморфный сплав $Fe_{84}V_{16}$ позволяет получить наноразмерную структуру эвтектического типа α -Fe – Fe_2V . В то время как, нагрев порошковой смеси 84Fe-16V после ВЭМО не приводит к образованию боридных фаз железа, а сопровождается постепенным отжигом дефектной структуры α -Fe. Процесс является диффузионно-контролируемым и происходит в течение 4 - 8 с. В случае аморфного сплава $Fe_{84}V_{16}$, полученного спиннингованием, реакция идет по эвтектическому механизму и носит «взрывной» характер. Этот процесс обусловлен одновременным образованием наноразмерных кристаллических областей с эвтектической структурой α -Fe - Fe_3V во всем объеме материала, т.е. с высокой скоростью образования центров кристаллизации в аморфной матрице. Результаты, полученные методом динамической рентгенографии согласуются с данными²⁸, показавшими образование, первичных кристаллов α -Fe и метастабильного Fe_3V , который при увеличении температуры или времени отжига трансформируется в Fe_2V .

Модельным соединением для исследования закономерностей аморфно-кристаллического перехода является конгруэнтно плавящаяся фаза $CuTi$. Ранее, в этом интерметаллиде, полученном спиннингованием, были обнаружены самораспространяющиеся волны кристаллизации, сопровождающиеся экзотермическим эффектом²⁹. Аморфный сплав $CuTi$ получают также методом механического сплавления элементов³⁰. Сопоставление закономерностей кристаллизации аморфного сплава $CuTi$, полученного методами спиннингования и механического сплавления является важным для понимания структурных особенностей и стабильности аморфного состояния, достигнутого различными методами.

Дифракционная картина, полученная при нагреве аморфной ленты сплава $TiCu$, представлена на рисунке 22а в виде последовательности из 64 дифрактограмм с экспозицией 0.5 с. Слева показаны сечения поля, представляющие отдельные дифрактограммы с 17 по 19.5 секунду процесса кристаллизации. Кристаллизация спиннигованного сплава $TiCu$ протекает в течение короткого промежутка времени, не превышающего 0.5 с. Временные области существования аморфного и кристаллического состояния сплава четко разграничены: 17.5 и 18 с процесса. Дифракционная картина сплава, находящегося в аморфном состоянии, характеризуется наличием диффузного гало и высоким общим уровнем фона рентгенограмм. В момент кристаллизации наблюдается изменение дифракционной картины - снижается фон спектров и возникают рефлексy 110 и 102 фазы γ - $CuTi$ (пр.гр. $P4/nmm$). Температура перехода составила 348– 358°C, что существенно ниже температуры эвтектики в системе $Cu-Ti$ (875°C). Наличия рефлексов других интерметаллидов системы $Ti-Cu$ не наблюдалось.

²⁸ Абросимова Г.Е., Серебряков А.В., Соколовская Ж.Д. Изменения структуры и свойств аморфных сплавов металл-металлоид на основе железа при термообработке. // ФММ. -1988. -Т. 66. -№4.- С.468-471.

²⁹ Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Shchukin A.S., Kovalev I.D., and Aronin A.S. Self-propagating crystallization waves in the $TiCu$ amorphous alloy. //JETP Letters. -2016. -Vol.104(10). -P.726.

³⁰ Politis C. and Johnson W. L. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. // J. Appl. Phys. -1986. -Vol.60 (3). -P.1147.

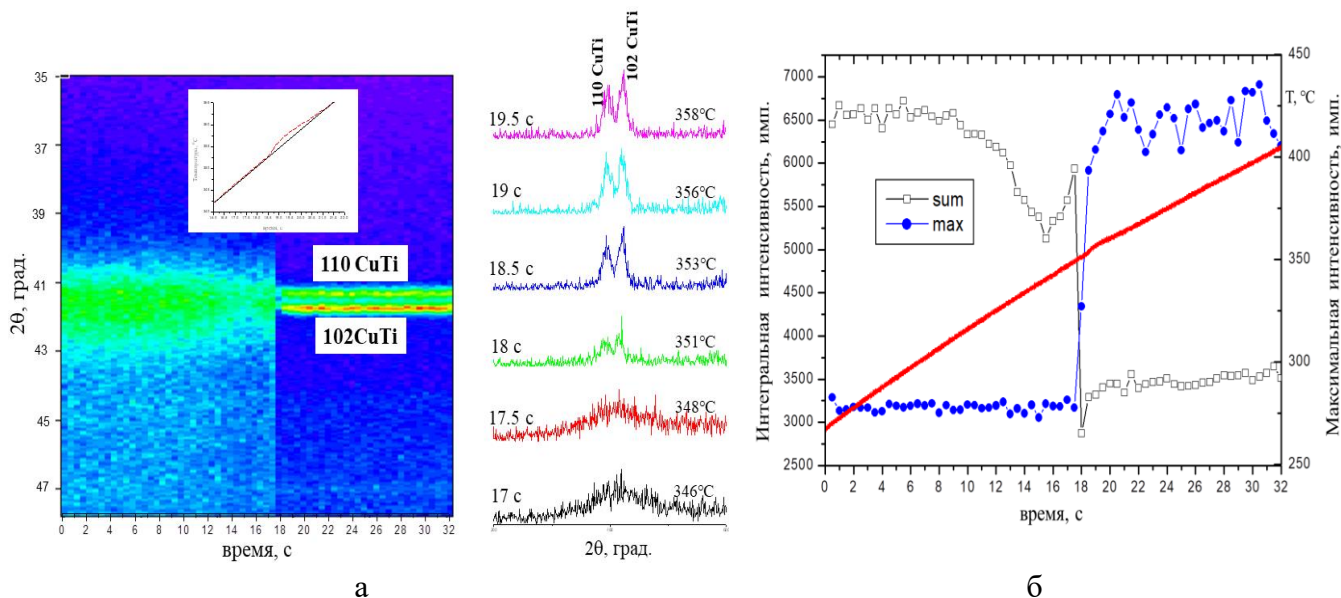


Рис.22. Дифракционная картина нагрева и кинетика изменения интегральной и максимальной интенсивности рефлексов аморфного сплава TiCu, полученного спиннингованием.

Данные HRTEM, SAED и РФА подтвердили, что в результате кристаллизации аморфного сплава образуется γ -CuTi (рис.23). Таким образом, при нагреве аморфного сплава CuTi, полученного спиннингованием, переход осуществляется по механизму полиморфной кристаллизации без разделения компонентов.

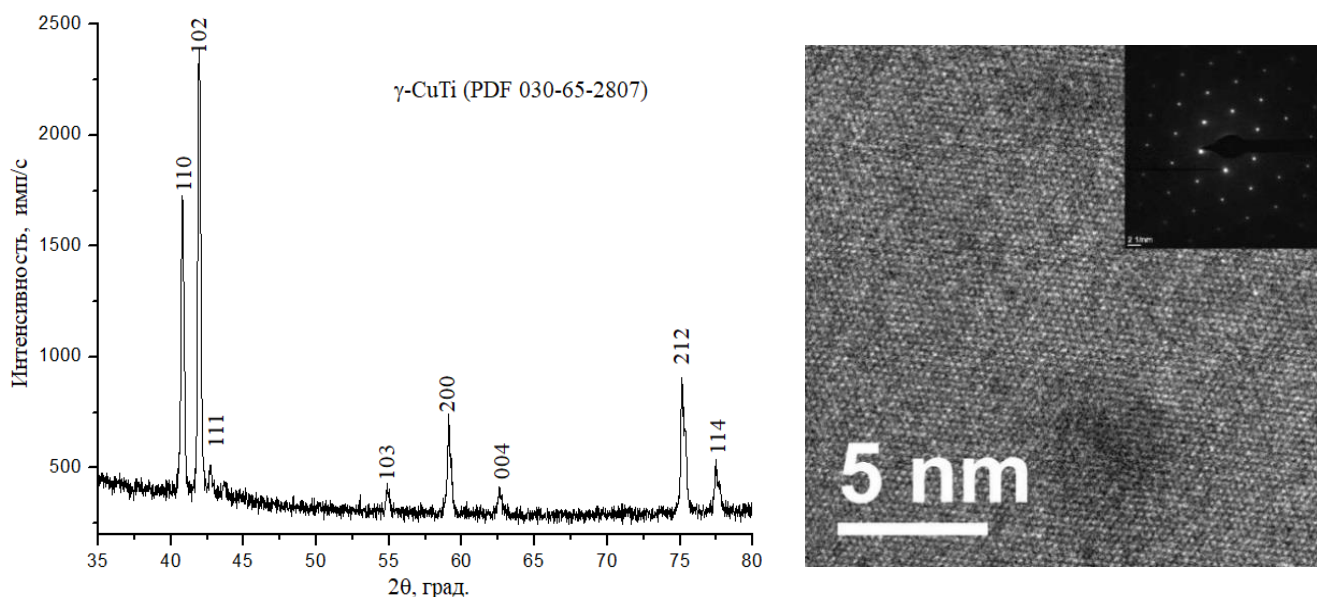


Рис.23. Дифрактограмма (излучение $\text{CuK}\alpha$), атомная структура (HRTEM), электронная дифракция (SAED) и микроструктура аморфного сплава после нагрева.

Изменение структуры сплава сопровождается экзотермическим пиком на термограмме из-за выделения теплоты при переходе из метастабильного аморфного состояния в равновесное кристаллическое. Сопоставление динамики кристаллизации CuTi и $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, полученных спиннингованием показывает общую “взрывную” тенденцию перехода (время менее 0.5 - 1 с) при достижении определенной температуры. Важную информацию о переходе дает анализ кинетики интегральной интенсивности дифрактограмм, включая фон, и интенсивности рефлексов (рис.22б).

Изменение интенсивности рефлекса 102 CuTi наглядно демонстрирует быстрый переход в кристаллическое состояние. Вплоть до кристаллизации максимальная интенсивность диффузионного гало не изменяется и остается на уровне 3000–3250 имп/с. Вместе с тем, кинетика изменения интегральной интенсивности спектра на временном отрезке, предшествующем кристаллизации носит немонотонный характер. За 10 с до возникновения дифракционных рефлексов CuTi при 300°C начинается уменьшение интегральной интенсивности. Известно, что при нагреве кристаллических материалов интенсивность дифракционных линий уменьшается вследствие увеличения амплитуды тепловых колебаний атомов. Уменьшение интегральной интенсивности спектра аморфного сплава CuTi при нагреве в период непосредственно предшествующий ее переходу в кристаллическое состояние, связан с релаксационными процессами в аморфной структуре.

Исследование аморфно кристаллического перехода при нагреве сплава CuTi, полученного ВЭМО, показало принципиально другие результаты. РФА порошковой смеси Cu - Ti после ВЭМО в течение 20 минут, свидетельствует о наличии гало, характерного для аморфных сплавов (рис.24).

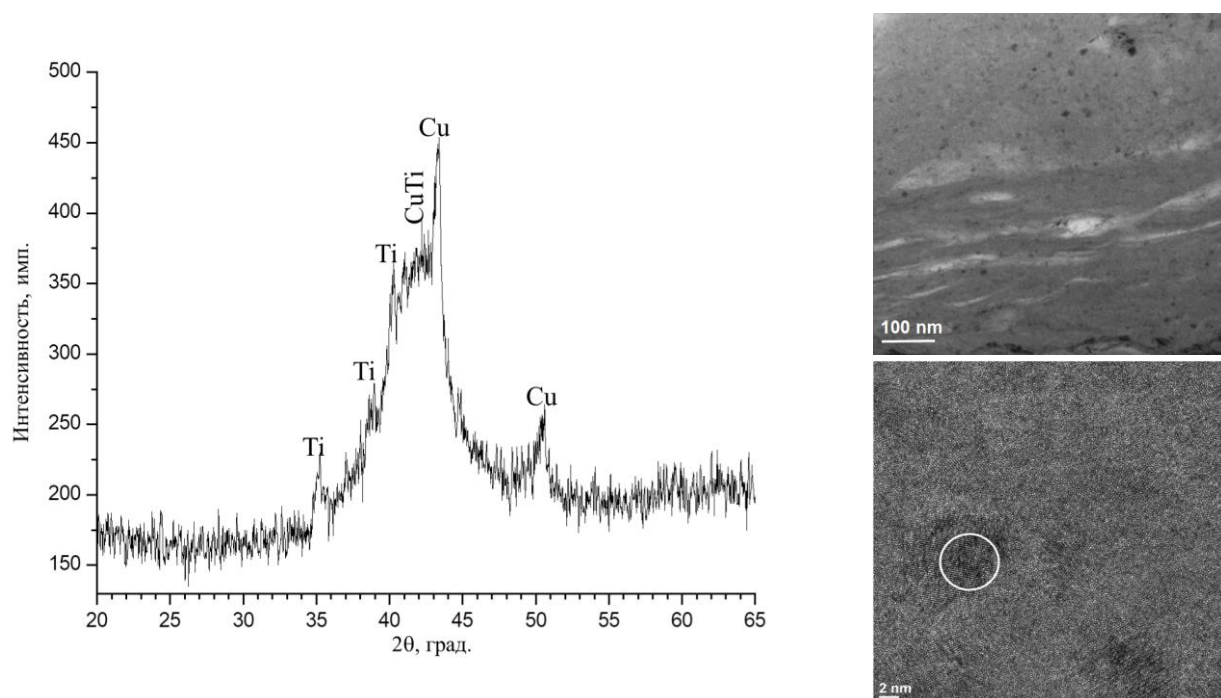


Рис.24. РФА смеси Cu-Ti после ВЭМО и микроструктура композитной частицы CuTi. Выделена область с нанокристаллическим включением.

Вместе с тем, на рентгенограмме присутствуют существенно уширенные рефлексы Cu и Ti. Микроструктура сплава указывает на образование, характерных для ВЭМО, композитных частиц. Светлые вытянутые области (рис.24) - деформированные частицы Cu, а более мелкие темные включения – частицы Ti. Основная часть композитной частицы – области серого цвета аморфная матрица CuTi.

Результаты HRTEM подтвердили отсутствие дальнего порядка структуры, однако локально наблюдаются дисперсные выделения с упорядоченным строением, размером до 8 нм. Можно заключить, что ВЭМО порошковой смеси Cu - Ti привела к образованию композитных частиц аморфного сплава CuTi, содержащего наноразмерные кристаллические выделения.

Дифракционная картина нагрева механосинтезированного сплава TiCu (рис.25) показывает, что формирование кристаллической структуры сплава начинается при температуре 250°C и продолжается в течение 20-30 с. Изменение структуры и фазового состава сопровождается

появлением слабо выраженного экзотермического пика на термограмме. Первыми возникают рефлексы 110, 102 и 200 фазы γ -CuTi. Кинетика интенсивности дифракционных линий фазы γ -CuTi показывает, что кристаллизация при непрерывном нагреве продолжается в течение 20-30 с (рис.25). При 500°C на дифракционном поле возникает рефлекс 210 Cu₄Ti. Образование фазы Cu₄Ti подтверждает данные РФА исходной смеси о неполной гомогенизации смеси Cu-Ti при ВЭМО. Действительно, на дифрактограмме (рис.24) присутствуют уширенные рефлексы исходных элементов - Cu и Ti, а микроструктура композитных частиц характеризуется наличием областей, содержащих Cu. Существенная продолжительность формирования дифракционных линий γ -CuTi свидетельствует о диффузионном механизме перехода сплава из аморфного в кристаллическое состояние. Динамика кристаллизации при нагреве аморфизированных ВЭМО сплавов CuTi и Fe₈₄V₁₆ близка - в обоих случаях процесс протекает достаточно медленно.

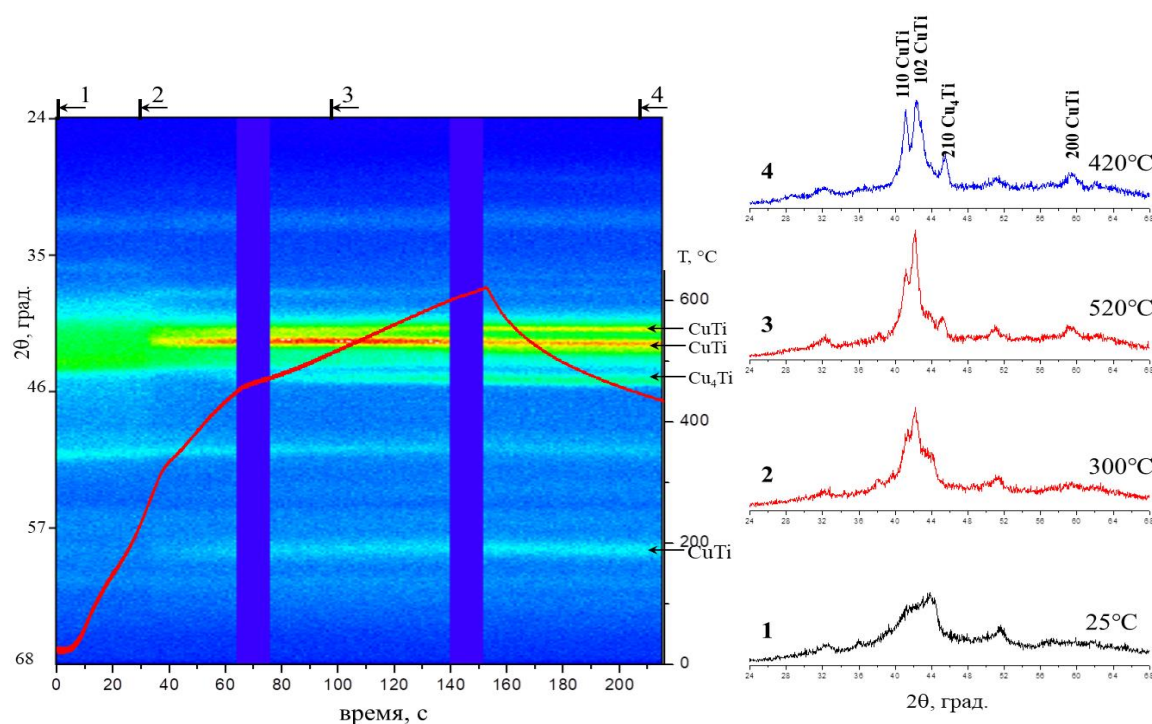


Рис.25. Дифракционная картина и термограмма нагрева сплава CuTi, полученного ВЭМО.

Сравнительный анализ динамики структурных изменений при нагреве аморфного сплава CuTi, полученного методами спиннингования и ВЭМО, показывает их существенную разницу. В случае аморфного сплава CuTi, полученного ВЭМО, в нем присутствуют наноразмерные кристаллические области. Они являются зародышами роста зерен CuTi при нагреве. Кристаллизация начинается при 250°C и характеризуется медленным, в течение 20-30 с, переходом аморфизированной структуры в равновесное состояние. Температура начала перехода близка к температуре $0.2-0.3T_{пл}$ CuTi ($T_{пл}=982^\circ\text{C}$), при которой становится заметным диффузионно контролируемый процесс собирательной рекристаллизации в металлических сплавах. В аморфном сплаве CuTi, полученном методом спиннингования, отсутствуют области, обладающие кристаллической структурой. В этом случае кристаллизация происходит при более высокой температуре 350°C и с большей скоростью. Процесс связан с одновременным образованием центров кристаллизации во всем объеме материала, т.е. с высокой скоростью образования зародышей в аморфной матрице. Сопоставление аморфных сплавов CuTi, полученных разными методами показывает, что сплав, полученный быстрым охлаждением расплава, является более стабильным по сравнению со сплавом, полученным методом ВЭМО.

Выводы

1. Разработан метод динамической рентгенографии и создана уникальная научная установка с использованием в качестве источника излучения рентгеновской трубки для *in situ* исследования материалообразующих процессов горения гетерогенных сред. Создан комплекс объектно-ориентированных дифракционных методик и реакционные ячейки для исследования динамики фазовых переходов и интермедиатов химических реакций при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе неорганических материалов, горении энергетических систем и жидких растворов, кристаллизации аморфных сплавов.
2. На основе полученных научно-методических результатов решена проблема *in situ* исследования динамики химических превращений широкого круга материалообразующих процессов с использованием излучения стандартных рентгеновских трубок. Установленные методом динамической рентгенографии закономерности процессов дают возможность управления процессами горения и целенаправленно подходить к синтезу практически важных композиций.
3. Впервые на излучении рентгеновской трубки получено временное разрешение 100 мс при исследовании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системах металл – газ. Получено прямое экспериментальное доказательство стадийности фазообразования при горении порошков Ti, Zr, Hf на воздухе. Обнаружена конкуренция реакций азотирования и окисления металлов на начальной стадии горения в зависимости от температуры системы.
4. Впервые установлена стадийность гидрирования порошков Ti, Zr, Hf в условиях автоволнового горения. Экспериментально доказана ведущая роль образования твердого раствора водорода в металлах, как процесса, ответственного за распространение волны горения при гидрировании. На основе полученных данных по кинетике фазообразования гидридов металлов определены оптимальные температурно - временные параметры гидрирования. Установленные закономерности дегидрирования TiH₂ при нагреве в вакууме, показали возможность проведения процесса при температуре ниже 600°C, что обеспечивает получение порошка титана дисперсностью менее 60 мкм.
5. Впервые установлена динамика фазообразования при горении и тепловом воспламенении экзотермических порошковых смесей Ni-Al, Ti-Al, Cu-Al, Ni-Al-Nb в зависимости от условий синтеза и предварительной высокоэнергетической механической обработки смесей. Доказано существование высокотемпературной фазы NiAl, формирующейся при горении смеси Ni-Al и характеризующейся статистическим распределением атомов Ni и Al. Установлен твердофазный механизм взаимодействия, при тепловом воспламенении порошковых смесей металлов, подвергнутых механическому сплавлению, обусловленный увеличением диффузионной подвижности атомов и ростом площади контактов реагентов.
6. Впервые установлены закономерности фазовых переходов в реакционных многослойных пленках Ti-Al, образованных нанослоями металлов. Обнаружен эффект топотаксического плавления при нагреве пленки Ti-Al: температура исчезновения дальнего порядка в наноразмерных слоях существенно ниже температур плавления металлов. Особенностью реакционной диффузии при нагреве многослойной наноразмерной пленки является наследование образующимся интерметаллидом TiAl преимущественной ориентировки исходных слоев.
7. Впервые установлен механизм фазообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе тройных соединений - MAX фаз в системах Ti-Al-C, Zr-Al-C и

- Ti-Si-C. Доказано, что при горении порошковых смесей элементов тепловыделение обусловлено образованием карбида Ti(Zr)C. За фронтом горения происходит растворение карбидной фазы в расплаве на основе Al(Si) с последующей кристаллизацией тройного соединения $M_{x+1}AC_x$. Обнаружено, что определяющим фактором, влияющим на состав синтезированного материала, являются условия теплоотвода. С увеличением времени существования расплава содержание карбидных фаз в конечном продукте уменьшается.
8. Впервые определена динамика образования сверхпроводящей фазы MgB_2 при саморапространяющемся высокотемпературном синтезе в порошковой смеси Mg-2B в условиях теплового воспламенения. Экспериментально доказана определяющая роль скорости нагрева и наличия примесного кислорода на фазовый состав конечного продукта. Установленные закономерности позволили определить условия проведения синтеза для получения однофазного продукта MgB_2 , что является принципиально важным для сверхпроводящих свойств.
 9. Впервые определена последовательность взаимодействия компонентов при саморапространяющемся высокотемпературном синтезе тугоплавких керамических материалов в системах Ti-C-B, Zr-C-B, Si-C-B, Ta-Zr-C, Cr-Al-Si-B, Ta-Si-C, Zr-Si-B-C, Zr-Ta-Si-B, Mo-Hf-Si-B. Установленные закономерности фазообразования при СВС в многокомпонентных системах позволили определить условия получения целевых материалов для высокотемпературных приложений.
 10. Впервые установлена динамика фазообразования при низкотемпературном горении энергетических материалов на основе нитратов целлюлозы с полимерным связующим и неорганическими прекурсорами - карбонатами металлов. При горении смесей с прекурсорами $NiCO_3$ и Ag_2CO_3 происходит прямое, без образования оксидных и нитридных фаз, формирование наночастиц Ni и Ag. Показано, что наночастицы Fe и Co при горении смесей с прекурсорами $Fe(HCOO)_3$ и $CoCO_3$ образуются через промежуточные оксиды FeO и CoO за фронтом горения. Определены условия и концентрационные соотношения компонентов необходимые для получения материалов, содержащих наночастицы металлов Ni, Ag, Fe и Co.
 11. Впервые определены закономерности фазообразования при горении жидкого раствора $Ni(NO_3)_2$ - глицин. Показано существенное влияние концентрации раствора и условий нагрева реакционной среды на фазовый состав конечного продукта. Установлены условия синтеза необходимые для получения материала, содержащего наночастицы Ni.
 12. Впервые установлена динамика кристаллизации аморфных сплавов CuTi и $Fe_{84}B_{16}$, полученных методами спиннингования и механосинтеза. Кинетика перехода из аморфного в кристаллическое состояние TiCu и $Fe_{84}B_{16}$ при нагреве определяется структурными различиями сплавов. Нагрев спиннингованных $Fe_{84}B_{16}$ и CuTi приводит к взрывной кристаллизации и формированию наноразмерной структуры сплава. Установлено, что аморфные сплавы CuTi и $Fe_{84}B_{16}$, полученные спиннингованием, является более температурно устойчивыми по сравнению со сплавами, полученным механическим сплавлением.

Список публикаций по теме диссертации в журналах, входящих в перечень ВАК

1. **Ковалев Д.Ю.**, Константинов А.С., Коновалихин С.В., Болоцкая А.В. Исследование фазообразования при СВС смеси Ti-B с добавкой Si₃N₄. // Физика горения и взрыва. – 2020. – №6. – С.33-39. <https://doi.org/10.15372/FGV20200604>
Kovalev D.Yu., Konstantinov A.S., Konovalikhin S.V., and Bolotskaya A.V. Phase Formation in the SHS of a Ti-B Mixture with the Addition of Si₃N₄. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2020. -Vol. 56. -No. 6. -P. 648–654. <https://doi.org/10.1134/S0010508220060040>
2. Potanin A.Yu., Astarov A.N., Rupasov S.I., Vorotilo S., Kochetov N.A., **D.Yu. Kovalev**, Levashov E.A. Structure and properties of MoSi₂-MeB₂-SiC (Me=Zr, Hf) ceramics produced by combination of SHS and HP techniques. // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. – Issue 18, – Part A. – P. 28725-28734. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.033>
3. Yermekova Zh., Roslyakov S., **Kovalev D.**, Danghyan V., Mukasyan A. One-step synthesis of pure γ -FeNi alloy by solution combustion synthesis: mechanism and properties. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2020. – Vol. 94. – P. 310–321. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05252-9>
4. Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Саламатов В.Г., Сайков И.В., **Ковалев Д.Ю.** Синтез шпинели MgAl₂O₄ методом СВС. // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. –№ 2. – С. 151–159. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2001011X>
Radishevskaya N.I., Nazarova A.Y., L'vov O.V., Kasatskii N.G., Salamatov V.G., Saikov I.V., Kovalev D.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of MgAl₂O₄ spinel. // Inorganic Materials. – 2020. – Vol. 56. – P. 142–150. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010112>
5. **D.Yu. Kovalev**, V.I. Ponomarev Time-Resolved X-Ray Diffraction in SHS Research and Related Areas: An Overview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2019, -Vol. 28. -No. 2. -P. 114–123. <https://doi.org/10.3103/S1061386219020079>
6. **Ковалев Д.Ю.**, Шкодич Н.Ф., Вадченко С.Г., Рогачев А.С., Аронин А.С. Влияние способа получения на аморфно-кристаллический переход в сплаве Fe₈₄B₁₆. // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. –№ 12. – С. 1903–1909. <https://doi.org/10.21883/JTF.2019.12.48490.327-18>
Kovalev D.Yu., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Rogachev A.S., Aronin A.S. Influence of the preparation method on amorphous-crystalline transition in Fe₈₄B₁₆ alloy. // Technical Physics. – 2019. – Vol. 64. No. 12. – P. 1808–1813. <https://doi.org/10.1134/S1063784219120119>
7. Vorotilo S., Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Kochetov N.A., **Kovalev D.Yu.** Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramic MoSi₂-HfB₂-MoB. // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – P. 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.138>
8. Vorotilo S., Levashov E.A., Petrzhik M.I., **Kovalev D.Yu.** Combustion synthesis of ZrB₂-TaB₂-TaSi₂ ceramics with microgradient grain structure and improved mechanical properties. // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. –No. 2. – Part A. – P. 1503–1512. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.020>
9. Баринов В.Ю., **Ковалев Д.Ю.**, Вадченко С.Г., Голосова О.А., Просянюк В.В., Суворов И.С., Гильберт С.В. К вопросу о прямом превращении химической энергии в электрическую при сгорании тонкого трехслойного заряда. // Физика горения и взрыва. – 2019. – № 6. – С. 50–57. <https://doi.org/10.15372/FGV20190607>
Barinov V.Yu., **Kovalev D.Yu.**, Vadchenko S.G., Golosova O.A., Prosyanyuk V.V., Suvorov I.S., Gil'bert S.V. Direct conversion of chemical energy into electrical energy in the combustion of a thin three-layer charge. // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2019. – Vol. 55. –No. 6. – P. 678–685. <https://doi.org/10.1134/S0010508219060078>

10. Xanthopoulou G., Thoda O., Roslyakov S., Steinman A., **Kovalev D.**, Levashov E., Vekinis G., Sytshev A., Chroneos A. Solution combustion synthesis of nano-catalysts with a hierarchical structure. // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 364. – P. 112–124.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.04.003>
11. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Aronin A.S., Shchukin A.S., **Kovalev D.Yu.**, Nepapushev A.A., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Self-sustained exothermal waves in amorphous and nanocrystalline films: A comparative study. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 749. – P. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.255>
12. Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Nepapushev A.A., **Kovalev D.Yu.**, Kovalev I.D., Ruvimov S., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Crystallization of amorphous Cu₅₀Ti₅₀ alloy prepared by high-energy ball milling. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 741. – P. 575–579. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.062>
13. Mikhailov Yu.M., Aleshin V.V., Zhemchugova L.V., **Kovalev D.Yu.** The transformations of iron (III) precursors in wave of flameless combustion of RDX. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2018. – Vol. 23. –No. 3. – P. 162–166.
<https://doi.org/10.3103/S106138621803007X>
14. **Ковалев Д.Ю.**, Вадченко С.Г., Шкодич Н.Ф., Рувимов С.С., Рогачев А.С., Алымов М.И. Кристаллизация механоактивированного сплава CuTi. // *Доклады Академии Наук*. – 2018. – Т. 478. № 5. – С. 523–527. <https://doi.org/10.7868/S0869565218050055>
Kovalev D.Yu., Vadchenko S.G., Shkodich N.F., Rouvimov S.S., Rogachev A.S., Alymov M.I. Crystallization of a mechanically activated CuTi alloy. // *Doklady physics*. – 2018. – Vol. 63. No. 2. – P. 45–49. <https://doi.org/10.1134/S1028335818020064>
15. Vorotilo S., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., **Kovalev D.Y.**, Kochetov N.A. Self-propagating high-temperature synthesis of nanocomposite ceramics TaSi₂-SiC with hierarchical structure and superior properties. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. No. 2. – P. 433–443. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.015>
16. Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., **Kovalev D.Yu.** Combustion synthesis of high-temperature ZrB₂-SiC ceramics. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. –No. 7. – P. 2792–2801.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.016>
17. **Ковалев Д.Ю.**, Вадченко С. Г., Рогачев А.С., Аронин А.С., Алымов М.И. Динамическая рентгенография перехода аморфного сплава TiCu в кристаллическое состояние. // *Доклады Академии Наук*. – 2017. – Т. 473. № 1. – С. 28–31.
<https://doi.org/10.7868/S0869565217070088>
Kovalev D.Yu., Vadchenko S.G., Rogachev A.S., Aronin A.S., Alymov M.I. Time resolved X-ray diffraction study of the transition of an amorphous TiCu alloy to the crystalline state. // *Doklady physics*. – 2017. – Vol. 62. –No. 3. – P. 111–114.
<https://doi.org/10.1134/S1028335817030028>
18. **Kovalev D.Yu.**, Luginina M.A., Vadchenko S.G., Konovalikhin S.V., Sytshev A.E., Shchukin A.S. Synthesis of a new MAX phase in the Ti–Zr–Al–C system. // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Vol. 27. –No. 1. – P. 59–60. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.018>
19. Вадченко С.Г., **Ковалев Д.Ю.**, Лугинина М.А. Воспламенение и фазообразование в системе Zr–Al–C. // *Физика горения и взрыва*. – 2017. – Т.53. № 2. – С. 54–58.
<https://doi.org/10.15372/FGV20170207>
Vadchenko S.G., Kovalev D.Yu., Luginina M.A. Ignition and phase formation in the Zr–Al–C system. // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2017. – Vol. 53. –No. 2. – P. 171–175.

<https://doi.org/10.1134/S0010508217020071>

20. **Ковалев Д.Ю.**, Лугинина М.А., Вадченко С.Г. Рентгенографическое исследование СВС в системе Zr-Al-C. // Журнал Неорганической химии. – 2017.–Т.62.–№12.–С.1635-1641. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17120121>
Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Vadchenko S.G. X-ray diffraction study of self-propagating high-temperature synthesis in the Zr–Al–C system. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 62. –No. 12. – P. 1638–1644. <https://doi.org/10.1134/S0036023617120117>
21. **Ковалев Д.Ю.**, Аверичев О.А., Лугинина М.А., Бажин П.М. Фазообразование в системе Ti–Al–C при СВС. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. – № 4. – С. 11–18. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-11-18>
Kovalev D.Yu., Averichev O.A., Luginina M.A., Bazhin P.M. Phase formation in the Ti–Al–C system during SHS. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. –2019. –Vol. 60. –No. 1. –P. 61–67. <https://doi.org/10.3103/S1067821219010073>
22. Sytshev A.E., **Kovalev D.Yu.**, Vrel D., Vadchenko S.G. Combustion synthesis in the Ni–Al–Nb ternary system: A Time-Resolved X-ray Diffraction study. // Results in Physics. – 2017. – Vol. 7. – P. 1878–1882. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.05.030>
23. Потанин А.Ю., Левашов Е.А., **Ковалев Д.Ю.** Динамика фазообразования при синтезе диборида магния из элементов в режиме теплового взрыва // Известия Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – № 3. – С. 2–22. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-12-22>
Potanin A.Yu., Levashov E.A., **Kovalev D.Yu.** Dynamics of phase formation during the synthesis of magnesium diboride from elements in thermal explosion mode. // Russ. J. Non-ferrous Metals. – 2017. – Vol. 58. –No. 4. – P. 396–404. <https://doi.org/10.3103/S1067821217040150>
24. Potanin A.Yu., **Kovalev D.Yu.**, Pogozhev Yu.S., Khomenko N.Yu. Metal-doped MgB₂ by thermal explosion: a TRXRD study. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2018. – Vol. 27. –No. 1. – P. 18–25. <https://doi.org/10.3103/S1061386218010065>
25. Potanin A.Y., **Kovalev D.Yu.**, Levashov E.A., Loginov P.A., Patsera E.I., Shvyndina N.V., Pervakov K.S., Vlasenko V.A., Gavrilkin S.Y. The features of combustion synthesis of aluminum and carbon doped magnesium diboride. // Physica C: Superconductivity and its Applications. – 2017. – Vol. 541. – P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2017.07.007>
26. Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А., **Ковалев Д.Ю.** Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС керамики на основе борида и силицида циркония. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. – № 1. – С. 29–41. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-29-41>
Iatsyuk I.V., Pogozhev Y.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., **Kovalev D.Yu.** Features of production and high-temperature oxidation of SHS ceramics based on zirconium boride and zirconium silicide. // Russ. J. Non-ferrous Metals. – 2018. – Vol. 59. – P. 311–322. <https://doi.org/10.3103/S1067821218030173>
27. Амосов Е.А., **Ковалев Д.Ю.**, Латухин Е.И., Коновалихин С.В., Сычев А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–Al–C–B. // Вестник СамГТУ. Серия "Технические науки". –2017. – № 2. – С.161-171.
28. Manukyan K.V., Shuck C.E., Cherukara M.J., Rouvimov S., **Kovalev D.Yu.**, Strachan A., Mukasyan A.S. Exothermic self-sustained waves with amorphous nickel. // Journal of Physical Chemistry. C. – 2016. – Vol. 120. –No. 10. – P. 5827–5838.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00752>

29. Pogozhev Yu.S., Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., **Kovalev D.Yu.** The kinetics and mechanism of combusted Zr-B-Si mixtures and the structural features of ceramics based on zirconium boride and silicide. // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P. 16758–16765. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.157>
30. **Kovalev D.Yu.**, Potanin A.Yu., Levashov E.A., Shkodich N.F. Phase formation dynamics upon thermal explosion synthesis of magnesium diboride // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – No. 2. – Part B. – P. 2951–2959. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.078>
31. **Kovalev D.Yu.**, Luginina M.A., Vadchenko S.G. SHS in Zr-Al-C System: A time-resolved XRD study. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2016. – Vol. 25. – No. 3. – P. 149–154. <https://doi.org/10.3103/S1061386216030055>
32. Bazhin P.M., **Kovalev D.Yu.**, Luginina M.A., Averichev O.A. Combustion of Ti–Al–C compacts in air and helium: A TRXRD Study. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2016. – Vol. 25. – No. 1. – P. 30–34. <https://doi.org/10.3103/S1061386216010027>
33. Вадченко С.Г., Сычев А.Е., **Ковалев Д.Ю.**, Щукин А.С., Коновалихин С.В. Особенности структурообразования в системе Ti–Si–C в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. // *Российские нанотехнологии*. – 2015. – Т. 10. – № 1–2. – С. 57–61.
Vadchenko S.G., Sytshev A.E., **Kovalev D.Yu.** et al. Self-propagating high-temperature synthesis in the Ti-Si-C system: Features of product patterning. // *Nanotechnologies in Russia*. – 2015. – Vol. 10. – P. 67–74. <https://doi.org/10.1134/S1995078015010206>
34. Mikhailov Yu.M., Aleshin V.V., Kolesnikova A.M., **Kovalev D.Yu.**, Ponomarev V.I. Flameless combustion synthesis of Ni and Ag nanoparticles in ballasted systems: a time-resolved X-ray diffraction study. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2015. – Vol. 40. – No. 1. – P. 88–94. <https://doi.org/10.1002/prep.201400049>
35. Potanin A.Yu., Zvyagintseva N.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Rupasov S.I., Shtansky D.V., Kochetov N.A., **Kovalev D.Yu.** Silicon carbide ceramics SHS-produced from mechanoactivated Si–C–B mixtures. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2015. – Vol. 24. – No. 3. – P. 119–127. <https://doi.org/10.3103/S1061386215030085>
36. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., **Kovalev D.Yu.** Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 8885–8893. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.146>
37. Potanin A.Yu., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Shvindina N.V., **Kovalev D.Yu.** The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the TiC-Ti₃PO_x-CaO system. // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 8177–8185. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.036>
38. Полетаев А.В., **Ковалев Д.Ю.**, Просянюк В.В., Гильберт С.В., Суворов И.С., Кулиш М.И., Алымов М.И. Экспериментальное исследование электрических и оптических явлений, возникающих в процессе реакции горения двухслойных энергетических конденсированных систем (Zr+CuO+LiF)–(Zr+BaCrO₄+LiF). // *Перспективные материалы*. – 2015. – № 3. – С. 72–78.

39. Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Левашов Е.А., **Ковалев Д.Ю.** Особенности горения и структурообразования керамических материалов в системе Cr–Al–Si–B. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. – № 4. – С. 19-29.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-4-19-29>
40. Михайлов Ю.М., Алешин В.В., Колесникова А.М., **Ковалев Д.Ю.**, Пономарев В.И. Механизм формирования наноразмерных частиц никеля и серебра в волне беспламенного горения нитрата целлюлозы в балластированных системах. // Доклады Академии Наук. – 2014. – Т. 458, № 2. – С.172–176. <https://doi.org/10.7868/S0869565214260144>
Mikhailov Yu.M., Aleshin V.V., Kolesnikova A.M., **Kovalev D.Yu.**, Ponomarev V.I. Formation of nanosized particles of nickel and silver in a wave of flameless combustion of cellulose nitrate in ballasted systems. // Doklady Physical Chemistry. – 2014. – Vol. 458. –No. 1. – P. 133–137.
<https://doi.org/10.1134/S0012501614090024>
41. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., **Kovalev D.Yu.**, Shvyndina N.V., Sviridova T.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – P. 6541–6552. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.107>
42. Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., **Kovalev D.Yu.** The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr–Al–Si–B system. // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – P. 16299–16308. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.068>
43. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., **Kovalev D.Yu.**, Novikov A.V. Features of structural and phase transformations in Mo–Si–B and Cr–Al–Si–B systems during self-propagating high-temperature synthesis. // Eurasian Chemico Technological Journal. – 2014. – Vol. 16. – P. 53–58. <https://doi.org/10.18321/ectj169>
44. Cross A., Roslyakov S., Manukyan K., Rouvimov S., Rogachev A., **Kovalev D.**, Wolf E., Mukasyan A. *In situ* preparation of highly stable Ni-based supported catalysts by solution combustion synthesis. // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – P. 26191–26198. <https://doi.org/10.1021/jp508546n>
45. Ponomarev V.I., Kovalev I.D., **Kovalev D.Yu.**, Konovalikhin S.V., Kochetov N.A. SHS in the Ni–Al system: A TRXRD study of product patterning. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23. –No. 2. – P.101–105.
<https://doi.org/10.3103/S1061386214020095>
46. Konovalikhin S.V., **Kovalev D.Yu.**, Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti–Si–C system: A crystallochemical study. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23. –No. 4. – P. 217–221.
<https://doi.org/10.3103/S1061386214040049>
47. Vadchenko S.G., Sytshev A.E., **Kovalev D.Yu.**, Shukin A.S, Belikova A.F. SHS of MAX compounds in the Ti–Si–C system: influence of mechanical activation. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23. –No. 3. – P. 141–144.
<https://doi.org/10.3103/S106138621403011X>
48. **Kovalev D.Yu.**, Sytshev A.E., Kovalev I.D., Dekhtyar A.I., Moiseeva I.V. SHS Hydrogenation of group IV metals as studied by time-resolved XRD. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. –Vol.23. –No.4. –P.197–201.
<https://doi.org/10.3103/S1061386214040062>
49. Prokudina V.K., **Kovalev D.Yu.**, Ratnikov V.I., Sytshev A.E., Busurin S.M., Borovinskaya I.P., Dekhtyar A.I. SHS hydrogenation of titanium: Some structural and kinetic features. //

- International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2013. – Vol.22. No.2. – P.114–118. <https://doi.org/10.3103/S1061386213020064>
50. Прокудина В.К., **Ковалев Д.Ю.**, Ратников В.И., Сычев А.Е., Бусурин С.М., Боровинская И.П., Беликова А.Ф., Сачкова Н.В. Влияние условий синтеза на структуру и фазообразование при СВС-гидрировании титана. // Известия Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 4. – С. 38–44. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-4-38-44>
51. Росляков С.И., **Ковалев Д.Ю.**, Рогачев А.С., Манукян Х., Мукасян А.С. Горение растворов: Динамика фазообразования при синтезе высокопористого никеля. // Доклады Академии Наук. – 2013. – Т. 449. № 3. – С. 313–316. <https://doi.org/10.7868/S086956521309017X>
Roslyakov S.I., **Kovalev D.Yu.**, Rogachev A.S., Manukyan Kh., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis: Dynamics of phase formation for highly porous nickel. // Doklady Physical Chemistry. – 2013. – Vol. 449. – P. 48–51. <https://doi.org/10.1134/S0012501613030068>
52. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Кочетов Н.А., **Ковалев Д.Ю.**, Швындина Н.В., Свиридова Т.А., Тимофеев А.Н. Особенности горения в системе Mo-Si-B. Часть 1. Механизм и кинетика. // Известия Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 4. – С. 19–31. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-4-19-31>
53. Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kochetov N.A., **Kovalev D.Yu.**, Rogachev A.S. SHS of TiC-TiNi composites: Effect of initial temperature and nanosized refractory additives. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2012. – Vol. 21. –No. 4. – P. 202–211. <https://doi.org/10.3103/S1061386212040036>
54. Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И., **Ковалев Д.Ю.** Закономерности горения гибридных смесей CaO₂/Al/Ti/Cr/B. // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. № 6. – С. 62–67.
Andreev D.E., Sanin V.N., Yuxhvid V.I., Kovalev D.Yu. Regular features of combustion of CaO₂/Al/Ti/Cr/B hybrid mixtures. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2011. – Vol. 47. –No. 6. – P. 671–676. <https://doi.org/10.1134/S0010508211060074>
55. **Kovalev D.Yu.**, Prokudina V.K., Ratnikov V.I., Ponomarev V.I. Thermal Decomposition of TiH₂: TRXRD study. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2010. – Vol.19. –No.4. – P.253–257. <https://doi.org/10.3103/S1061386210040047>
56. Mukasyan A., White J.D.E., **Kovalev D.**, Kochetov N., Ponomarev V., Son S. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: Influence of mechanical activation. // Physica B. – 2010. – Vol. 405. –No. 2. – P. 778–784. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.10.001>
57. **Kovalev D.Yu.**, Kochetov N.A., Ponomarev V.I., Mukasyan A.S. Effect of mechanical activation on thermal explosion in Ni-Al mixtures. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2010. – Vol. 19. No. 2. – P. 120–125. <https://doi.org/10.3103/S106138621002007X>
58. **Kovalev D.Yu.**, Shkiro V.M., Ponomarev V.I. Dynamics of phase formation during combustion of Zr and Hf in air. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2007. – Vol.16. –No.4. – P.169–174. <https://doi.org/10.3103/S1061386207040012>
59. Рогачев А.С., Гашон Ж.К., Григорян А.Э., **Ковалев Д.Ю.**, Пономарев В.И., Носырев А.Н., Цыганков П.А., Ягубова И.Ю. Формирование кристаллической структуры продуктов при гетерогенной реакции в многослойных биметаллических наносистемах. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2006. – Т. 70. –№ 4. – С. 609–611.

60. Ignat'ev A.N., Shiriaeva M.Y., **Kovalev D.Yu.**, Ponomarev V.I., Sanin V.N., Yukhvid V.I. Dynamics of phase and chemical transformations in the combustion wave of the termite composition NiO/Ni/Al. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2005. – Vol. 14. –No. 1. – P. 41-53.
61. Gachon J.-C., Rogachev A.S., Grigoryan H.E., Illarionova E.V., **Kovalev D.Yu.**, Nosyrev A.N., Sachkova N.V., Tsygankov P.A. On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms. // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53. – P. 1225–1231. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.11.016>
62. Merzhanov A.G., **Kovalev D.Yu.**, Shkiro V.M., Ponomarev V.I. Phase formation in the Ti-B system. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2005. – Vol. 14. –No. 4. – P. 337–344.
63. Ponomarev V.I., **Kovalev D.Yu.** Time resolved X-ray diffraction during combustion in the Ti-C-B system. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2005. – Vol. 14. –No. 2. – P. 111–117.
64. **Kovalev D.Yu.**, Shkiro V.M., Ponomarev V.I., Merzhanov A.G. Dynamics of phase formation during SHS of the Ti-C-B systems. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2002. – Vol. 11. –No. 4. – P. 307–311.
65. **Ковалев Д.Ю.**, Пономарев В.И., Зозуля В.Д. Динамика фазовых переходов при СВС порошковой системы 3Cu-Al в режиме теплового взрыва. // *Физика горения и взрыва*. – 2001. – Т. 37. № 6. – С. 66–70.
Kovalev D.Yu., Ponomarev V.I., Zozulya V.D. Dynamics of phase transitions in the SHS of a 3Cu-Al powder mixture in the regime of thermal explosion. // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2001. – Vol. 37. – P. 673–677. <https://doi.org/10.1023/A:1012932231553>
66. **Kovalev D.Yu.**, Shkiro V.M., Ponomarev V.I., Merzhanov A.G. The dynamics of phase formation in the Ti-xB(C) system at its combustion under nitrogen and air. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2001. – Vol. 10. –No. 3. – P. 331–344.
67. Григорян А.Э., Елистратов Н.Г., **Ковалев Д.Ю.**, Мержанов А.Г., Носырев А.Н., Пономарев В.И., Рогачев А.С., Хвесюк В.И., Цыганков П.А. Автоволновое распространение экзотермических реакций в тонких многослойных пленках системы Ti-Al. // *Доклады Академии Наук*. – 2001. – Т. 381. № 3. – С. 283-288.
Grigoryan A.E., Elistratov N.G., **Kovalev D.Yu.**, Merzhanov A.G., Nosyrev A.N., Ponomarev V.I., Rogachev A.S., Khvesyuk V.I., Tsygankov P.A. Autowave propagation of exothermic reactions in Ti-Al thin multilayer films. // *Doklady Physical Chemistry*. – 2001. – Vol. 381. – P. 283–287. <https://doi.org/10.1023/A:1012952211911>
68. Письменная Е.Б., Рогачев А.С., **Ковалев Д.Ю.**, Пономарев В.И. Механизм образования алюминидов меди в режиме теплового взрыва. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2000. – № 12. – С. 1985-1990.