

# ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛЯХ МАШИНОСТРОЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ ТИПА $TiB_2-Cu$

В.В. Евстигнеев, В.И. Яковлев, С.И. Гибельгауз, О.И. Ломовский, Д.В. Дудина,  
М.А. Корчагин

В последние годы наноиндустрия стала одной из важных и перспективных областей, подающих большие надежды на прорывные и новые направления в развитии во многих сферах деятельности развития общества. Внимание, уделяемое нанообъектам, определяется необычностью свойств, проявляемых наночастицами и возможностью получения новых материалов на их основе. Частицы размером менее 100 нанометров придают материалам качественно новые свойства. Так, например, наблюдались изменения электронной структуры, проводимости, реакционной способности, температуры плавления и механических характеристик. Зависимость поведения от размеров частиц позволяет конструировать материалы с новыми свойствами и характеристиками, включая функциональные. Этот фактор является основной причиной прикладного интереса к нанообъектам. Однако наноразмерные объекты изучены мало, не приводится систематизация объектов и процессов нанотехнологии, все это ставит новые задачи перед исследователями в развитии таких направлений, как: наноинженерия и наноэлектроника, функциональные наноматериалы, нанобиотехнологии, конструкционные и композиционные наноматериалы и т.д. Анализ проведенных в последние годы отечественных и зарубежных исследований свидетельствует о высокой перспективности следующих основных направлений в области разработки конструкционных материалов: изготовление наноструктурных керамических и композиционных изделий точной формы, создание наноструктурных твердых сплавов для производства режущих инструментов с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, создание наноструктурных защитных термо- и коррозионно-стойких покрытий, создание обладающих повышенной прочностью и низкой воспламеняемостью полимерных композитов с наполнителями из наночастиц и нанотрубок.

Чрезвычайно важную, а в ряде случаев и определяющую роль играют в машиностроении и машинопользовании вопросы, касаю-

щиеся поверхности твердого тела. Как известно, причина низкого ресурса деталей и других элементов конструкций связана преимущественно с износом и коррозионным повреждением их поверхностных слоев. Детали машин и устройств зачастую работают в контакте с окружающей агрессивной средой; с технологическими средами, применяемыми в производственном процессе в качестве исходных и конечных материалов при изготовлении веществ и изделий (химические элементы, соединения и их растворы в различных агрегатных состояниях); со средами, используемыми для осуществления рабочего цикла (например, в энергетических установках — топливо и теплоносители, в узлах трения — смазочные материалы и т. д.).

Применение механохимических методов позволяет синтезировать материалы с уникальным комплексом физико-химических и механических свойств. При механическом воздействии в твердом теле возникают внутренние напряжения, происходят образование и накопление дефектов кристаллического строения. В результате этих процессов создаются условия для протекания механохимических реакций непосредственно в барабанах мельниц или последующих термически активированных превращений в механокомпозитах, полученных совместной механической активацией двух и более компонентов.

На первых этапах механической обработки из исходных смесей порошков образуются так называемые "слоистые композиты". Продуктами механической обработки обычно являются порошки размером несколько десятков микрон. При определенных режимах обработки (высокая интенсивность) порошки имеют измельченную структуру и, состоят из зерен с наноразмерными включениями, то есть представляют собой наноконпозиционные структуры. Методы механической активации в планетарных шаровых мельницах предоставляют широкие возможности для синтеза наноконпозиционных порошков. Во многих случаях фазовый состав и микроструктура получаемых таким путем наноконпози-

не могут быть достигнуты другими методами синтеза.

Введение матрицы, с одной стороны, пространственно разделяет реагенты и создает диффузионные затруднения, с другой - ограничивает объем, в котором может происходить взаимодействие. Очевидно, что присутствие матрицы изменяет реакционную способность веществ-реагентов. Матрица может выступать в роли компонента, с которым исходные реагенты образуют соединения или растворы, химически более активные по сравнению с исходными реагентами.

Если реакция осуществляется в пространстве, создаваемом структурой матрицы, то матрица играет роль реактора, ограничивающего реакционное пространство и оказывающего ориентирующее влияние [1, 2]. В этом случае реагенты располагаются в межслоевом пространстве, полостях, или каналах матрицы.

Использование матриц может быть обусловлено необходимостью получения и стабилизации мелкодисперсных частиц. Применение наносистем в качестве материалов сильно затруднено ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Это связано со значительным увеличением удельной поверхности частиц по мере уменьшения их линейных размеров до нанометровых, приводящим к возрастанию химической активности и усилению тенденции к агрегации. Для решения этой проблемы применяется подход, связанный с получением наноконпозиционных материалов, содержащих наночастицы, заключенные в химически инертную матрицу, что позволяет избежать агрегации наночастиц и защитить их от внешних воздействий. Для получения и стабилизации наночастиц используются различные матрицы: полимеры [3], эмульсии, жидкие кристаллы [2].

По мере развития приемов экспериментального исследования строения и свойств веществ и возрастающего интереса к наноматериалам, появляется необходимость исследования реакционной способности наночастиц, небольших коллективов молекул или отдельных молекул. Для исследования свойств отдельных молекул была предложена их матричная изоляция, чаще всего осуществляемая в условиях низких температур [4]. В этом случае идея заключается в том, чтобы отделить частицы друг от друга инертным разбавителем, препятствующим их реакциям между собой, и отнести результаты исследований к изолированным молекулам. Та-

кие системы благоприятны для изучения взаимодействия молекул с ближайшим окружением - некоторой оболочкой, образованной прилежащими атомами матрицы.

Для наноразмерных частиц поверхностная энергия резко возрастает, и поэтому роль среды становится определяющей. Наночастицы, диспергированные в газовой фазе, в углеводороде, в матрице другого металла, в полимере или в полостях цеолита, будут обладать различными свойствами [5].

Известно, что многие свойства являются коллективными и определяются не отдельно взятой частицей, а ансамблем частиц, распределенных в среде, и, следовательно, зависящим от свойств среды.

Поверхностные атомы частиц взаимодействуют со средой диспергирования, при этом энергия этого взаимодействия находится на уровне химических связей. Поэтому активность и свойства наночастиц определяются характером их взаимодействия с матрицей.

Благодаря взаимодействию матрицы и реагентов изменяются скорости и механизмы химических реакций, размер и морфология образующихся продуктов. Подробно в [6, 7] исследованы системы с неорганическими матрицами - слоистыми двойными Li-Al гидроксидными, содержащими в межслоевом пространстве комплексы металлов (Ni, Co, Cu) с органическими анионами-комплексонами. Такие структуры при термическом разложении дают наночастицы металлов. Наиболее мелкие частицы (4-5 нм) получены в тех случаях, когда разложение комплекса происходило после практически полной деструкции металлгидроксидного слоя матрицы. Металлокислородные фрагменты являлись препятствием для диффузии атомов никеля, что способствовало образованию мелких частиц.

При рассмотрении различных аспектов влияния третьего компонента на взаимодействие двух исходных реагентов возникает необходимость расширить понятие "матрицы". Матрицей можно считать, например, компонент, химически инертный по отношению к реагирующим веществам или не вступающий с ними в реакцию и не изменяющийся в условиях синтеза. Роль матрицы может сводиться к разбавлению смеси реагентов. При этом имеется возможность повлиять на процессы роста частиц продукта целевой реакции, и, следовательно, получить частицы заданных размеров.

Важным преимуществом синтеза в присутствии матрицы является узкое распре-

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛЯХ МАШИНОСТРОЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ ТИПА TiB<sub>2</sub>-Cu

ление частиц по размеру, не достижимое при измельчении.

В роли матрицы-разбавителя реакционной смеси могут выступать металлические системы. Помимо создания диффузионных затруднений, пространственного разделения реагентов и впоследствии продукции реакции, металлическая матрица участвует в процессах отвода тепла, что особенно важно для сильно экзотермичных реакций. Введение металла-разбавителя в реакционную смесь снижает температуру, развивающуюся в процессе реакции, изменяя условия кристаллизация продукта [8, 9].

Для исследования реакций в матрице первым этапом является создание самой системы "матрица-реагент". В случае металлических матриц эта задача решается либо введением реагентов в металлический расплав, либо смешением порошков реагентов и металла-матрицы.

Несмотря на многообразие объектов, в которых химическое взаимодействие происходит по принципу реакции в матрице, общей идеей применения данного подхода являются возможность регулирования реакционной способности участников реакции, управления морфологией и микроструктурой продуктов, синтеза и стабилизации нанодисперсных частиц и наноконпозиционных структур.

Реакции в металлических матрицах имеют большое значение для материаловедения, поскольку непосредственно в результате их проведения можно получать композиционные материалы, содержащие дисперсные частицы, равномерно распределенные по объему [10-12]. Свойства композиционных материалов на основе металлических матриц - прочность, пластичность, тепло- и электропроводность, износостойкость - могут изменяться: в широких пределах в зависимости от природы металла и упрочняющей фазы, их относительного содержания, а также особенности микроструктуры композита.

Наиболее простой способ синтеза композитов с металлической матрицей сводится к смешению готовых компонентов - частиц упрочняющей фазы и металла.

Большое число экспериментальных работ доказывают перспективность синтеза упрочняющей фазы непосредственно в присутствии металла [11-12, 13-26]. При проведении реакции *in situ* в металлической матрице удается получить мелкодисперсные частицы продукта и обеспечить их равномерное распределение в матрице [11]. Возможность применения матричного синтеза определяется

стабильностью частиц в матрице и отсутствием химического взаимодействия на границе раздела.

Синтез соединения в металлической матрице приводит к более однородной структуре получаемого композиционного продукта, в котором размер и морфологию частиц можно варьировать, изменяя содержание разбавителя [9, 15, 24].

Реакции в металлической матрице являются альтернативой традиционным методам синтеза композиционных материалов [13], включающим химическое смешивание и разложение смеси солей, водородное восстановление в растворах, химическое осаждение из растворов.

Химическое смешивание заключается в смешивании порошка матрицы с раствором соли упрочняющей фазы. После удаления растворителя смесь металлического порошка и соли подвергается термообработке, инициирующей разложение соли до оксида. При использовании разложения солей сначала смешивают их растворы, затем удаляют растворитель, проводят термическое разложение солей и селективное восстановление основы.

Сущность метода химического осаждения заключается в том, что при помощи реагента-осадителя из раствора соединения матричного металла происходит выделение чистого металла на поверхности коллоидных частиц, которые предварительно были введены в раствор. После фильтрации, промывки и высушивания порошковой композиции проводят довосстановление матричного металла в водороде.

Низкая чистота порошковой композиции, неэкологичность и неуниверсальность являются основными недостатками химических способов. Эти недостатки частично или полностью устраняются при использовании метода внутреннего окисления, а также реакций в расплавах и механохимических реакций в смесях порошков, исключая операции с применением растворов,

Реакцией карботермического восстановления V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплаве Cu-Ti синтезировали диборид титана с размером частиц 50 нм [19]: Ti<sub>(расплав Ti-Cu)</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C → TiB<sub>2</sub> + 3CO. При введении реагентов в металлический расплав возникает проблема их равномерного распределения вследствие недостаточного смачивания жидким металлом; различие в плотностях реагентов, продуктов и металла приводит к неравномерности распределения частиц о матрице.

Указанных недостатков лишены методы проведения реакций в смесях порошков, в большинстве случаев продуктами таких реакций являются композиты, содержащие частицы микронных размеров [15, 20, 23]. При синтезе карбида титана и смешанного карбида (TiW)C в матрице железа нагревом в дуговой печи брикетов, приготовленных из смесей порошков титана и/или вольфрама, углерода и железа (средний размер порошков составлял 10 мкм), получали частицы размером 5-10 мкм. При достаточной экзотермичности реакции образования соединения взаимодействие может быть реализовано в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Продуктами СВС в матрице являются частицы размером несколько микрон [8, 16, 24].

Практический интерес к системе TiB<sub>2</sub>-Cu стимулировал исследования различных путей химических превращений, приводящих к *in situ* синтезу диборида титана в медной матрице. Данная система характеризуется рядом свойств, благоприятных для проведения синтеза в матрице. Диборид титана практически не взаимодействует, с медью, что исключает образование побочных фаз на границе раздела.

Благодаря высокой теплоте образования диборида титана (293 кДж/моль) реакция Ti + 2B → TiB<sub>2</sub>, протекает в режиме СВС [27, 28]. Синтез диборида титана методом СВС в смесях порошков титана и бора в отсутствие матрицы дает хорошо окристаллизованные частицы размером от 5 до 40-60 мкм в зависимости от крупности исходных реагентов [8,27-29]. Продукт, как правило, состоит из агломерированных частиц [29]. При добавлении в систему некоторого количества металла-разбавителя (медь, никель), при котором смесь еще может реагировать в режиме СВС, размер частиц диборида титана уменьшается и составляет 1-5 мкм [8, 16, 30, 31]. При протекании СВС в смесях Ti-2B или Ti-C, разбавленных смесями порошков металлов Ni-Ti и Ni-Al, продукт реакции содержит хорошо ограниченные кристаллы диборида или карбида титана размером 2-5 мкм. Управление микроструктурой композиционных материалов, получаемых СВС-реакцией в матрице, обычно осуществляется путем изменения концентрации разбавителя, позволяющее снизить температуру горения смеси и уменьшить тенденцию частиц к агломерации.

Композиционные материалы и покрытия, содержащие диборид титана, широко исследуются в последние годы. Интерес к этому

соединению обусловлен уникальным сочетанием его свойств: обладая высокими значениями температуры плавления, твердости и износостойкости, диборид титана является тепло- и электропроводящей керамикой. Поэтому композиции «металлическая матрица – TiB<sub>2</sub>» являются весьма перспективными для создания материалов и покрытий, отвечающих требованиям высокой прочности, износостойкости и рассеяния больших потоков тепла. Нами совместно с ИХТТИМ СО РАН проводится НИР по созданию научно-технологических основ получения нового класса наноструктурных композиционных порошков и покрытий с использованием методов механохимии, высокотемпературного синтеза и детонационного напыления. На первом этапе рассматриваются бориды и карбиды титана, вольфрама и циркония.

Для приготовления исходных смесей использовались порошки титана (98,5%, марки ПТОМ), меди (99,7%, ПМС-1) и аморфного бора (В 94, марки «А»). Механическую активацию смесей состава: (Ti + 2B) + Xмас. %Cu проводили в планетарной шаровой мельнице АГО – 2 с водяным охлаждением. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см<sup>3</sup>. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 и 600 м·с<sup>-2</sup> (40 g и 60 g). Для предотвращения окисления во время МА, барабаны с образцами вакуумировались и затем заполнялись аргоном до давления 0,3 МПа. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой атмосферой. Из реакционной шихты методом двустороннего прессования изготавливались образцы в форме параллелепипедов размером 50 x 15 x 7 мм. Относительная плотность образцов составляла 0,53 – 0,55.

Сжигание образцов проводили в проточном СВС реакторе объемом 6 литров.

В технологическом плане использование предварительной активации СВС смесей оказывается принципиальным, поскольку позволяет получать композиты, состоящие из металлической матрицы с однородно распределенными частицами диборида титана размером ~0,1 мкм. Следующий этап разработанной технологии заключается в механической активации уже продуктов СВС. Эта дополнительная обработка продуктов СВС приводит к еще более существенному диспергированию диборида титана и создает высокую концентрацию неравновесных дефектов в металлической матрице за счет высокоин-

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛЯХ МАШИНОСТРОЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ ТИПА  $TiB_2-Cu$

тенсивной пластической деформации. Данные просвечивающей электронной микроскопии показывают, что размер частиц  $TiB_2$  после 5-ти минутной МА продуктов СВС реакции составляет 30-50 нм и практически не меняется с увеличением времени обработки.

Таким образом, дополнительная МА продуктов СВС, помимо диспергирования частиц  $TiB_2$  до нанометровых размеров создает возможность достижения принципиально нового уровня свойств материала матрицы за счет интенсивной пластической деформации.

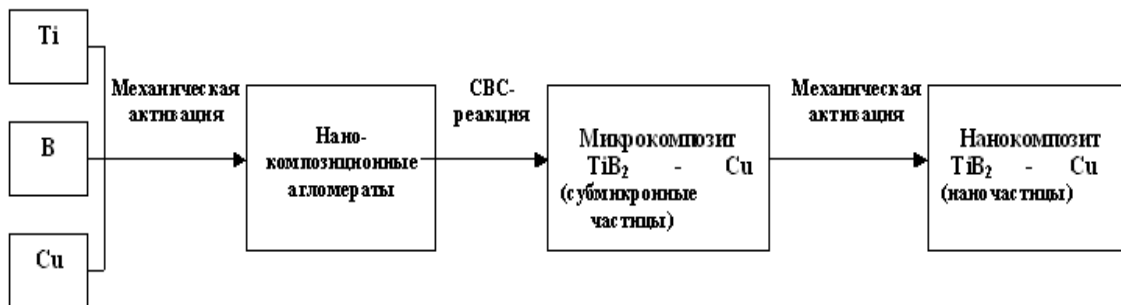
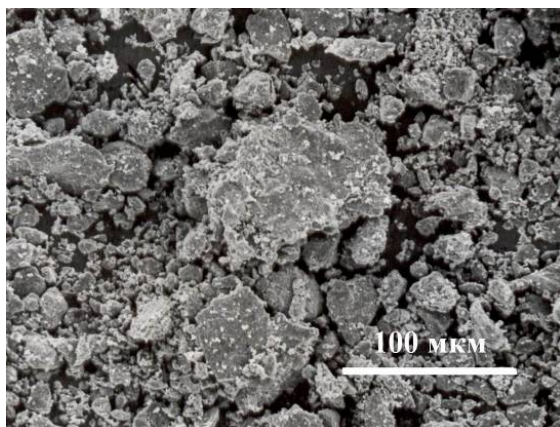
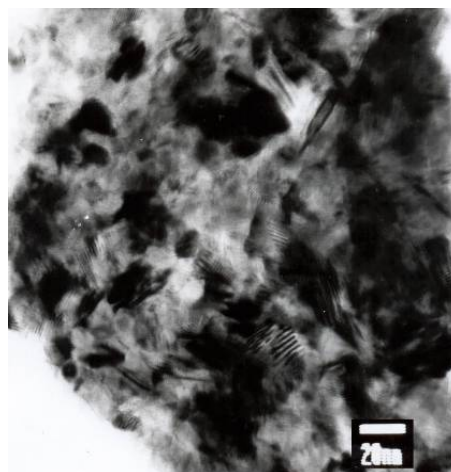


Рис. 1. Схема получения порошковых нанокompозитов (на примере системы  $TiB_2-Cu$ )



а



б

Рис. 2. Микрофотографии внешнего вида (а) и внутреннего строения (б) композитов, образующихся в результате 2 мин. механической активации (60g) состава  $(Ti+2,1B)+60\text{масс.}\% Cu$

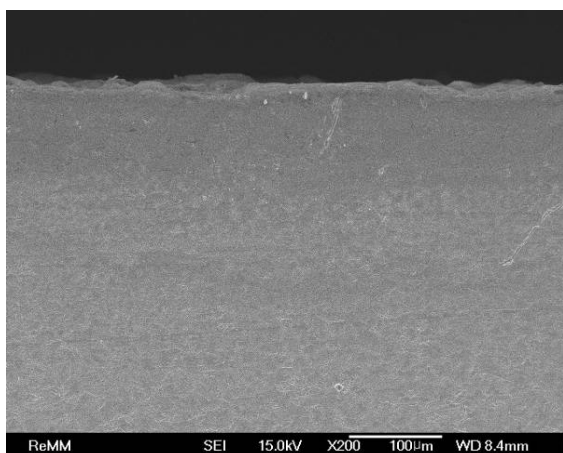


Рис. 3. Поперечный срез детонационного покрытия диборид титана в медной матрице

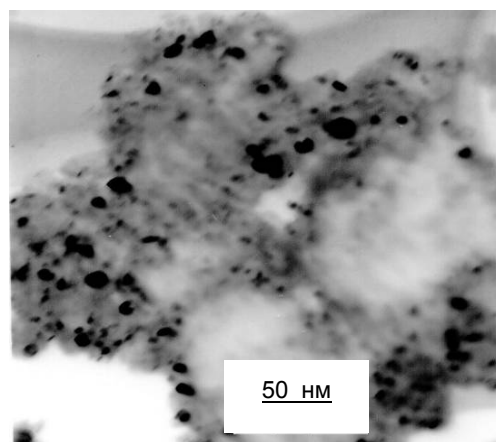


Рис. 4. Микроструктура нанокompозитов  $TiB_2 + 60 \text{ мас.}\% Cu$  после дополнительной 5 мин. активации продуктов СВС (60g)

Покрyтия детонационным методом были нанесены на медную подложку. Показано, что в процессе напыления в системе происходит взаимодействие титана и бора с образованием фазы диборида титана. Покрyтие имеет толщину 100 мкм и характеризуется размытой (диффузной) границей с подложкой. Размер частиц диборида титана в покрyтии по данным сканирующей электронной микроскопии составляет 100-200 нм.

### ВЫВОДЫ

Разработанный способ позволяет получать новые классы порошковых нанокомпозитов. Таким образом, одним из принципиально новых направлений в получении защитных покрyтий может являться использование предварительно механоактивированных композиционных материалов, а также композиционных материалов, содержащих наноразмерные включения, в процессах детонационного напыления. Объединение СВС, ДГН и механохимии в единый технологический комплекс, имеет большие перспективы в плане развития реальной наноиндустрии.

*Работы выполнены в рамках ФЦП исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы по государственному контракту №02.513.11.3365 (Проведение проблемно ориентированных исследований и разработка научно-технологических основ производства прецизионных деталей машиностроения с покрyтиями из наноструктурированных композиционных материалов полученными методами высокотемпературного синтеза при ударно-волновом изотермическом нагреве).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов // Успех в химии. - 2000, - Т.70.-№10. - С.915-933.
2. Бучаченко А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // Успехи химии, - 1999. - Т.68. - №2. - С. 99-118.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М., Химия, 2000. - 672 с.
4. Sergeev G.J. Cryochemistry of metal nanoparticles // J. Nanoparticule Research. - 2003. - V.5. - P.529-537.
5. Губин С.Ш. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Росс. хим. журнал. - 2000. - Т.44. - № 6. - С. 23-31.
6. Губин С.Ш. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Росс. хим. журнал. - 2000. - Т.44. - № 6. - С. 23-31.

7. Isupov V.P., Chupakhina L.E., Mitrofangva R.P., Tarasov K.A., Rogachev A.Yu., Boldyrev V.V. The use of intercalation compounds of aluminum hydroxide for the preparation of nanoscale systems // Solid State Ionics. - 1997. - V.101-103. - P.265-270.

8. Taiasov K.A., Isupov V.P., Bokhonov B.B., Capone Yu.A., Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R., Shatskaya S.S. Formation of nanosized metal particles of cobalt, nickel and copper in the matrix of layered double hydroxide // J. Mater. Synth. Proc. - 2000. - V.8. - №1. - P.21-27.

9. Сата Н. Синтез керамических порошков/ В кн. «Химия синтеза сжиганием». - Пер. с японского, - М.: Мир. - 1998. - С. 100-109.

10. Yi H.C., Woodger T.C., Moore J.J., Guigne J.Y. Combustion synthesis of HfB<sub>2</sub>-Al composites / Metallurgical and Materials Transactions B. - 1998. - V.29.-P.877-887.

11. Kaczmar J.W., Pietrzak K., Wlosinski W. The production and application of metal matrix composite materials //J. Mater. Sci. Process.Tech.2000.- V.106. - P.58-67.

12. Tjong S.C., Ma Z.Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites / Mater. Sci.Eng. -2000. - V.29. - P.49-113.

13. Maity P.C., Panigrahi S.C. Metal and intermetallic matrix in situ particle composites // Key engineering materials. 1995. - V. J 04-107. - P. 313-328.

14. Витязь Л.А., Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди. - Мн.: Белорусская наука.- 1998.-351с.

15. Weissgajerber T., Sauer C., Kieback B. Nanodispersion-strengthened metallic materials // Proceedings of the 1<sup>st</sup> Korea-Germany Joint Seminar "Nanostructured Materials", Ulsan. - P. 187-195.

16. Baikalova Yu.V., Lomovsky O.I. Solid-state synthesis of tungsten carbide in an inert copper matrix(A). Alloys Cotp. - 2000. - V. 297. - P.87-91.

17. Zhaug X., Han J., Kvanin V.L. Combustion synthesis and densification of titanium diboride-copper matrix composite // Materids Letters. - 2003. - V.57. - P. 4439-4444.

18. Travitzky N., Kuraar P., Sandhage K.H., Janssen R., Claussen N. In-situ synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced Ni-based composites // Adv.Eng.Mater. - 2003.-V.5.-№4.-P.256-259.

19. Ye L.L., Liu Z.G., Huang J.Y., Quan M.X. Combustion reaction of powder mixtures of composition Ni<sub>20</sub>Ti<sub>50</sub>C<sub>30</sub> during mechanical alloying//Materials Letter. - 1995. - V.25. - P. 117-121.

20. Tu T.P., Wang N.Y., Yang Y.Z., Qi W.X., Liu, Zhang X.B., Lu H.M., LiiL M.S. Preparation and properties of TiB<sub>2</sub> nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing//Mater.Lett. - 2002. - V.52, - P.448-452.

21. Jiang W.H., Fei J., Han. Synthesis of titanium and tungsten carbides in iron matrices // J.Mater. Sci.Lett. - 2001. - V.20. - P .283-284.

22. Dallaire S., Legoux J.G. Synthesis of TiB<sub>2</sub> in liquid copper / Mater.Sci.Eng.A183.-1994.-P139-144.

23. Dong S.J., Zhou Y., Shi Y.W., Cbang B.H. Formation of a TiB<sub>2</sub>-remforced copper-based compo-

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛЯХ МАШИНОСТРОЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ ТИПА TiB<sub>2</sub>-Cu

site by mechanical alloying and hot pressing // Metall. Mater. Trans. A. -2002. – V.33A. - Issue 4. – P.1275-1280.

24. Biselli C., Morris D.G., Randall N. Mechanical alloying of high-strength copper alloys containing TiB<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersoid particles // Scripta Metall. Mater. 4994. - V.30. - №10. - P. 1327-1332.

25. Yuasa H., Morooka T., Laag R., Kaysser W.A., Petzow G. Microstructural changes of Cu-Ti-B powders during mechanical alloying // Powder Metall. -1992.-V.35^№2.-P120.

26. Lee J., Jung J.Y., E.-S.J., Park W.J., Ahn S., Kim N.J. Microstructure and properties of titanium boride dispersed Cu alloys fabricated by spray forming // Mater. Sci. Eng. A277. - 2000. -P.274-283.

27. Lee C.C., Lu L., Kuo J.Y., Wong, Y.S. In-situ formation of copper matrix composites by laser sintering // Mater. Sci. Eng. A338. - 2002. - P.81-88.

28. Zhang X., He X., Han J., Qu W., Jilkaev V. Combustion synthesis and densification of large-scale TiC-xNi cermets // Materials Letters. -2002. - V.56.-P.183-187.

29. Chen Z.Y., Chen Y.Y., Shu Q., An G.Y., Li D., Xu D.S., Liu Y.Y. Solidification and interfacial structure of in situ Al-4,5Cu/TiB<sub>2</sub> composite // J. Mater. Sci. 35. (2000). – P. 5605-5608.

30. Lu L., Lai M.O., Chen F.J. Al-4 wt.% Cu composite reinforced with in situ TiB<sub>2</sub> particles // Acta Mater. - vol.45. - №10. – 1997. - p.4297-4309.

31. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini V. Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion // Materials Science Reports, -1989. - №3. - P.277-365.

32. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // В кн. "Физическая химия. Современные проблемы". - Под ред. Я.М. Колотыркина. - М.: Химия. - 1983. – С.5-45.