

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.46:546.77

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВЛЕНИЯ ИСХОДНОЙ ШИХТЫ НА ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ MoO_3 СМЕСЬЮ $\text{Mg}+\text{P}$

С. В. АЙДИНЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: a-sofya-1984@rambler.ru

Поступило 6 X 2011

В работе исследованы тепловые режимы восстановления триоксида молибдена смесью ($\text{Mg}+\text{P}$) в зависимости от содержания одного из продуктов горения (молибден) в исходной шихте в качестве теплового разбавителя. Выявлено, что зависимость температуры горения от количества молибдена в исходной смеси имеет монотонно убывающий характер, в которой можно выделить три характерные области: высокотемпературная (I), постоянная (II) и низкотемпературная (III), которые отличаются как фазовым составом, так и микроструктурой конечных продуктов. Проведена оценка эффективных значений энергий активации процессов, ответственных за распространение волны горения в I и III областях.

Рис. 7, табл. 1, библиографических ссылок 17.

Процессы горения в металлотермических системах из-за сильной экзотермичности протекают при высоких температурах, обычно очень интенсивно и неуправляемо [1-5]. При высоких температурах увеличивается давление паров исходных реагентов и промежуточных веществ. Для подавления испарения веществ прибегают к применению высоких давлений [6], либо понижению температуры процесса путем разбавления исходной смеси инертным разбавителем или одним из конечных продуктов [1,7-10]. В работе [9] исследовано влияние галогенидов натрия на тепловые режимы экзотермической реакции $\text{ZrSiO}_4+4\text{Mg}$ и микроструктуру целевого продукта ZrSi . Показано, что добавление 1.5 моля NaCl в исходную шихту понижает максимальную температуру процесса от 1900 до 1490°C и позволяет получить сферические частицы ZrSi с

размером 0.4-2.5 *мкм*. В другой работе [10] с целью получения мелкозернистого порошка (25-40 *нм*) ZrB_2 было исследовано повторное горение смеси $ZrO_2+Mg+H_3BO_3$, используя хлорид натрия в качестве теплового разбавителя. В работе [11] путем натрийтермического восстановления K_2NbF_7 в присутствии разбавителя смеси KCl-KF удалось получить порошок ниобия с размером частиц от 20 до 50 *нм*. В работе [12] описано получение мелкодисперсного порошка (0.1-0.5 *мкм*) тантала в режиме горения смеси $Ta_2O_5-xMg-kNaCl$ в среде аргона. В этом случае размер частиц и морфология конечных продуктов регулируются значениями x и k . Одним из методов металлтермического восстановления является алюминотермическое восстановление, во время которого в качестве теплового разбавителя часто используется продукт восстановления – окись алюминия [1,13]. Процесс горения NiO-Al порошковой смеси был реализован при наличии 20% Al_2O_3 [1]; он позволил снизить температуру горения от 2800 до 2000°C, а это привело к уменьшению размера частиц продукта от 0.2-4 *мм* до 100-300 *мкм*. В [13] исследовано горение реакционной смеси $3TiO_2+4Al+3.5C$ в присутствии разбавителя Al_2O_3 с целью получения TiC- Al_2O_3 композита. Показано, что самораспространяющийся характер процесса сохраняется до содержания 2.5 *моля* разбавителя. При этом температура горения снижается от 2000 до 1500°C, а микроструктура продуктов горения не подвергается существенным изменениям.

В последнее время было реализовано восстановление трехокси молибдена смесью (Mg+C) в режиме горения [14]. Учитывая сильно экзотермический характер восстановления трехокси молибдена магнием ($T_{ад} \sim 3500^\circ C$), часть магния была заменена углеродом, в результате чего процесс восстановления протекал в относительно мягких температурных условиях (2000-2200°C), увеличивался выход молибдена за счет образования газообразных продуктов (CO/CO₂). Кроме того, уменьшались затраты магния, а также количество кислоты и времени, необходимого на кислотное выщелачивание MgO. В этой же работе показана возможность получения порошка молибдена с минимальным содержанием углерода (0.42%) при горении исходной смеси $MoO_3+1.5Mg+1.25C$.

Целью данной работы является изучение влияния разбавителя на тепловые режимы восстановления трехокси молибдена смесью (Mg+C) и состав конечных продуктов в широком диапазоне изменения количества разбавителя. Для этого изучаемая базовая реакционная смесь $MoO_3+1.5Mg+1.25C$ была разбавлена одним из конечных продуктов горения – молибденом. Добавление молибдена снижает температуру горения и скорость нагревания веществ в волне горения. Предполагалось, что добавление молибдена позволит реализовать процесс в

более мягких температурных условиях, а также регулировать фазовый состав и микроструктуру конечных продуктов.

Экспериментальная часть

Материалы и методы. В экспериментах использовались следующие исходные вещества: MoO_3 (завод “Победит”, Россия, размер частиц $<15 \text{ мкм}$), Mg (МПФ-3, Россия, размер частиц $150\text{--}300 \text{ мкм}$), гранулированная сажа (П-803ТМ, Россия, размер частиц $<1 \text{ мкм}$) и Mo (завод “Победит”, Россия, размер частиц $<10 \text{ мкм}$). Исходные порошки перемешивались в течение 30 мин в фарфоровой ступке. Из полученной смеси готовились цилиндрические образцы диаметром 20 мм, высотой 50–70 мм и относительной плотностью 0.3–0.4, которые помещались в лабораторный реактор постоянного давления (“РПД-31”). Реактор вакуумировался и наполнялся азотом (99.97 % чистоты, содержание кислорода $<0,02 \%$) при давлении 2 МПа. Процесс горения инициировался коротким нагреванием вольфрамовой проволоки (18 В, 2 с), приложенной к верхнему торцу образца. Температура горения (T_r) и скорость распространения волны горения (U_r) были измерены с помощью вольфрам-рениевых термопар (W-5Re/W-20Re) диаметром 200 мкм. Термопары были расположены в середине (10 мм глубиной) образца на расстоянии 15 мм друг от друга. Стандартная ошибка измерений для T_r и U_r была $\pm 20^\circ\text{C}$ и 5 %, соответственно. Выходящие сигналы термопар с помощью аналого-цифрового преобразователя передавались на персональный компьютер и регистрировались с частотой 2 кГц. Скорость распространения волны горения (U_r) рассчитывалась по формуле $U_r = L/t$, где L – расстояние между термопарами, t – временное расстояние между сигналами термопар. Полученные продукты после охлаждения подвергались дроблению и промывались 10% соляной кислотой, затем деионизированной водой для удаления MgO . Фазовый состав образцов исследовался с помощью рентгеновского дифрактометра “ДРОН-3.0” с $\text{CuK}\alpha$ излучением ($\lambda = 0.15406 \text{ нм}$). Для идентификации продуктов данные рентгенофазового анализа сравнивались с данными базы JCPDS-ISDD. Микроструктуру образцов исследовали сканирующим электронным микроскопом (“BS-300”). Химический состав газовых продуктов горения анализировался газ-хроматографическим методом (газовый хроматограф “ЛХМ-72”). Для выявления стадийного механизма взаимодействия в смеси $\text{MoO}_3 + 1.5\text{Mg} + 1.25\text{C} + n\text{Mo}$ были проведены дифференциально-термические и термогравиметрические исследования (дериватограф “Q-1500”, МОМ Венгрия).

Результаты и обсуждение

Влияние разбавителя на тепловые режимы горения смеси $\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+1.25\text{C}$. Для предварительной оценки адиабатических температур горения и равновесных концентраций продуктов сгорания в рассматриваемой системе перед началом экспериментальных исследований проводился термодинамический анализ, используя пакет программного обеспечения ISMAN-THERMO [15]. На рис. 1 представлена зависимость адиабатической температуры и равновесных концентраций продуктов взаимодействия от количества разбавителя (n , моль) в исходной смеси $\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+1.25\text{C}+n\text{Mo}$. Из рисунка видно, что в зависимости от количества разбавителя существуют три отчетливо выраженные температурные области, отличающиеся также по составу продуктов. При высоких температурах (2300-1300°C) твердыми продуктами взаимодействия являются Mo и MgO, в области постоянной температуры (~1300°C) – Mo, MgO, Mo_2C , MoO_2 , а в низкотемпературной области (1300-1000°C) – Mo_2C , MoO_2 и MgO. Газообразные продукты (CO и CO_2) образуются только в первой и второй областях. Причем в высокотемпературной области ($n=0-4$) количество CO в 3-4 раза больше, чем CO_2 , во второй области ($n=4-12$) их количества приближаются друг к другу. Аналогичные расчеты, проведенные в изобарно-изотермических равновесных условиях, также подтверждают существование трех областей формирования конечных продуктов в зависимости от температуры, которые совпадают с результатами термодинамического анализа, проведенного для адиабатических условий (режим горения).

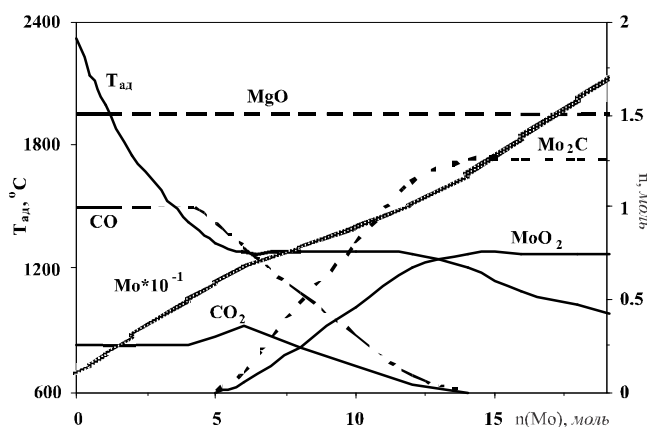


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры и равновесных концентраций продуктов от количества разбавителя (n) в смеси $\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+1.25\text{C}$, $P = 2$ МПа.

В экспериментальных исследованиях для выяснения влияния разбавителя на тепловые режимы горения и состав конечных продуктов были изучены закономерности горения смеси $\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+1.25\text{C}+n\text{Mo}$, где n варьировался до достижения предела горения. Зависимости макси-

мальной температуры горения (T_r) и расчетной адиабатической температуры ($T_{ад}$) от количества разбавителя – молибдена, приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, добавление до 4 *молей* молибдена приводит к монотонному снижению температуры горения от 2200 до 1300°C. Дальнейшее увеличение количества разбавителя до 12 *молей* не влияет на T_r , а при более высоких количествах молибдена (до 14 *молей*) температура снова снижается до 1000°C. Добавление 15 *молей* молибдена приводит к срыву горения. Как видно, изменение температуры горения качественно повторяет кривую расчетной адиабатической температуры. В работе [16] для регулирования температуры горения и определения возможного влияния разбавителя на тепловые режимы процесса и фазовый состав продуктов горения смеси $MoO_3+1.5Mg+1.25C$ была использована окись магния в качестве теплового разбавителя. Примечателен тот факт, что при качественно аналогичном поведении температуры горения от количества разбавителя предел горения достигается при значительно меньшем количестве MgO (6.5 *моля*), чем в случае добавления молибдена (15 *молей*).

Таблица

**Основные параметры горения и состав продуктов
в трех температурных областях**

Температурная область	T_r , °C (температура горения)	dT/dt , °C/с (скорость нагрева веществ в волне горения)	Фазовый состав твердых продуктов горения	Газообразные продукты горения	$E_{эфф}$ (эффективная энергия активации), кДж/моль
I $0 < p < 4$	1300-2200	1000-2000	Mo, MgO	CO, CO ₂ CO/CO ₂ ≈ 50	122
II $4 < p < 12$	1300	200-400	Mo, MgO, Mo ₂ C, MoO ₂	CO, CO ₂ CO/CO ₂ ≈ 2	–
III $12 < p < 14$	1000-1300	100-200	MoO ₂ , Mo ₂ C, MgO	–	55

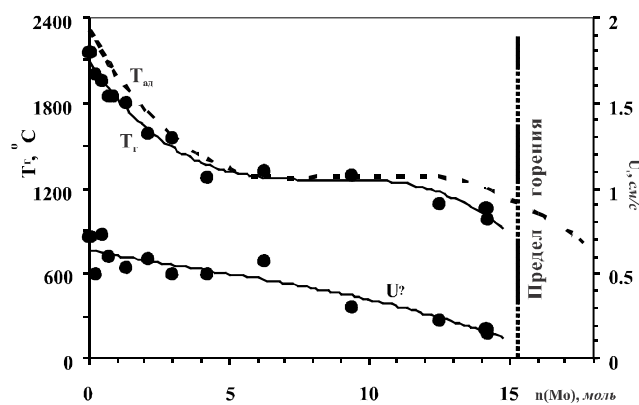


Рис. 2. Зависимость параметров горения от количества разбавителя (n) в смеси $\text{MoO}_3 + 1.5\text{Mg} + 1.25\text{C} + n\text{Mo}$.

Другой параметр, характеризующий процесс горения – это скорость нагревания реагентов в волне горения (V_n , $^{\circ}\text{C}/\text{с}$), которая существенно зависит от количества разбавителя и определяется из термограмм горения (рис. 3, таблица). Значение параметра V_n в высокотемпературной области составляет 1000-2000, в области постоянной температуры – 200-400, а в низкотемпературной области – 100-200 $^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

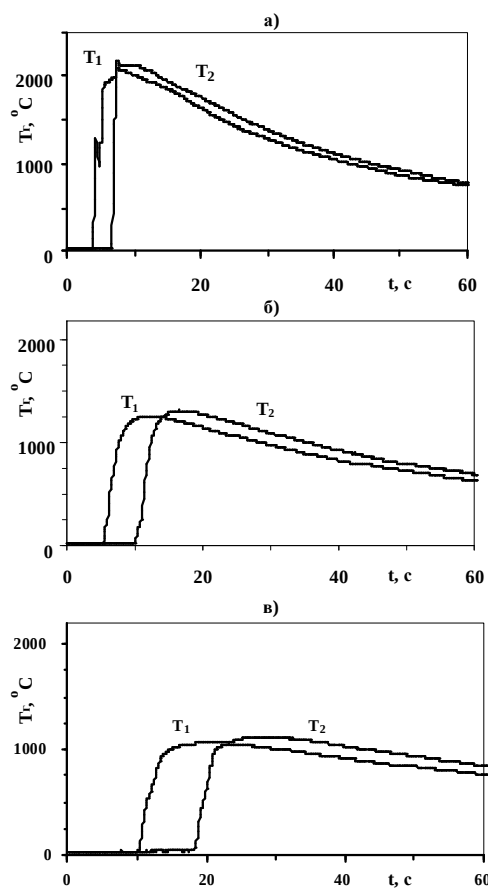


Рис. 3. Трансформация термограмм горения при вариации количества разбавителя: а) $n=0$, $V_n=2000$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$; б) $n=6.25$, $V_n=300$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$; в) $n=12.5$, $V_n=100$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Количество молибдена (n) имеет существенное влияние также и на скорость распространения волны горения (U_f). В зависимости от количества молибдена U_f меняется почти линейно. При изменении значения n от 0 до 14 скорость горения уменьшается примерно в 5 раз – от 0,72 до 0,15 см/с.

Значительный интерес для механизма взаимодействия в волне горения представляют газовыделение, сопровождающее процесс горения, и химический состав газовой фазы. Газообразные продукты горения смесей, соответствующие I и II областям, содержат окиси углерода CO и CO₂ в следующем соотношении: в высокотемпературной области ($0 < n < 4$) моноокись углерода доминирует примерно в 50 раз, в постоянной температурной области ($4 < n < 12$) отношение CO/CO₂ составляет 1.5-2, а в III области ($12 < n < 14$) газообразные продукты отсутствуют.

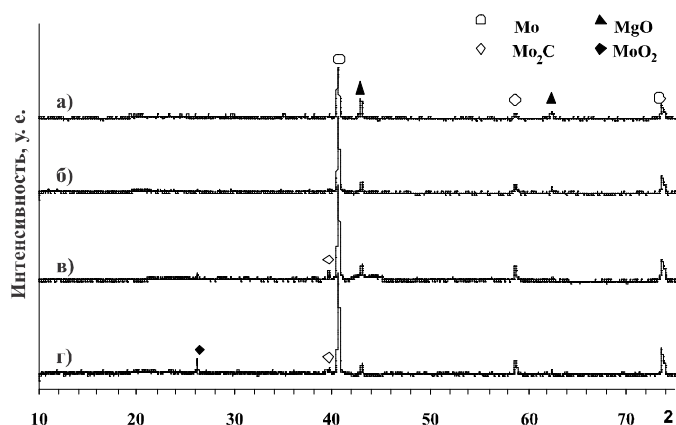


Рис. 4. Рентгенограммы конечных продуктов горения в зависимости от количества разбавителя в исходной шихте: а) $n=0$; б) $n=1.25$; в) $n=6.25$; г) $n=12.5$.

По результатам рентгенофазового анализа конечных продуктов (рис. 4) в интервале $n=0-4$ твердые продукты горения представляют собой Mo и MgO, в области $4 < n < 12$ – Mo, Mo₂C, MoO₂ и MgO, а в случае $12 < n < 14$ молей обнаруженные твердые продукты – это Mo, Mo₂C, MoO₂ и MgO. Причем в последнем случае наличие молибдена, скорее всего, обусловлено его введением в большом количестве в исходную шихту. Постоянство температуры во II области, по всей вероятности, обусловлено тем, что понижение температуры, связанное с разбавлением исходной шихты, компенсируется экзотермической реакцией между молибденом и CO/CO₂ газовой смесью: $8\text{Mo} + 2\text{CO} + \text{CO}_2 = 3\text{Mo}_2\text{C} + 2\text{MoO}_2$. Важно отметить также, что с повышением давления (с 0.1 до 5 МПа) температура постоянной области сдвигается в сторону ее повышения (с 1000 до 1450°C). Таким образом, понижение давления способствует образованию Mo₂C и MoO₂ при более низких температурах. С другой стороны, повышение давления сужает область постоянной температуры по величине n . Значения основных параметров, характеризующие процесс горения и фазообразования в рассмотренных трех температурных областях, представлены в таблице.

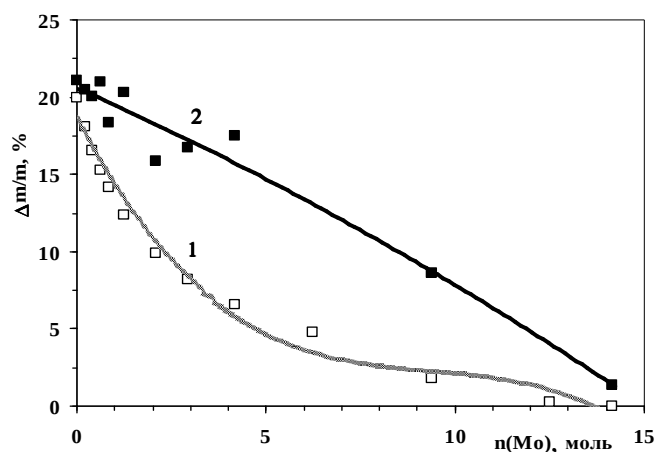
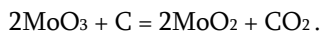


Рис. 5. Зависимость потери массы продуктов горения от количества разбавителя (n) для смеси $\text{MoO}_3 + 1.5\text{Mg} + 1.25\text{C}$; (1) — $(m/m)_{\text{расч.}}$, (2) — $(m/m)_{\text{эксп.}}$.

Зависимость потери веса образцов (экспериментальной и расчетной) от количества n показана на рис. 5. Потеря массы происходит в результате образования газообразных продуктов (CO/CO_2). Как следует из термодинамических расчетов и экспериментальных данных, потеря массы (а следовательно, и количество исходящих газов) уменьшается с увеличением количества молибдена, обусловленная переходом из одного теплового режима в другой. В III области углерод вовсе не участвует в процессе восстановления, из-за чего газообразные продукты практически исчезают и потеря веса стремится к нулю. Различие между расчетными и экспериментальными данными связано с определенными выбросами твердой массы, которые с газовым потоком покидают образец. Согласно рентгенофазовому анализу, твердые выбросы представляют собой Mo , MoO_2 и MgO .

Результаты дериватографических исследований показали, что добавление разбавителя не влияет на механизм взаимодействия. Как в отсутствие, так и в присутствии разбавителя процесс начинается при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ взаимодействием трехоксида молибдена и углерода:



Далее при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ происходит восстановление MoO_2 расплавленным магнием по реакции $\text{MoO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Mo} + 2\text{MgO}$. Взаимодействие молибдена и углерода протекает при $900\text{--}950^\circ\text{C}$. Вышеупомянутые факты подтверждены рентгенофазовым анализом образцов, закаленных на различных стадиях взаимодействия.

Согласно микроструктурному анализу (рис. 6), в отсутствие или при низком содержании разбавителя в реакционной смеси высокие температуры реакции способствуют росту зерен молибдена и полученный продукт содержит частицы с размерами $5\text{--}10\text{ мкм}$ (рис. 6 а). При низкой

температуре, наоборот, получается мелкозернистый продукт (2-5 мкм) (рис. 6 г). Согласно результатам микроанализа, в отсутствие разбавителя и до 4 молей разбавления молибденом в твердых продуктах горения граненные частицы представляют собой MgO, сферические – Mo. При больших количествах разбавителя микроструктуры различных фаз становятся похожи друг на друга и различать их становится трудно.

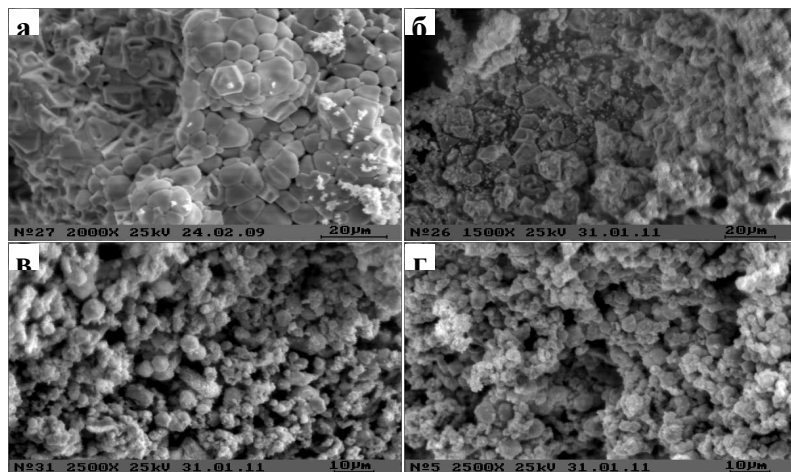


Рис. 6. Микроструктуры продуктов горения: а) $n=0$; б) $n=1.25$; в) $n=6.25$; г) $n=12.5$.

Расчет эффективной энергии активации. Как было показано выше, в I и III областях скорость горения существенно зависит от температуры горения (рис. 2), что позволяет оценить эффективную энергию активации реакции, ответственной за распространение волны горения. Уравнение, которое связывает температуру горения T_r со скоростью распространения U_r , имеет следующий вид [17]:

$$U_r^2 = AT_r^2 \exp\left(-\frac{E_{эфф}}{2RT_r}\right) \text{ или } \ln\left(\frac{U_r}{T_r}\right) = const - \frac{E_{эфф}}{2RT_r},$$

где $E_{эфф}$ – эффективная энергия активации реакции, определяющая скорость распространения волны горения; R – универсальная газовая постоянная; A – постоянный множитель. Согласно этой формуле, зависимость $\ln(U_r/T_r) - 1/T_r$ представляет собой прямую линию, по тангенсу угла наклона которой можно определить эффективную энергию активации процесса (рис. 7). Для указанных двух областей были рассчитаны значения эффективных энергий активации. Полученные данные приведены в таблице.

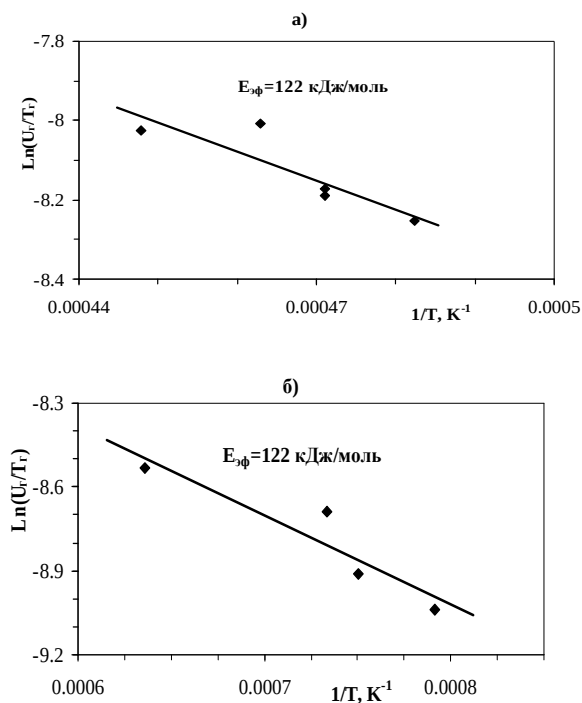
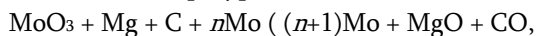


Рис. 7. Расчет эффективной энергии активации: а) I – высокотемпературная область, б) III – низкотемпературная область.

Основываясь на данных рентгенофазового и газ-хроматографического анализов, брутто-схемы взаимодействия в I и III температурных областях можно представить следующим образом:

1. высокотемпературная область ($n=0-4$):



$$E_{эф} = 122 \text{ кДж/моль}$$

2. низкотемпературная область ($n=12-14$):



$$E_{эф} = 55 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, исследовано влияние конечного продукта (молибдена) как разбавителя на тепловые режимы горения смеси $\text{MoO}_3 + 1.5\text{Mg} + 1.25\text{C}$. Показано, что предел горения достигается при довольно большом количестве разбавителя ($n=15 \text{ молей Mo}$). В зависимости от количества добавки молибдена найдены три температурные области (высокотемпературная, постоянная и низкотемпературная), которые отличаются по составу твердых и газообразных продуктов, микроструктурой и характеризуются существенно отличающимися скоростями нагревания веществ в волне горения. В высокотемпературной (I) и низкотемпературной областях (III) определены эффективные энергии активации реакций, ответственные за распространение волны горения. В первой области ($n=0-4$) максимальная температура горения составляет $1300-2200^\circ\text{C}$; продуктами горения являются Mo и MgO с размерами частиц $5-10 \text{ мкм}$; эффективная энергия активации процесса –

122 $\kappa\text{Дж/моль}$. В третьей, низкотемпературной области ($n=12-14$) при $T_{ad}=1000-1300^\circ\text{C}$ эффективная энергия активации равна 55 $\kappa\text{Дж/моль}$, а размеры частиц конечных продуктов горения (MoO_2 , Mo_2C и MgO) составляют 2-5 $\mu\text{км}$.

ՆՈՍՐԱՅՈՒՑՉԻ ԱՁՐԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ($\text{Mg}+\text{C}$) ԽԱՌՆՈՒՐՈՎ MoO_3 -Ի ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԱՆ

ԶԵՐՄԱՑԻՆ ՌԵԺԻՄՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Վ. ԱՅԴԻՆՅԱՆ

Սույն աշխատանքում ուսումնասիրվել են այրման ռեժիմում MoO_3 -ի ($\text{Mg}+\text{C}$) խառնուրդով համատեղ վերականգնման պրոցեսի ջերմային ռեժիմները՝ կախված էլային բովանդակությամբ ռեակցիայի արգասիք հանդիսացող մոլիբդենի հավելանյութի քանակից: Ցույց է տրվել, որ նոսրացուցչի բավական մեծ քանակության դեպքում ($n=15$ մոլ Mo) ի հայտ է գալիս այրման սահման: Բացահայտվել է, որ այրման ջերմաստիճանի կախումը էլային խառնուրդում մոլիբդենի պարունակությունից ունի մոնոտոն նվազող բնույթ, որի վրա կարելի է առանձնացնել երեք բնութագրական տիրույթներ՝ բարձրջերմաստիճանային (I), հաստատունության (II) և ցածրջերմաստիճանային (III), որոնք տարբերվում են արգասիքների ֆազային բաղադրությամբ, միկրոկառուցվածքով և բնութագրվում են այրման ալիքում ռեակցիաների տաքացման խիստ տարբերվող արագություններով: Բարձրջերմաստիճանային (I) և ցածրջերմաստիճանային (III) տիրույթների համար որոշվել են այրման ալիքի տարածման արագության համար պատասխանատու ռեակցիաների էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիայի արժեքները: Առաջին տիրույթում ($n=0-4$) այրման առավելագույն ջերմաստիճանը կազմում է $1300-2200^\circ\text{C}$, այրման արգասիքներն են՝ Mo , MgO 5-10 մկմ հատիկների չափով, իսկ պրոցեսի ակտիվացման էներգիան՝ 122 $\kappa\text{ջ/մոլ}$: Երրորդ՝ ցածրջերմաստիճանային տիրույթում ($n=12-14$), $T_{ad}=1000-1300^\circ\text{C}$, էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան 55 $\kappa\text{ջ/մոլ}$ է, իսկ այրման արդյունքում առաջացած պինդ նյութերն (MoO_2 , Mo_2C և MgO) ավելի մանրահատիկ են (2-5 մկմ):

THE INFLUENCE OF DILUENT ON THE TEMPERATURE REGIMES OF MoO_3 REDUCTION BY $\text{Mg}+\text{C}$ MIXTURE

S. V. AYDINYAN

Yerevan State University

1, A. Manukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: a-sofya-1984@rambler.ru

In the presented research the end product (molybdenum) diluent influence on the temperature regimes of molybdenum trioxide reduction by $\text{Mg}+\text{C}$ reducer's mixture was investigated. It was shown that at significant amount of diluent ($n=15$ mol Mo) combustion limit appeared. Experiments showed that combustion temperature steadily decreased depending on the molybdenum amount in the initial mixture and comprised three characteristic areas. These three areas: high-temperature (I), constant (II) and low-temperature (III) differ by the phase composition and microstructure of final products, as well as are distinguished by reagents heating rates in the combustion wave. In the high-temperature (I) and low-temperature (III) areas effective activation energy values are evaluated for the reactions responsible for the combustion wave propagation. In the first

area ($n=0-4$) combustion products are Mo, MgO, 5-10 μm in particle size, and effective activation energy makes about 122 kJ/mol at combustion temperature 1300-2200°C. In the third low-temperature area ($n=12-14$) effective activation energy is 55 kJ/mol at $T_{ad}=1000-1300^\circ C$, and combustion condensed products are MoO₂, Mo₂C and MgO with particle sizes 2-5 μm .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sanin V.N., Yuxhvid V.I.* // Intern. J. of SHS, 2011, v.20 (1), p.15.
- [2] *Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Lee J.H.* // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2010, v.14 (3-4), p.53.
- [3] *Jiang N., Wang W., Fu Zh., Wang H., Zhang J.* // Adv. Mat. Res., 2010, v.105-106, p.351.
- [4] *Yuan B., Okabe T.H.* // J. Alloys Compd., 2007, v.443 (1-2), p.71.
- [5] *Yasuda K., Okabe T.H.* // JOM, 2010, v.62 (12), p.94.
- [6] *Yuxhvid V.I., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G.* // Fiz. Goren. Vzryva, 1983, v.3, p.30.
- [7] *Wang D., Jin X., Chen G. Z.* // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem., 2008, v.104, p.189.
- [8] *Nekahi A., Firoozi S.* // Mater. Res. Bull., 2011, v.46 (9), p.1377.
- [9] *Kim S.H., Ryu H.R., Nersisyan H.H., Lee J.H.* // Combust. Flame, 2010, v.158 (5), p.1008.
- [10] *Khanra A K., Pathak L.C., Godkhindi M.M.* // J. Mater. Proc. Tech., 2008, v.202 (1-3), p.386.
- [11] *Yoon J-S.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 2010, v.28 (2), p.265.
- [12] *Won H.I., Nersisyan H.H., Won C.W.* // J. Alloys Compd., 2009, v.478 (1-2), p.716.
- [13] *Saw L.H., Rahbari R.G., Hamdi M., Yahya R.* // Mater. Res. Innovations, 2009, v.13(3), p.171.
- [14] *Aydinyan S.V., Gumruyan Zh., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.* // Mater. Sci. Eng., B, 2010, v.172, p.267.
- [15] *Shiryaev A.* // Intern. J. of SHS, 1995, v.4 (4), p.351.
- [16] *Manukyan Kh., Aydinyan S., Aghajanyan A., Grigoryan Y., Niazyan O., Kharatyan S.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2011, doi:10.1016/j.ijrmhm.2011.09.001.
- [17] *Хайкин Б.И., Мержанов А.Г.* // Физика горения и взрыва, 1996, т.3, с.36.