

УДК 621.373.826:621.762.53

## Послойный синтез объемных изделий из нитрида титана методом СЛС

© 2005 И.В.Шишковский, С.Е.Закиев\*, Л.П.Холпанов\*

Самарский государственный технический университет, Самара  
E-mail: shiv@fian.smr.ru

\* Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.  
Поступила в редакцию 14 февраля 2005 г.

Показана возможность синтеза нитрида титана и объемных изделий на его основе методом послойного селективного лазерного спекания. Определены оптимальные режимы спекания порошковой композиции и проведены оценки характерных размеров структурных составляющих и пор в спеченном материале. Установлено, что содержание фазы TiN в спеченном материале достигает 83%. Проведены измерения параметра решетки, механических свойств, плотности и удельного электросопротивления спеченных пористых образцов из TiN. Показана принципиальная возможность получения методом селективного лазерного спекания функционально-градиентных материалов с требуемыми свойствами и структурой. Представлена теплофизическая модель процесса селективного лазерного синтеза.

Possibilities of TiN synthesis and production of volume parts from TiN by layer-by-layer selective laser sintering technique have been studied. The optimum regimes of the powder composition sintering were determined, and size of pores and structure elements in sintering materials were established, too. It was found that TiN phase content in sintered material reaches up to 83%. Measurements of the lattice parameter, mechanical properties, density and specific resistance of sintered porous TiN specimens have been carried out. It is shown that functional graded materials with required properties and structure can be produced by selective laser sintering method. Thermo-physical model of selective laser synthesis process is offered.

### Введение

Разнообразие физико-химических свойств и возможных областей применения нитрида титана и изделий на его основе стимулируют интерес к исследованию методов получения и свойств этого материала. Металлокерамика на основе нитрида титана устойчива к химическим реагентам, выдерживает температуру до 3000°C и обладает почти в два раза более высокой электропроводностью, чем титан. Среди областей применения нитрида титана — атомная техника (конструкционные и защитные материалы), ракетно-космическая техника (пористые за-

щитные оболочки и другие детали ракет и спутников), нефтехимия (пористые фильтрующие элементы), радиоэлектроника, телевизионная аппаратура. Нитрид титана используется также в качестве нерастворимого анода при электролизе водных растворов.

Традиционными методами получения нитрида титана являются азотирование металлического титана или его гидрида, взаимодействие в газовой фазе  $TiCl_4$  с аммиаком или смесями азота и водорода [1], разложение аминоклоридов титана и других подобных соединений, содержащих титан и азот, и восстановление  $TiO_2$  углем или металлами в среде азота.

Одним из новых способов синтеза нитрида титана может стать селективное лазерное спекание (СЛС) [2]. Синтез нитрида титана из порошка титана в среде газообразного азота при воздействии лазерного излучения является разновидностью известной технологии химического осаждения из паровой фазы (или химического газофазного осаждения — ХГФО, Chemical Vapour Deposition — CVD) [3-5]. Существенным преимуществом СЛС является сокращение сроков проектирования и создания объемных изделий любой формы. В технологии быстрого прототипирования, к которой относится метод СЛС, синтез новых фаз за счет транспорта из газовой среды получил название Selective Area Laser Deposition Vapour Infiltration (SALDVI) [6-8]. С другой стороны, не менее интересна предложенная нами ранее методика получения методом СЛС материалов с заранее заданными свойствами, таких как функционально-градиентные материалы (ФГМ), и изделий на их основе [9]. Совмещение этих двух подходов (SALDVI и синтеза ФГМ) при СЛС представляется весьма перспективным.

Целью данной работы является разработка методики послойного синтеза нитрида титана и пористых объемных изделий на его основе методом СЛС, а также построение тепловой модели процесса, учитывающей кинетику химической реакции синтеза в газовой фазе, и исследования механических и физических свойств синтезируемых пористых объектов.

### Материалы и методика эксперимента

Эксперименты по воздействию лазерного излучения на порошок титана проводили на непрерывном YAG:Nd<sup>3+</sup> лазере. Последовательность операций при спекании и методика поиска области оптимальных режимов лазерного спекания как отдельных монослоев, так и послойно объемных изделий, подробно описана ранее [2,9].

Порошок титана марки ПТС фракцией не выше 100 мкм предварительно сушился и просеивался. Дисперсность порошка выбиралась из условия попадания в зону действия лазерного луча сразу нескольких частиц и их спекания между собой. Спекание порошка проводилось в специальной камере при избыточном давлении азота при мощности лазерного излучения  $P=4,7-19,9$  Вт. Скорость сканирования лазерного луча  $v$  варьировалась от 0,6 до 1,9 см/с. Оптимальными считались режимы спекания, при которых получались прочные монослои без следов коробления. Толщина монослоев измерялась штангельциркулем с погрешностью  $\pm 0,01$  мм.

Оптическая металлография порошка титана, спеченного в среде азота, проводилась на оптическом микроскопе Neophot-30 в режиме темного поля с увеличением  $\times 20$  и  $\times 50$ , рентгеновский фазовый анализ производился на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Плотность спеченных образцов измерялась методом гидростатического взвешивания, механические испытания проводились методом трехточечного изгиба.

Удельное электросопротивление образцов измерялось по схеме двойного моста Кельвина [12] на миллиомметре Е6-15. Использование низкоомных проводов и широких медных контактных пластин, площадь которых была намного больше площади сечения исследуемых образцов, позволило исключить влияние краевых эффектов. Так как величина измеряемого сопротивления существенно зависит от силы прижима медных контактов к образцу, то все измерения проводились при постоянном коэффициенте жесткости прижимной пружины  $k=4900$  Н/м.

### Результаты и обсуждение

На рис.1 представлена зависимость глубины спекания монослоя от скорости сканирования лазерного луча. Исследования показали, что при мощности лазерного излучения  $P < 11$  Вт спеченные образцы рассыпаются при прикосновении, а при увеличении мощности свыше 20 Вт поверхность образца начинает деформироваться или происходит возгорание порошка, то есть процесс спекания выходит из-под контроля. Известно, что реакция синтеза нитрида титана является экзотермической [3-8], поэтому необходим выбор такого режима лазерного воздействия, который обеспечивает управляемый характер протекания реакции SALDVI фазы TiN. В результате наших экспериментов было установлено, что оптимальная мощность лазерного

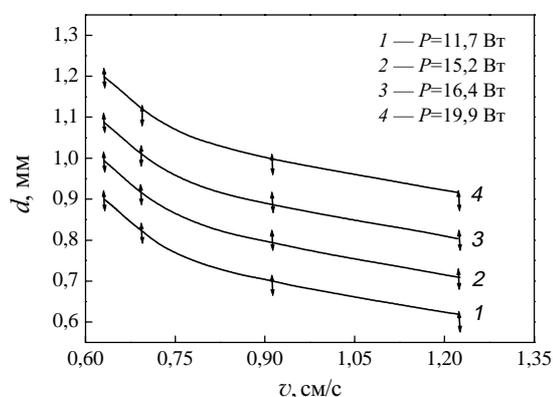


Рис.1. Оптимизация режимов СЛС монослоев TiN.

воздействия составляет от 15 до 19 Вт при скорости сканирования лазерного луча от 1 до 3 см/с.

Металлографические исследования поверхности образцов позволили оценить размер спеченных частиц при помощи формул

$$n = p + \frac{q}{2} + 1, \quad F = S \frac{100}{M^2 n}, \quad R = \sqrt{\frac{F}{\pi}}, \quad (1)$$

где  $n$  — суммарное количество частиц в выделенной области;  $p$  — число целых частиц;  $q$  — число половин частиц;  $F$  — площадь одной частицы;  $M$  — увеличение;  $S$  — площадь выделенной области;  $R$  — размер одной частицы. Зависимость размера коагулированных капель от мощности лазерного воздействия представлена на рис.2. При постоянной скорости сканирования увеличение мощности лазерного воздействия приводит к росту пористости монослоев и увеличению размеров спеченных частиц. Капли расплава “выстраиваются” в линию по направлению перемещения лазерного луча. Подобное упорядочение наблюдалось и при лазерном

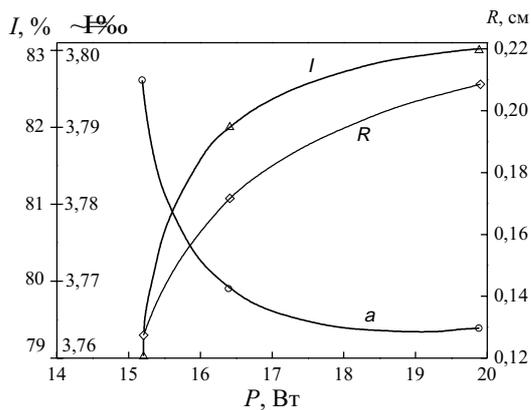


Рис.2. Параметры спеченных структур в зависимости от мощности лазерного излучения.

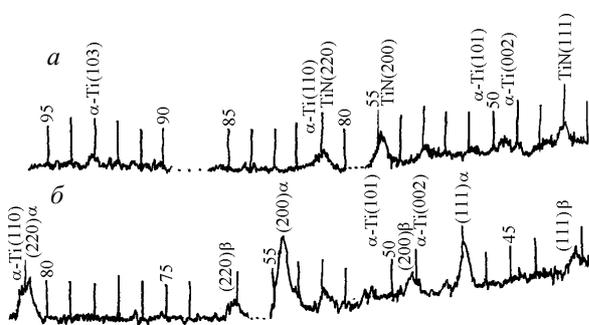


Рис.3. Фрагменты рентгенограмм для образцов №1 (а) и №2 (б).

спекании порошка титана в среде аргона, что объяснялось в рамках фрактального формализма [13].

Фрагменты дифрактограмм образцов, спеченных при различных скоростях сканирования лазерного луча, представлены на рис.3. В образце №1, спеченном при  $P=15,7$  Вт и  $v=1,9$  см/с, были зафиксированы линии нитрида титана (111), (200) и (220) с межплоскостными расстояниями 2,427; 2,107 и 1,490 Å, что согласуется с табличными данными по межплоскостным расстояниям для нитрида титана. Зафиксированы также линии  $\alpha$ -Ti (002), (101), (103) с межплоскостными расстояниями 2,312; 2,253 и 1,334 Å, совпадающие с табличными данными для  $\alpha$ -Ti. В образце №2 ( $v=2,9$  см/с) также зафиксированы линии нитрида титана (111), (200) и (220) с межплоскостными расстояниями 2,32; 2,117, 1,495 Å и линии  $\alpha$ -Ti (002), (101), (110) с межплоскостными расстояниями 2,321; 2,261 и 2,110 Å.

На рис.2 также представлена зависимость интенсивности фазы TiN от мощности лазерного воздействия. Как видно, интенсивность фазы растет с увеличением энергозатрат от лазерного источника.

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что параметр кристаллической решетки образцов нитрида титана, спеченных в среде азота, уменьшается при увеличении мощности лазерного воздействия (рис.2). Известно, что монокристаллический нитрид титана TiN имеет кубическую сингонию и гранцентрированную решетку типа NaCl с параметрами  $a=4,23$  Å, в то время как субнитрид титана  $Ti_3N$  имеет тетрагональную сингонию ( $a=4,92$  Å,  $c=5,61$  Å).

Следует заметить, что полученные на основании косвенных данных зависимости интенсивности и параметра решетки фазы TiN от мощности лазерного излучения (рис.2) имеют достаточно высокую экспериментальную погрешность и требуют уточнения, хотя установленные тенденции, по-видимому, верны.

Спекание монослоев при оптимальных режимах лазерной обработки позволяет осуществлять послойный синтез объемных изделий. На рис.4 представлен внешний вид однородных и неоднородных (анизотропных) по высоте образцов. В образце, показанном на рис.4в, неоднородность создавалась за счет изменения высоты приращения  $\Delta h$ : в первых 10 слоях  $\Delta h=300$  мкм, в следующих 8 слоях  $\Delta h=240$  мкм, и в последних 6 слоях  $\Delta h=180$  мкм.

Среднее удельное электросопротивление образца, спеченного при оптимальной скорости сканирования лазерного луча  $v=1,9$  см/с, составило  $0,321 \pm 0,03$  Ом·см, а его плотность —  $1,695$  г/см<sup>3</sup>. Образец, спеченный при скорости сканирования

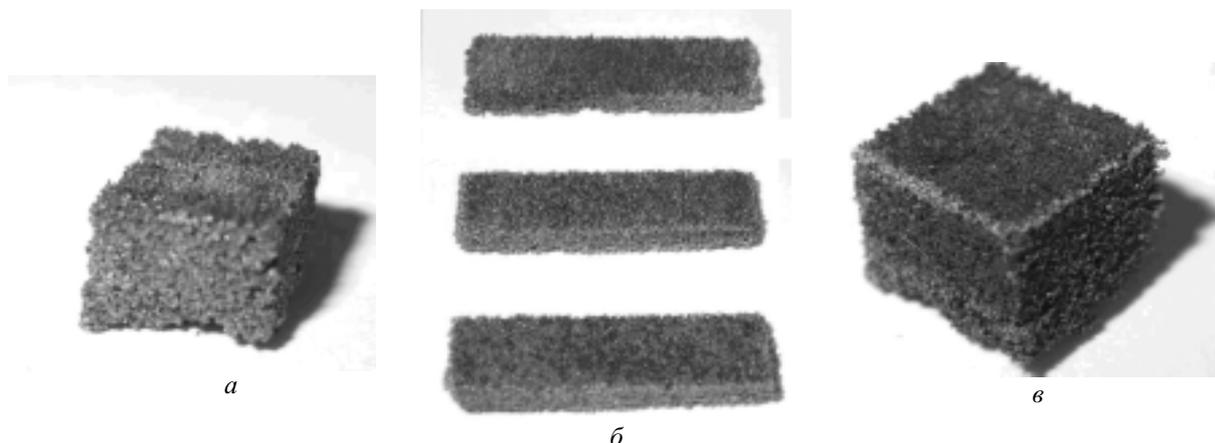


Рис.4. Фотографии спеченных при  $P=15,7$  и  $v=2,9$  см/с образцов, диаметр лазерного пятна  $d_n=50$  мкм: *a* — однородный образец, постоянная высота приращения слоев  $\Delta h=240$  мкм; *б* — однородные спеченные образцы для исследования механических характеристик; *в* — неоднородный спеченный образец.

$v=2,8$  см/с, имеет плотность  $1,620$  г/см<sup>3</sup>, а его удельное электросопротивление равно  $0,220 \pm 0,06$  Ом·см. Таким образом, из полученных результатов видно, что с увеличением скорости сканирования удельное электросопротивление и плотность однородных образцов уменьшаются. Для сравнения: удельное электросопротивление монолитного нитрида титана равно  $25$  мкОм·см [14], то есть на четыре порядка меньше, чем для спеченных пористых образцов, а плотность монолитного нитрида титана составляет  $5,21$  г/см<sup>3</sup>, что почти в три раза выше, чем плотность пористого нитрида титана.

Механические испытания методом трехточечного изгиба пластинчатых образцов (рис.4б) показали, что предел прочности спеченных образцов составляет  $\approx 29,9$  МПа. Так как предел прочности монолитного нитрида титана равен  $260$  МПа, был сделан вывод, что снижение предела прочности почти на порядок величины связано с высокой пористостью спеченных образцов. По результатам механических испытаний методом трехточечного изгиба можно оценить величину модуля Юнга  $E$ :

$$E = \frac{Fl^3}{4\delta ab^3}, \quad (2)$$

где  $\delta$  — величина прогиба образца при трехточечном изгибе;  $l$  — расстояние между опорами;  $a$  — ширина образца;  $F$  — приложенная сила. Было получено, что среднее значение модуля Юнга спеченных образцов составляет  $\sim 17,5$  ГПа, тогда как для монолитного нитрида титана  $E \approx 440$  ГПа, то есть более чем на порядок выше.

Измерения плотности и удельного электросопротивления проводились и на синтезированных

послойно неоднородных (градиентных) образцах, что позволило определить изменение этих параметров по высоте образцов. Плотность образцов измерялась методом Архимеда, после чего образцы высушивали на воздухе и измеряли их удельное электросопротивление. Затем образцы стачивали на наждачной бумаге и повторяли измерения на образцах меньшей высоты. Эти операции производились до полного стачивания образцов.

На рис.5 и 6 представлены графики распределения плотности и удельного электросопротивления неоднородных (градиентных) образцов по их высоте. Как видно, максимальная плотность наблюдается у основания образцов (рис.5), то есть в менее пористых слоях, тогда как удельное электросопротивление уменьшается с уменьшением высоты образцов (рис.6).

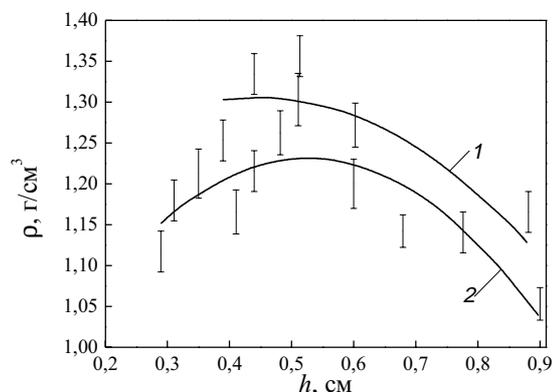


Рис.5. Зависимость плотности от высоты образца при мощности лазерного излучения  $P=15,7$  Вт: 1 —  $v=1,9$  см/с; 2 —  $v=2,8$  см/с.

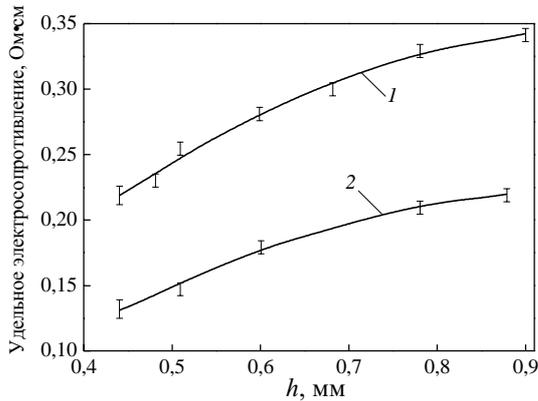


Рис.6. Зависимость удельного электросопротивления от высоты образца, спеченного при мощности лазерного излучения  $P=15,7$  Вт: 1 —  $v=1,9$  см/с; 2 —  $v=2,8$  см/с.

### Моделирование процесса контролируемого лазерного СВС нитрида титана

Согласованная модель лазерного ХГФО должна включать в себя кинетические уравнения химической реакции синтеза, уравнения газовой динамики и массопереноса на фоне температурных изменений при лазерном нагреве спекаемого порошка движущимся лучом (рис.7) [6,8].

Предлагаемая модель описывает процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) фазы TiN при селективном лазерном спекании, контролируемом движением лазерного пятна, без учета транспорта газовой компоненты к зоне реакции (спекания). Фактически, модель

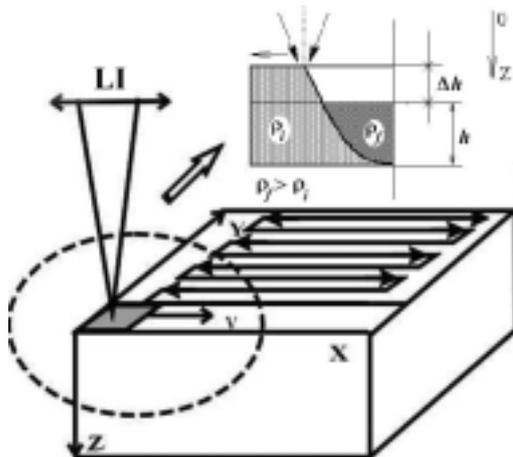


Рис.7. Схема СЛС порошковых композиций движущимся лазерным источником.

описывает тепловые процессы в порошковой среде при СЛС.

Рассматривается движение лазерного пятна постоянного диаметра  $d_L$  по поверхности реакционно-способной порошковой смеси в строго заданном направлении с постоянной скоростью  $v$  при мощности лазерного излучения  $P$ . Для простоты предполагалось, что плотность  $\rho$ , теплоемкость  $c$  и теплопроводность  $\lambda$  порошка не меняются при нагреве в течение всего процесса СЛС. Теплофизические параметры  $\phi$  (обобщенное обозначение любого из параметров — теплоемкости, тепло- или температуропроводности) синтезированного продукта определяются как

$$\phi = \frac{\rho}{\rho_1} \phi_{Ti} + \frac{\rho_1 - \rho}{\rho_1} \phi_N, \quad (3)$$

где  $\phi_{Ti}$ ,  $\phi_N$  — соответствующие параметры исходных компонентов синтеза — титана и азота;  $\rho_1$  и  $\rho$  — плотность твердого тела и насыпная плотность порошка титана соответственно.

Математически модель формулировалась на двумерном полупространстве. Положительное направление оси  $0x$  совпадает с направлением скорости движения лазерного луча (рис.7).

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q_1 + Q_2, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = (1 - \eta) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

где  $k_0$  и  $E$  — параметры аррениусовской теории скоростей химических реакций. Начальные и граничные условия:

$$\frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0, \quad T(t, x = +\infty) = T_0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad (6)$$

$$T(0, x, y) = T_0, \quad \eta(0, x, y) = 0. \quad (7)$$

Из экспериментов известно [10], что для рассматриваемой системы тепловыделение от лазерного излучения происходит в объеме, убывая вглубь от поверхности (то есть в положительном направлении оси  $0y$ ) по экспоненциальному закону Бугера:

$$Q_1(t, x, y) = Q_m \exp\left[-4\left(\frac{x - vt}{d_L}\right)^2\right] \times \exp\left(-\frac{y}{\alpha_L}\right), \quad (8)$$

где  $\alpha_L$  — коэффициент объемного поглощения;  $Q_m$  — максимальная плотность мощности лазерного воздействия в центре, которая определяется как

$$Q_m = \frac{4P}{\pi\alpha_L d_L^2}. \quad (9)$$

Тепловыделение вследствие химических превращений (синтез фазы TiN) описывается в соответствии с известным подходом [11] посредством введения безразмерной глубины превращения  $\eta$ , принимающей значения от 0 до 1 и удовлетворяющей уравнению (5):

$$Q_2 = Q_R \rho \frac{\partial \eta}{\partial t}. \quad (10)$$

Обычно для реакций СВС подбираются такие пространственные параметры системы, при которых теплоотдача в окружающую среду является несущественной. В этих условиях температура  $T_R$  в (5), при которой происходит химическое превращение на фронте тепловой волны (то есть основная часть превращения системы), является одним из основных экспериментально определяемых параметров, позволяющих определить значения  $k_0$  и  $E$  в (5) для конкретной системы. Теплота реакции  $Q_R$  определяется именно при температуре  $T_R$ . Особенностью рассматриваемого процесса SALDVI является то, что в зависимости от ширины спекаемого реагирующего слоя и других факторов СЛС характеристическая температура превращения  $T_R$  может заметно отличаться от соответствующей величины для реакции СВС. Представляется, что более удобным в данной ситуации будет использование не предэкспоненты  $k_0$ , а величины  $1/\Delta_f$ , где  $\Delta_f$  — характерное время полного реагирования элементарного объема системы при температуре  $T_R$ . В связи с этим вводятся новые параметры процесса синтеза:

$$\Delta_R = \frac{RT_R}{E}, \quad \Delta_f = \frac{\exp\left(\frac{1}{\Delta_R}\right)}{k_0}. \quad (11)$$

что позволяет преобразовать (5) к виду:

$$Q_2 = Q_R \rho \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{1-\eta}{\Delta_f} \exp\left(\frac{T-T_R}{\Delta_R T}\right). \quad (12)$$

Введение новой переменной  $z=x-vt$  позволяет связать систему координат с центром лазерного пятна. При этом система (4), (10) приобретает вид

$$\begin{cases} c\rho \frac{\partial T}{\partial t} - c\rho v \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \\ + Q_m \exp\left[-\left(2\frac{z}{d_L}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{y}{\alpha_L}\right) + \\ + Q_R \rho \frac{\partial \eta}{\partial t} - Q_R \rho v \frac{\partial \eta}{\partial z}, \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} - v \frac{\partial \eta}{\partial z} = \frac{(1-\eta) \exp\left[\frac{(T-T_R)}{\Delta_R T}\right]}{\Delta_f} \end{cases}. \quad (13)$$

Переходя к безразмерным переменным

$$\tau = \frac{t}{\Delta_f}, \quad \xi = \frac{z}{\Delta_x}, \quad \varsigma = \frac{y}{\Delta_y},$$

$$\text{где } \Delta t = \Delta_f, \quad \Delta x = \Delta y = \sqrt{\frac{\lambda \Delta_f}{c\rho}},$$

$$\theta = \frac{T-T_R}{T_R}, \quad \theta_0 = \frac{T_0-T_R}{T_R},$$

$$V = \frac{v}{(\Delta x / \Delta_f)}, \quad q_m = \frac{Q_m \Delta_f}{c\rho T_R} = \frac{4P \Delta_f}{\pi \alpha_L d_L^2 c\rho T_R},$$

$$q_R = \frac{Q_R}{cT_R}, \quad d_l = \frac{d_L}{\Delta_x}, \quad \alpha_l = \frac{\alpha_L}{\Delta_y},$$

преобразуем (13) к виду

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} - V \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varsigma^2} + q_m \exp\left[-\left(2\frac{\xi}{d_l}\right)^2\right] \times \\ \times \exp\left(-\frac{\varsigma}{\alpha_l}\right) + q_R (1-\eta) \exp\left[\frac{\theta}{\Delta_R (\theta+1)}\right], \\ \frac{\partial \eta}{\partial \tau} - V \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = (1-\eta) \exp\left[\frac{\theta}{\Delta_R (\theta+1)}\right] \end{cases}, \quad (14)$$

с начальными и граничными условиями

$$\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma} \Big|_{\varsigma=0} = 0, \quad \theta(\tau, \xi, +\infty) = \theta_0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \Big|_{\xi \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad (15)$$

$$\theta(0, \xi, \varsigma) = \theta_0, \quad \eta(0, \xi, \varsigma) = 0. \quad (16)$$

Система уравнений (14) решалась с использованием разностных схем методом переменных направлений с применением метода прогонки.

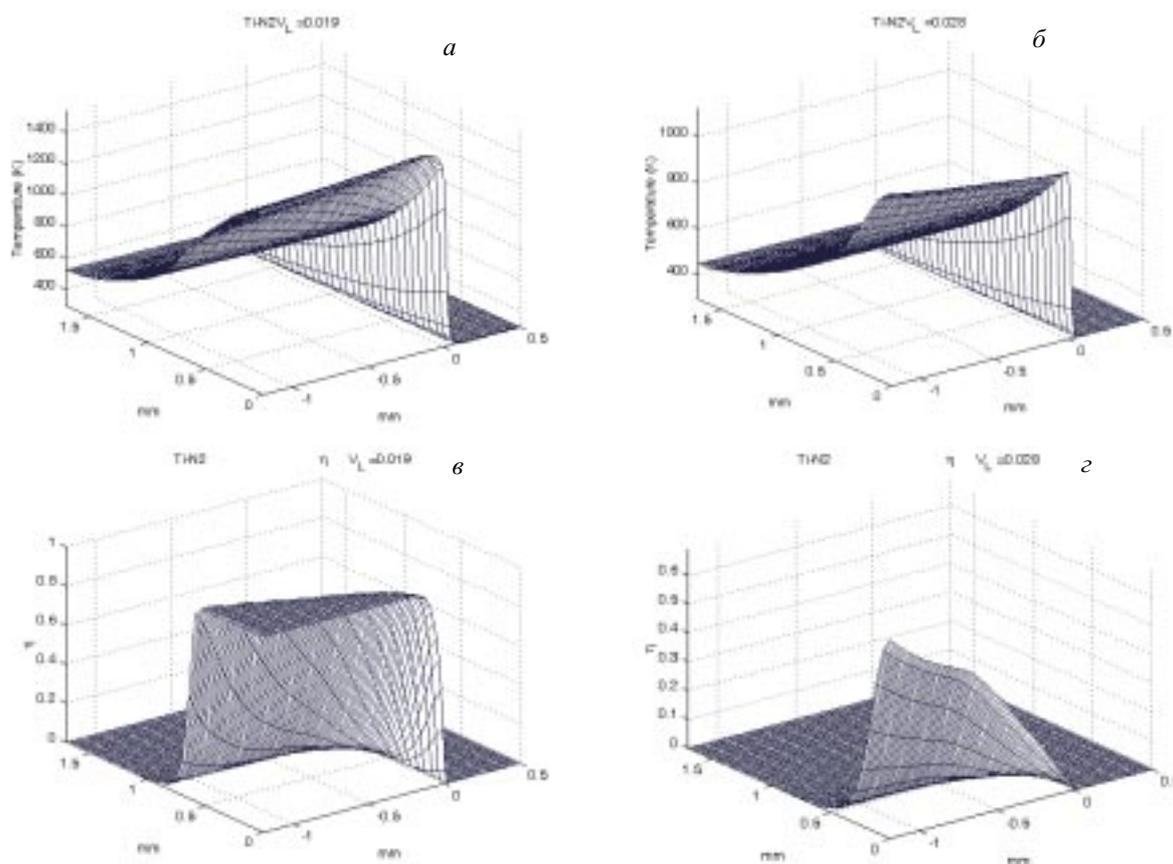


Рис.8. Расчетные графики распределения температуры  $T$  (а, б) и степени превращения  $\eta$  (в, г) в пространстве безразмерных координат при мощности лазерного излучения  $P=15,7$  Вт и оптимальных скоростях сканирования лазерного луча  $v=1,9$  см/с (а, в) и  $v=2,8$  см/с (б, г).

Один из главных моментов анализа предложенной модели состоял в исследовании зависимости толщины слоя полностью прореагировавшей химически активной шихты  $\eta$  в области за прошедшим лазерным пятном от скорости перемещения лазерного луча  $v$ . С практической точки зрения это позволяет определить толщину насыпаемого слоя для проведения СЛС.

Результаты расчетов для экспериментальных режимов  $P=15,7$  Вт,  $v=1,9$  и  $2,8$  см/с представлены на рис.8. Как видно, предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные. С уменьшением времени воздействия за счет увеличения скорости сканирования лазерного луча энерговклад лазерного излучения снижается, вследствие чего температура в зоне лазерного спекания уменьшается, и процесс превращения титана в нитрид титана не завершается полностью.

Представленная модель может применяться при анализе тепловых процессов в реакционно-способных порошковых композициях при послойном СЛС.

## Выводы

Показана возможность синтеза нитрида титана и объемных изделий на его основе методом послойного селективного лазерного спекания. Определены оптимальные режимы лазерного спекания монослоев в объеме порошковой композиции: мощность лазерного излучения 15-19 Вт, скорость сканирования лазерного луча от 1 до 3 см/с. Методом рентгеновского фазового анализа показано наличие до 83% фазы TiN в спеченном материале.

Продемонстрирована принципиальная возможность создания и управления свойствами и пористой структурой объемных синтезируемых изделий путем изменения параметров лазерного воздействия. Предложена физическая модель селективного лазерного синтеза, адекватно описывающая известные экспериментальные данные.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №04-03-96500-р2004 Поволжье\_а) и Программы фундаментальных исследований*

Президиума РАН "Фундаментальные науки — медицине".

### Литература

1. Ananthpadmanabhan P.V., Taylor P.R., Zhu W. Synthesis of titanium nitride in a thermal plasma reactor. *J. Alloys and Compounds*, 1999, v.287, p.126-129.
2. Багров В.В., Климов Н.А., Нефедов С.В., Петров А.Л., Щербаков В.И., Шишковский И.В. Программно-аппаратный комплекс по селективному лазерному спеканию. *Изв. Самарского научного центра РАН*, 2003, т.5, №1(9), с.55-64.
3. Maxwell J., Krishnan R., Haridas S. High pressure, convectively-enhanced laser chemical vapor deposition of titanium. *Proc. 8 Int. Symp. on Solid Freeform Fabrication*. 11-13 Aug. 1997, Austin, Texas, USA, p.497-504.
4. Kar A., Azer M.N., Mazumder J. Three-dimensional transient mass transfer model for laser chemical vapor deposition of titanium on stationary finite slabs. *J.Appl.Phys.*, 1991, v.69, p.757-766.
5. Conde O., Kar A., Mazumder J. Laser chemical vapor deposition of TiN dot: a comparison of theoretical and experimental results. *J.Appl.Phys.*, 1992, v.72, p.754-761.
6. Dai K., Crocker J.E., Shaw L.L., Marcus H.L. Thermal modelling of selective area laser deposition (SALD) and SALD vapor infiltration of silicon carbide. *Rapid Prototyping J.*, 2003, v.9, No.4, p.231-239.
7. Reisse G., Ebert R. Titanium nitride film deposition by laser CVD. *Appl.Surf.Sci.*, 1996, v.106, p.268-274.
8. Zhang Y., Faghri A. Thermal modelling of selective area laser deposition of titanium nitride on a finite slab with stationary and moving laser beams. *Int.J.Heat and Mass Transfer*, 2000, v.43, p.3835-3846.
9. Шишковский И.В. Синтез функциональных изделий из градиентных материалов методом селективного лазерного спекания. *Перспективные материалы*, 2001, №5, с.60-64.
10. Shishkovsky I.V. Thermal field analysis under SLS of metal-polymer powder compositions. *Proc. SPIE*, 2002, v.4644, p.446-449.
11. Merzhanov A.G. History and new developments in SHS. *Ceram.Trans.*, 1995, v.56, p.3-25.
12. Гуреев Д.М., Камашев А.В., Петров А.Л., Шишковский И.В. Электрические свойства структур, сформированных селективным лазерным спеканием порошковых композиций на основе никеля, латуни и бронзы. *Перспективные материалы*, 2000, №2, с.45-48.
13. Шишковский И.В. Фрактальная размерность в распределении пор при лазерном спекании порошка Ti. *ФХОМ*, 2004, №6, с.66-70.
14. Таблицы физических величин. Ред. И.К.Кикоин. М.: Атомиздат, 1976, 1008 с.