

## ГОРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ СОСТАВА $3\text{Ti} + 2\text{BN}$

М. А. Корчагин, Б. Б. Бохонов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru

Проведено исследование закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в реакционных смесях состава  $3\text{Ti} + 2\text{BN}$  после предварительной механической активации в планетарной шаровой мельнице. Установлено, что на графиках зависимости скорости и температуры горения от времени активации наблюдается разрыв, обусловленный особенностями динамики образования механокомпозигов. Определены режимы предварительной активации, обеспечивающие реализацию твердофазного режима горения. Приведены результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического исследования продуктов горения и исходных смесей в зависимости от времени механической активации.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая активация, твердофазный режим горения, диборид титана, нитрид титана.

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что нитрид титана обладает высокой стойкостью к окислению и действию различных кислот, высокой теплопроводностью и твердостью. Диборид титана также характеризуется высокой твердостью, прочностью при повышенных температурах и аномально высокой для керамических материалов электропроводностью. Керамика из смеси этих двух соединений давно используется в различных отраслях промышленности. Разработаны способы получения изделий, обладающих высокими эксплуатационными свойствами. В частности, установлена высокая стойкость к окислению керамики, содержащей 40 ÷ 50 мол. %  $\text{TiN}$  [1].

Однако  $\text{TiN}$  и  $\text{TiB}_2$  до недавнего времени получали раздельно. В последние годы разрабатываются методы получения смесей этих двух соединений в одном общем процессе. Как правило, для этого используются смеси, состоящие из  $\text{Ti}$ ,  $\text{B}$  и  $\text{BN}$ . Например, в [2] приведены данные о получении плотной керамики (до 97.2 %) состава  $\text{TiB}_2\text{—TiN}$  с нанометровым размером зерна. Использовалось SPS-спекание (искровое плазменное спекание) механически активированных смесей состава  $2\text{Ti} + \text{B} + \text{BN}$ . Авторы работ [3, 4] использовали для этих же целей специально разработанную установку, позволяющую проводить тепловой взрыв под давлением и горячее реактивное прессование (RHP).

В работах [5, 6] приведены данные о полу-

чении композитных порошков  $\text{TiN/TiB}_2$  в результате механохимического синтеза в смесях титана и нитрида бора в течение 2–16 ч. Однако такие длительные времена активации неизбежно приводят к значительному загрязнению конечного продукта материалом барабанов и шаров мельницы за счет натира [7].

С другой стороны, очень высокие значения теплоты образования нитрида и диборида титана свидетельствуют о принципиальной возможности осуществления в смесях титана с нитридом бора самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Например, в [8] приведены результаты получения методом СВС керамики с различными соотношениями  $\text{TiB}_2$  и  $\text{TiN}$ . Но и в этой работе для реализации СВС использовались смеси титана, бора и нитрида бора. Однако наибольший интерес представляют смеси титана с нитридом бора. Это связано как с необходимостью расширения сырьевой базы СВС-процессов, так и с поисками эффективных способов формирования заданной микроструктуры продуктов горения. Известно, что, как правило, замена элементных реагентов соединениями приводит к образованию более мелкозернистой структуры [9]. Немаловажен также и экономический эффект. Стоимость бора в десятки раз превосходит стоимость  $\text{BN}$  сравнимой чистоты.

Впервые СВС в стехиометрической смеси  $3\text{Ti} + 2\text{BN}$  удалось реализовать авторам работы [9]. Отмечается, что данная система относится к разряду труднозажигаемых, поэтому

для устойчивого инициирования СВС авторам пришлось использовать специальные высокотемпературные поджигающие составы. Это согласуется с результатами работы [3], где установлено, что нагрев образцов данного состава даже до температуры 1370 К не приводит к инициированию самораспространяющейся реакции.

В этой связи следует отметить, что в настоящее время хорошо известно о существенном снижении температуры инициирования СВС в механически активированных реакционных смесях. В некоторых составах такая предварительная активация в энергонапряженных планетарных шаровых мельницах снижает температуру инициирования реакции на сотни градусов [10–15]. Кроме того, предварительная механоактивация приводит также и к уменьшению температуры горения, что, в свою очередь, способствует получению продуктов СВС с нанометровыми размерами зерна и даже возможности реализации истинно твердофазного режима горения [10, 11, 14, 15].

Поэтому целью данной работы является исследование влияния предварительной механической активации состава  $3\text{Ti} + 2\text{BN}$  на скорость, температуру и фазовый состав продуктов горения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления исходных смесей использовались порошки титана (98.5 %) марки ПТОМ и гексагонального нитрида бора марки «В» (98.4 %). Размер частиц титана  $1 \div 30$  мкм, более крупные частицы имеют разветвленную, кралловидную форму. Частицы BN имеют пластинчатую форму с поперечными размерами  $5 \div 100$  мкм.

Механическую активацию реакционных смесей состава  $3\text{Ti} + 2\text{BN}$  проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [16]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы  $160 \text{ см}^3$ . Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров  $600 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$  (60g). Для предотвращения окисления во время механической активации барабаны с образцами вакуумировали и затем заполняли аргоном до давления 0.3 МПа. После механоактивации образцы выгружали из барабанов в боксе с аргоновой средой.

Образцы без активации готовили обычным перемешиванием исходных реагентов в фарфоровой ступке.

Реакционные смеси с небольшим уплотнением (до относительной плотности  $0.3 \div 0.35$ ) загружали в горизонтально расположенный керамический контейнер размерами  $15 \times 15 \times 60$  мм. Между стенками контейнера и образцом помещался тонкий электротехнический асбест.

Сжигание образцов проводили в проточном СВС-реакторе объемом 6 л. Перед инициированием реактор с образцом продувался аргоном. Во время СВС и до полного остывания продуктов горения в реактор постоянно подавался аргон со скоростью 9.5 л/мин. Иницирование горения осуществляли с помощью запального состава ( $\text{Ti} + 2\text{B}$ ) + 35 мас. % Ni массой 0.5 г, который поджигали нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Для измерения скорости ( $U_b$ ) и температуры горения ( $T_b$ ) использовались закрепленные на определенном расстоянии друг от друга вольфрам-рениевые термопары (ВР 5/ВР 20) диаметром 100 мкм. Сигналы от термопар записывались на шлейфовом осциллографе Н-117/1.

Реакционные смеси после механической активации и продукты СВС исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной (ИК) спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенограммы снимались на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Электронно-микроскопическое изучение проведено на микроскопах JSM-T20 и JEM-2000 FX-II фирмы «Jeol». ИК-спектры снимались на спектрометре Specord-75 IR. Использовались образцы в виде таблеток, спрессованные с добавкой прокаленного КВг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Адиабатическая температура горения стехиометрического состава  $3\text{Ti} + 2\text{BN}$ , рассчитанная с использованием данных [17, 18], равна температуре плавления нитрида титана (3223 К). Несмотря на высокое теплосодержание состава, в исходных образцах, не подвергавшихся активации, инициировать горение удается с большим трудом даже при использовании высокотемпературного поджигающего состава, что полностью согласуется с данными работы [9]. Активированные образцы запальным составом поджигаются стабильно. Начи-

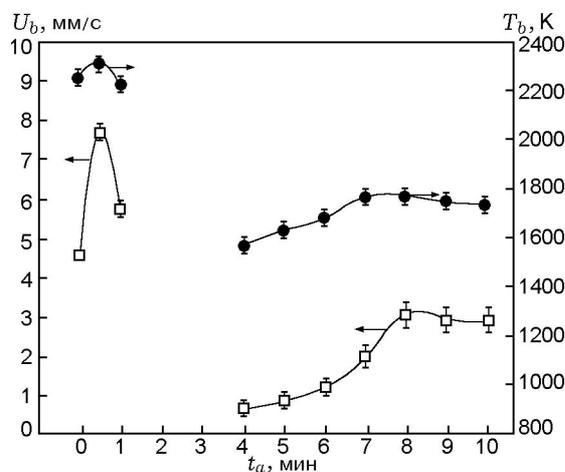


Рис. 1. Зависимость скорости и температуры горения от времени предварительной активации состава  $3\text{Ti} + 2\text{BN}$

ная с 5 мин механоактивации инициировать СВС удается одной нихромовой спиралью.

На рис. 1 приведена зависимость скорости и температуры горения от времени предварительной активации ( $t_a$ ) состава  $3\text{Ti} + 2\text{BN}$ . Очень необычным является наличие разрыва на графиках  $U_b$  и  $T_b$  при временах активации  $1 \div 4$  мин. В этих образцах не удается инициировать горение с помощью используемого запального состава. Ни в одной из ранее исследованных систем подобного характера изменения скорости и температуры СВС не наблюдалось. Отсутствуют такие данные и в литературе, посвященной исследованию влияния предварительной активации на процессы горения. Очевидно, что данная особенность обусловлена изменением строения реагентов и, возможно, фазового состава образцов во время активации. Поэтому было проведено исследование механоактивированных образцов с использованием рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов исследуемого состава без активации и после 1 и 10 мин активации. Как следует из приведенных данных, интенсивность линий гексагонального нитрида бора очень быстро уменьшается со временем активации. При  $t_a = 1.5 \div 2$  мин на рентгенограммах почти полностью исчезает даже основная линия BN (0.333 нм), что свидетельствует о переходе преобладающей части этого реагента в рентгеноаморфное состояние.

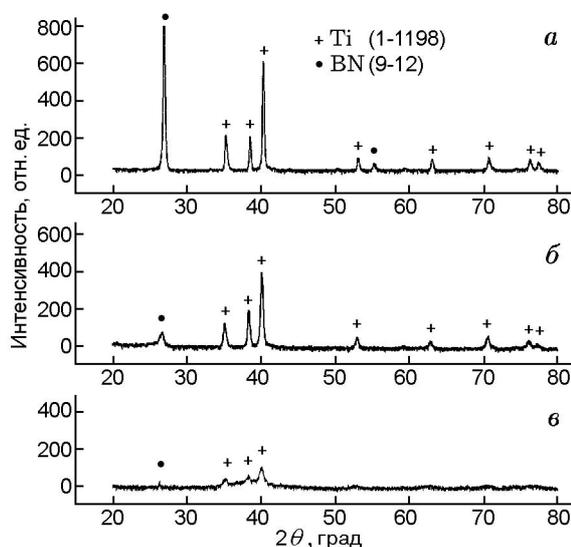


Рис. 2. Рентгенограммы образцов состава  $3\text{Ti} + 2\text{BN}$  без активации (а) и после активации в течение 1 (б) и 10 мин (в)

Наблюдающиеся на рентгенограммах рис. 2 значительное снижение интенсивности и уширение линий обусловлены диспергированием частиц исходных реагентов и созданием в них большого числа неравновесных дефектов и внутренних напряжений, что вызвано интенсивной пластической деформацией, реализующейся в условиях активации в планетарной шаровой мельнице [10–15].

При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе не обнаружено аномальных изменений строения образцов при временах механоактивации, соответствующих разрыву на графиках рис. 1. При увеличении продолжительности активации наблюдается постепенное и равномерное возрастание дисперсности обоих реагентов. В качестве примера на рис. 3 приведена микрофотография, иллюстрирующая внутреннее строение образца, активированного в течение 2 мин. Установлено, что при таком времени активации размеры частиц BN и Ti уменьшаются до  $20 \div 50$  и  $200 \div 1000$  нм соответственно. При увеличении продолжительности активации до 10 мин размер частиц титана уменьшается до  $10 \div 50$  нм (рис. 4), а размеры частиц аморфного нитрида бора не превышают 5 нм.

На картинах микродифракции наблюдаются хотя и уширенные, но четкие линии BN и после  $3 \div 4$  мин механической активации. Истинная аморфизация BN начинается при  $t_a =$

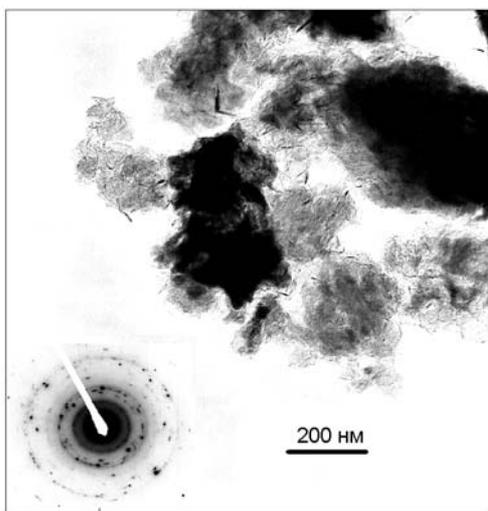


Рис. 3. Микроструктура образца после активации в течение 2 мин

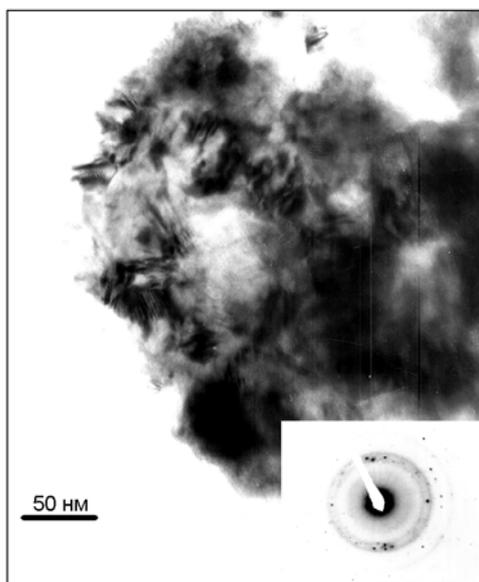


Рис. 4. Микроструктура образца после активации в течение 10 мин

4 ÷ 5 мин, но отдельные участки кристаллического нитрида бора встречаются в образцах и после 10-минутной активации.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что катастрофического изменения структуры BN при  $t_a > 1$  мин, когда на графиках наблюдается начало разрыва, не происходит. Это же подтверждают и данные ИК-спектроскопии. Как следует из ИК-

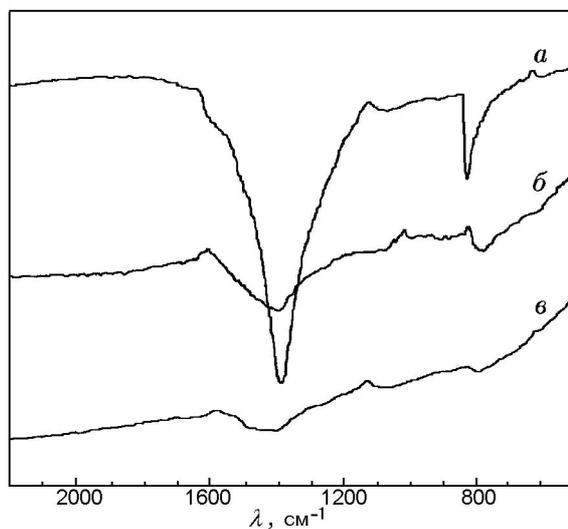


Рис. 5. ИК-спектры образцов состава 3Ti + 2BN без активации (а) и после активации в течение 5 (б) и 10 мин (в)

спектров, приведенных на рис. 5, даже после 5 мин активации молекулярная структура BN сохраняется. В активированном образце все линии поглощения сохраняются, но очень сильно уширяются. Снижается их интенсивность. Полоса деформационных колебаний ( $\lambda = 820 \text{ см}^{-1}$ ) становится более пологой в сторону меньших значений волнового числа. Это свидетельствует об изменении углов связи в молекулах BN. Уширение полосы валентных колебаний обусловлено увеличением концентрации дефектов [19]. После 10 мин механической активации (спектр в на рис. 5) ширина полос поглощения еще больше увеличивается и очень существенно снижается их интенсивность. Это вызвано практически полной аморфизацией BN при этих временах активации, что хорошо согласуется с данными микродифракционных исследований. Небольшое смещение положения минимума полосы валентных колебаний, по сравнению со стандартным значением  $1380 \text{ см}^{-1}$  для гексагональной модификации нитрида бора, свидетельствует о сокращении длины связи B—N. Отсюда следует, что даже после 10 мин активации молекулярная структура BN сохраняется, но сильно деформируются все связи.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что при временах активации, соответствующих разрыву на графиках рис. 1, происходит только переход нитрида бора в рентгеноаморфное состояние, обусловленный

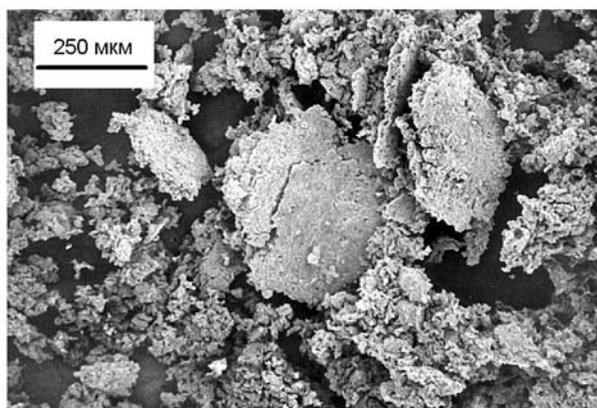


Рис. 6. Микрофотография механокомпозитов, образующихся в результате 30 с активации исходной смеси реагентов

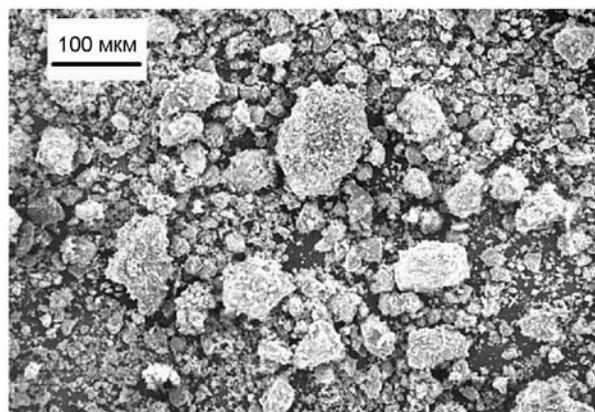


Рис. 7. Микрофотография механокомпозитов, образующихся в результате 8 мин активации исходной смеси реагентов

значительным диспергированием частиц этого реагента, молекулярная структура VN при этом сохраняется.

Более существенные изменения обнаружены при изучении морфологии продуктов механической активации. Проведенные на сканирующем электронном микроскопе исследования показали, что уже на самых ранних стадиях активации порошковых смесей исходных реагентов начинается образование агломератов. Вначале эти частицы довольно неплотные и имеют неправильную форму. После 30 с активации в образце, помимо бесформенных и очень рыхлых агломератов, наблюдаются более плотные частицы пластинчатой формы (рис. 6). Увеличение продолжительности активации до 1 мин приводит к возрастанию размеров, плотности и количества таких частиц. Максимальные поперечные размеры этих композитов составляют  $250 \div 500$  мкм.

При временах активации, превышающих 1 мин, наблюдается резкое изменение морфологии продуктов активации. Происходит практически полное разрушение крупных пластинчатых композитов. После  $1.5 \div 2$  мин активации продукты состоят из бесформенных и неплотных частиц размером  $0.5 \div 5$  мкм.

Увеличение продолжительности механической активации до  $3 \div 4$  мин снова приводит к образованию более плотных частиц, но уже округлой формы размером  $1 \div 5$  мкм. Кроме того, начинают появляться крупные частицы размером до 50 мкм. Но представляют они собой еще довольно рыхлые, неплот-

ные агломераты более мелких сферических частиц. Дальнейшее увеличение продолжительности активации сопровождается постепенным уплотнением этих агломератов, увеличением их количества и размеров. На рис. 7 приведена микрофотография образца после 8 мин активации. Видно, что кроме крупных частиц неправильно-овальной формы размером  $20 \div 150$  мкм в образце присутствует большое количество и более мелких частиц. Композиты пластинчатой формы в этих образцах встречаются редко. К 10 мин активации плотность и количество крупных механокомпозитов еще больше возрастают. Тем не менее, и при этих временах активации примерно половину объема образца составляют мелкие, но уже очень плотные частицы почти сферической формы размером  $1 \div 5$  мкм.

Продукты горения образцов без активации представляют собой хорошо проплавленный, высокопористый и довольно непрочный спек.

В образцах, прошедших 30-секундную механическую активацию, во время горения наблюдается увеличение их высоты примерно в  $1.5 \div 2$  раза. Продукты СВС состоят из еще более высокопористого и менее прочного спека, рассыпающегося в порошок. При электронномикроскопическом исследовании установлено, что основная часть этих продуктов состоит из пластинчатых частиц, по форме и размерам совпадающих с исходными механокомпозитами. Как показано на рис. 8, на поверхности этих частиц хорошо видны следы плав-

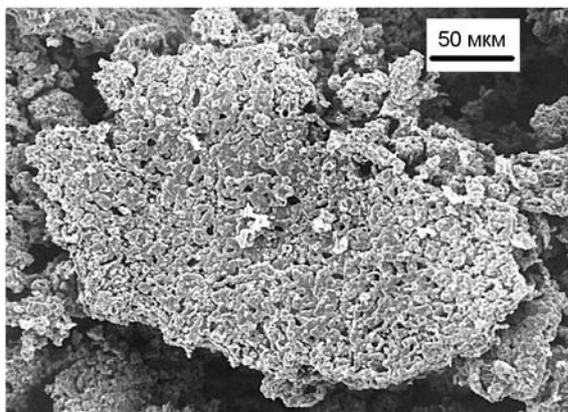


Рис. 8. Микрофотография продуктов горения, образующихся после 30 с предварительной активации исходной смеси реагентов

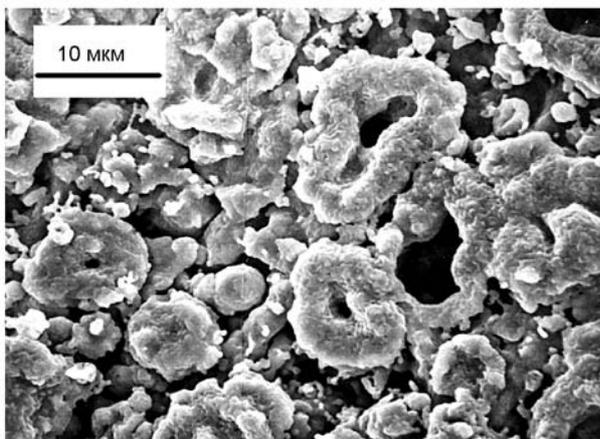


Рис. 9. Микрофотография каналов выхода газовой фазы на поверхности продуктов горения

ления продуктов взаимодействия. Очень часто наблюдаются каналы выхода газовой фазы с хорошо проплавленными краями (рис. 9). Однако эти частицы не образуют единого спека.

Высота образца, прошедшего активацию в течение 1 мин, во время горения еще больше увеличивается. Продукт СВС состоит из рыхлого, совершенно неспеченного порошка. По морфологии он очень похож на предыдущий образец. Единственное отличие заключается, пожалуй, в том, что жидкая фаза на поверхности композитов наблюдается только вокруг каналов выхода газовой фазы.

Образцы после 4-минутной активации горят очень медленно и нестабильно. Иногда

фронт горения останавливался, не дойдя до конца образца. Увеличение времени активации до 5 мин приводит к стабилизации распространения волны СВС. Процесс горения этих составов сопровождается довольно интенсивным выбросом раскаленных частиц из волны СВС.

При горении смесей, активированных больше 6 мин, образующиеся продукты диспергируются в потоке выделяющейся газовой фазы и частично уносятся из реакционной зоны в виде мелкодисперсной пыли. После 10 мин механической активации практически весь продукт СВС уносится из контейнера. Горение таких смесей остается стабильным, однако значения  $U_b$  в параллельных опытах воспроизводятся плохо. Наблюдается существенный разброс между крайними значениями.

Во всех продуктах горения смеси, предварительно активированной 4 ÷ 10 мин, не обнаружено следов плавления. Продукты практически неотличимы от исходных образцов. Единственное отличие — некоторые крупные композиты становятся менее плотными.

На рис. 10 приведены рентгенограммы продуктов горения образцов без активации, после 4 и 10 мин активации. Судя по интенсив-

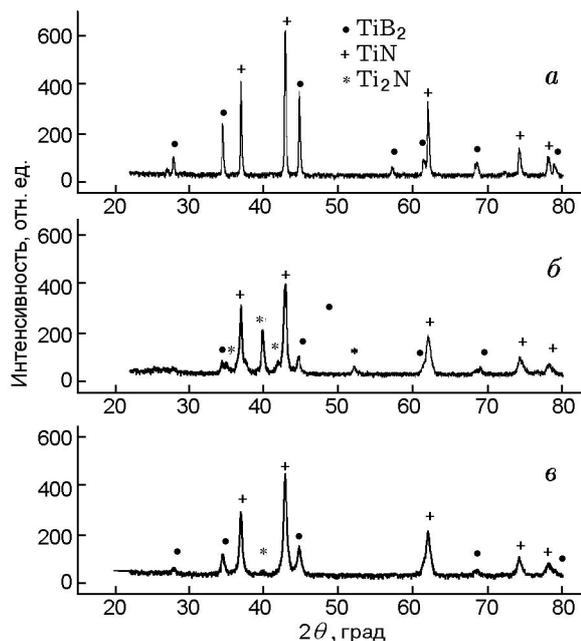


Рис. 10. Рентгенограммы продуктов горения состава 3Ti + 2BN без активации (а) и после активации в течение 4 (б) и 10 мин (в)

ности линий на этих рентгенограммах, независимо от продолжительности активации основными фазами в продуктах СВС являются  $TiN$  и  $TiB_2$ . Активация в течение 4 мин приводит к снижению интенсивности линий  $TiB_2$  и появлению линии  $Ti_2N$  (рис. 10, б). При увеличении времени предварительной механоактивации наблюдается постепенное снижение интенсивности линий этого полунитрида. Однако очень слабая линия самого интенсивного отражения  $Ti_2N$  присутствует и на рентгенограммах продуктов горения образцов, активированных в течение 10 мин (рис. 10, в).

Линии всех продуктов на рентгенограммах активированных образцов значительно уширены по сравнению с линиями  $TiN$  и  $TiB_2$  на рис. 10, а. Это уширение может быть связано только с высокой дисперсностью продуктов СВС, так как все внутренние напряжения и дефекты должны отжигаться при температурах, развивающихся в волне горения этих составов. Результаты исследования продуктов горения на просвечивающем электронном микроскопе подтверждают это заключение. В качестве примера на рис. 11 приведена микрофотография продуктов СВС, образующихся после 10 мин активации исходной смеси реагентов.

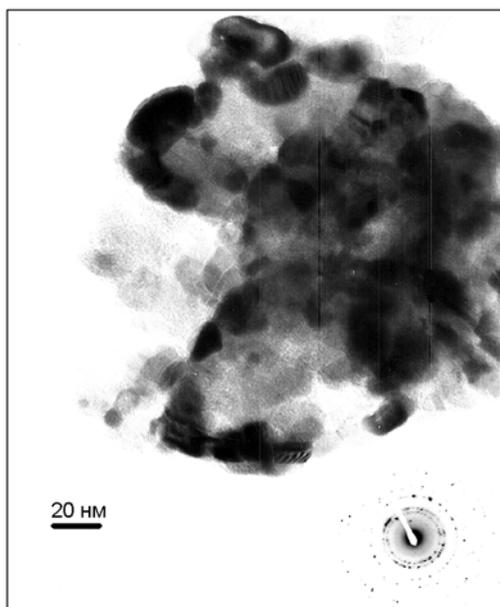


Рис. 11. Микроструктура продуктов горения, образующихся после предварительной активации исходной смеси реагентов в течение 10 мин

тов. Видно, что продукты горения состоят из отдельных зерен размером  $10 \div 30$  нм, окруженных более мелкой фракцией частиц размером в несколько нанометров. С помощью метода темнопольного изображения установлено, что более крупные кристаллы состоят из  $TiB_2$ , а мелкая фракция — из нитрида титана.

Отсюда можно сделать вывод, что при временах активации реакционных смесей  $4 \div 10$  мин реализуется истинно твердофазный режим горения [20], а образующиеся продукты имеют нанометровые размеры зерна.

Таким образом, полученные результаты показывают, что две отдельные области на зависимостях скорости и температуры горения от времени предварительной активации исследуемого состава на рис. 1 соответствуют разным механизмам горения. В первой области реализуется горение с участием жидкой фазы, а вторая связана с твердофазным режимом СВС. Разделены эти две области участком, где, несмотря на значительное диспергирование реагентов при этих временах механической активации, в образцах не удается инициировать горение. Причину этого явления трудно понять с позиций существующих представлений о механизме взаимодействия порошковых реагентов в волне СВС. Хорошо известно, что в традиционных порошковых СВС-составах повышение дисперсности реагентов приводит к увеличению скорости горения [20].

Полученные результаты свидетельствуют, что наличие необычного разрыва на рис. 1 обусловлено только особенностями морфологии активированных образцов. А именно тем, что при временах активации, превышающих 1 мин, в образцах происходит резкое разрушение плотных механокомпозиатов, образующихся при меньших временах активации. Разрушение обусловлено очень значительным измельчением частиц  $BN$ , о чем свидетельствуют переход основной части этого реагента в рентгеноаморфное состояние и данные электронно-микроскопических исследований на просвечивающем микроскопе. По-видимому, этот переход приводит к существенному изменению механических свойств активируемой смеси. А это, в свою очередь, и является причиной разрушения крупных механокомпозиатов, образующихся при меньших временах механической активации. Отсюда можно сделать вывод, что, несмотря на продолжающееся в интервале активации  $1 \div 4$  мин увеличение дисперсности

частиц реагентов, только отсутствие достаточного количества плотных композитов в образце приводит к невозможности инициирования горения.

Здесь следует отметить, что впервые определяющая роль образования композитов на процессы СВС в активированных смесях отмечена в работе [14] для образцов системы Fe—Si. Несмотря на то, что теплота образования FeSi<sub>2</sub> даже несколько выше, чем у FeSi (19.4 и 17.6 ккал/моль соответственно [21]), горение в активированном составе Fe + Si удается инициировать, а в составе Fe + 2Si — нет. Отличаются эти образцы только тем, что при большем содержании малопластичного кремния механокомпозиты не образуются.

Все эти данные приводят к заключению, что осуществление СВС в активированных смесях исследуемой системы также возможно только при наличии в образцах достаточного количества плотных механокомпозитов. Дисперсность частиц реагентов сама по себе имеет второстепенное значение.

Хорошо известно, что в образующихся механокомпозитах происходит не только значительное диспергирование реагентов, но и многократно увеличивается площадь их контакта, а также создается высокая концентрация неравновесных дефектов [10–15]. Все это и приводит к увеличению реакционной способности.

Механизм взаимодействия реагентов в волне горения активированных составов пока недостаточно ясен. Полученные значения максимальных температур горения в образцах, активированных в течение 4 ÷ 10 мин, и результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют, что исходные реагенты и продукты реакции в волне СВС находятся в твердом состоянии. С другой стороны, наблюдающийся выброс продуктов во время горения указывает на частичное газовыделение. Этой газовой фазой в данной системе может быть только азот. Прежде всего, об этом свидетельствует частичное образование продукта неполного азотирования титана (Ti<sub>2</sub>N) после СВС в активированных составах. Контрольные эксперименты по сжиганию этих же образцов в среде азота показали, что Ti<sub>2</sub>N в этом случае не образуется. Продукты состоят только из TiN и TiB<sub>2</sub>. Эти данные подтверждают, что выделяющаяся при горении активированных образцов газовая фаза состоит из азота.

Таким образом, полученные результаты

показывают, что в волне горения активированных образцов исследуемой системы имеет место твердофазное взаимодействие между наноразмерными частицами исходных реагентов с частичным выделением азота. Все это позволяет сделать вывод, что исследуемая система представляет собой новую разновидность твердофазной СВС-реакции с частичной газификацией одного из реагентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Самсонов Г. В.** Нитриды. — Киев: Наук. думка, 1969.
2. **Munir Z. A.** Synthesis and densification of nanomaterials by mechanical and field activation // *J. Materials Synthesis and Processing*. — 2000. — V. 8, N 3/4. — P. 189–196.
3. **Gotman I., Travitzky N. A., Gutmanas E. Y.** Dens in situ TiB<sub>2</sub>/TiN and TiB<sub>2</sub>/TiC ceramic matrix composites: reactive synthesis and properties // *Mater. Sci. Eng. A*. — 1998. — V. 244, iss. 1. — P. 127–137.
4. **Shapiro M., Gotman I., Dudko V.** Modeling of thermal explosion in constrained dies for B<sub>4</sub>C—Ti and BN—Ti powder blends // *Europ. Ceram. Soc.* — 1999. — V. 19. — P. 2233–2239.
5. **Jae-Hyeok Shim, Jung-Soo Byun, Young Whan Cho.** Mechanochemical synthesis of nanocrystalline TiN/TiB<sub>2</sub> composite powder // *Scripta Materialia*. — 2002. — V. 47. — P. 493–497.
6. **Jae-Hyeok Shim, Jung-Soo Byun, Young Whan Cho.** Influence of stearic acid on mechanochemical reaction between Ti and BN powders // *Alloys and Compounds*. — 2004. — V. 365. — P. 149–156.
7. **Suryanarayana C.** Mechanical alloying and milling // *Progress in Mater. Sci.* — 2000. — V. 46. — P. 1–184.
8. **Tomoshige R., Murayma A., Matsushita T.** Production of TiB<sub>2</sub>—TiN composites by combustion synthesis and their properties // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1997. — V. 80, N 3. — P. 761–764.
9. **Григорян А. Э., Рогачев А. С.** Горение титана с неметаллическими нитридами // *Физика горения и взрыва*. — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 51–56.
10. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Боханов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // *Физика горения и взрыва*. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.

11. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.
12. Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2000. — № 6. — С. 61–67.
13. Корчагин М. А., Дудина Д. В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокompозитов // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 58–71.
14. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. — 2000. — Т. 372, № 1. — С. 40–42.
15. Корчагин М. А., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
16. А. с. № 975068 (СССР). Планетарная мельница / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. // Бюл. изобрет. — 1982. — № 43.
17. Schick H. L. Thermodynamics of certain refractory compounds. — New York; London: Academic Press, 1966.
18. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф. Термодинамические свойства нитридов. — Киев: Наук. думка, 1980.
19. Бацанов С. С., Лазарева Е. В. Структурные особенности ударно-сжатого VN по данным ИК-спектроскопии // Журн. структур. химии. — 1978. — № 4. — С. 753–755.
20. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000.
21. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Изд-во БИНОМ, 1999.

*Поступила в редакцию 13/IV 2009 г.*

---