

УДК 541.124

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЯХ КАРБИДА БОРА С ТИТАНОМ

М. А. Корчагин^{1,2}, А. И. Гаврилов¹, В. Е. Зарко^{2,3}, А. Б. Кискин³,
Ю. В. Иордан⁴, В. И. Трушляков⁴

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru

²Томский государственный университет, 634050 Томск

³Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск

⁴Омский государственный технический университет, 644050 Омск

С использованием предварительной механической активации порошковых смесей системы B_4C-Ti в планетарной шаровой мельнице реализован самораспространяющийся высокотемпературный синтез как в режиме послойного горения, так и в режиме динамического теплового взрыва. Определены режимы предварительной механоактивации реакционных смесей, обеспечивающие снижение температуры инициирования реакции до 600 ± 20 °С. Продукты реакции состоят из смесей TiC с TiB_2 с субмикронным размером зерна. Приведены результаты рентгенографического и электронно-микроскопического исследования активированных образцов и продуктов реакции.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая активация, взаимодействие карбида бора с титаном.

DOI 10.15372/FGV20170607

ВВЕДЕНИЕ

Карбид титана (TiC) и диборид титана (TiB_2) обладают низкой плотностью, высокой температурой плавления, хорошей термической и химической стабильностью, высокой твердостью и стойкостью к истиранию. Кроме того, TiB_2 является хорошим проводником электрического тока. Благодаря этим свойствам, смеси $TiC-TiB_2$ представляются перспективными материалами для получения безвольфрамовых твердых сплавов. Смеси порошков TiB_2 и TiC используются в качестве абразивных материалов и в составе полировочных паст. Сочетание высокой температуры плавления и высокой твердости диборида и карбида титана, а также хорошая тепло- и электропроводность TiB_2 позволяют использовать эти соединения в качестве упрочняющих фаз при создании композиционных материалов с металлическими или интерметаллическими матрицами с высокой стойкостью к электроискровой эрозии [1, 2].

В [3, 4] продукты с различным соотношением TiC/TiB_2 получены методом распространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при использовании Ti , C и B в качестве исходных реагентов смесей. Установлено, что максимальная температура горения 2500 °С остается неизменной для большинства исходных составов [4]. Однако получение смесей $TiC-TiB_2$ из элементарных порошков очень затратно из-за высокой стоимости порошка аморфного бора. Более дешевым является использование смесей карбида бора с титаном. Стоимость B_4C по крайней мере в пять раз ниже, чем порошка аморфного бора (99.3 % В).

Исходя из высокого значения энтальпии реакции $B_4C + 3Ti = 2TiB_2 + TiC$ ($\Delta H_{298} = -686.7$ кДж/моль) [2], можно полагать, что титан должен реагировать с карбидом бора в режиме СВС. Адиабатическая температура T_{ad} этой реакции, рассчитанная при указанном значении ΔH_{298} и значениях $H_T - H_{298}$ из [5] для диборида и карбида титана, равна температуре плавления TiB_2 ($T_{ad} = 3193$ К).

Однако, несмотря на высокую адиабатическую температуру, инициировать горение это-

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10091).

© Корчагин М. А., Гаврилов А. И., Зарко В. Е., Кискин А. Б., Иордан Ю. В., Трушляков В. И., 2017.

го состава удается только при использовании мелкодисперсного B_4C [6, 2] или при предварительном нагреве исходной смеси. Например, в [6] для смесей состава $3Ti + B_4C$ использовался карбид бора с размером частиц ≤ 3.5 мкм и титан с размером частиц ≤ 28 мкм. Но и в этом случае инициировать СВС удалось только длительным нагревом (50 с) поверхности прессованного образца электрической дугой между графитовым и вольфрамовым электродами.

В работах [7–11] СВС в образцах системы B_4C-Ti был реализован только при совмещении высокоскоростного нагрева и горячего прессования при давлении $50 \div 150$ МПа. Установлено, что обычное горячее прессование этих образцов при скорости нагрева 10 град/мин приводит к образованию диффузионного барьера, который препятствует реализации СВС даже после достижения температуры инициирования горения. Отсюда следует, что, несмотря на высокую адиабатическую температуру горения, реализовать традиционный процесс СВС в порошковых составах системы B_4C-Ti без предварительного высокоскоростного нагрева образцов не удастся.

Объясняется это тем, что составы традиционного СВС имеют специфическую зависимость скорости реакции от температуры. При использовании типичных порошковых смесей с частицами реагентов размером в десятки и сотни микрометров, вплоть до температуры плавления одного из реагентов или образования эвтектического расплава в них, наблюдаются только очень медленные твердофазные реакции. Но при образовании расплава происходит резкий скачок скорости реагирования (на 3–4 порядка). И только в этом случае удастся реализовать самораспространяющийся режим реакции при послойном распространении волны синтеза или в процессе теплового взрыва [12]. Подтверждением этого положения могут служить данные, полученные для образцов исследуемой системы.

В частности, для реализации СВС в образцах системы B_4C-Ti довольно часто используют смеси трех реагентов $B_4C-Ti-C$ с повышенным содержанием титана [13–17]. Но и в этом случае СВС совмещается с различными методами горячего прессования, лазерного нагрева или электроискрового спекания. Установлено, что первой фазой, образующейся в этих трехкомпонентных составах, является TiC [13]. Адиабатическая температура горения

при образовании карбида титана равна 3210 К [12]. Высокотемпературное взаимодействие титана с углеродом приводит к плавлению части избыточного титана или образованию эвтектических расплавов, т. е. служит «химической печкой» для последующего вовлечения в реакцию и карбида бора с титаном, но уже с участием жидкой фазы.

Кроме того, реализовать СВС в образцах исследуемой системы удается путем введения в исходную шихту B_4C-Ti даже небольших количеств Cu [2, 18, 19], Ni [16, 20] или Al [6, 21]. Именно образование расплава этих металлов или легкоплавких эвтектик титана с этими металлами приводит к возможности экзотермического взаимодействия карбида бора с титаном в режиме СВС.

В ряде работ используется предварительная механоактивация (МА) исходных реакционных смесей [2, 7, 13]. Однако активацию проводят в мельницах и атриторах с невысокой энергонапряженностью. Так, в [13] для получения композитов TiC/TiB_2 использовали предварительную МА состава $4Ti + B_4C + C$ в мельнице SPEX 8000 в течение 24 ч и последующее электроискровое спекание. Установлено, что в образцах без МА в начале спекания происходит образование TiC в режиме СВС, но скорость последующего взаимодействия титана с B_4C очень низкая. В активированных образцах взаимодействие при спекании полностью протекает в режиме горения.

С другой стороны, полученные к настоящему времени данные свидетельствуют, что реализовать СВС удастся даже в низкокалорийных составах, если в течение всего нескольких минут провести предварительную МА исходных порошковых смесей реагентов в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице АГО-2. Во всех исследованных системах обнаружено, что предварительная активация приводит к существенному снижению температуры инициирования (на сотни градусов) последующей экзотермической реакции [22, 12]. Установлено, что основная причина этого эффекта заключается в образовании в результате активации механокомпозитов, в которых (1) происходит диспергирование реагентов до нанометровых размеров, (2) многократно увеличивается площадь их контакта, (3) создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений.

Кроме того, очевидно, что уже на самых

ранних этапах МА исходных реакционных смесей идет разрушение оксидных слоев и адсорбированных пленок на частицах порошков, которые являются серьезным диффузионным барьером для взаимодействия реагентов. Это особенно существенно для составов, содержащих алюминий. Благодаря этому в ряде экзотермических составов даже удалось реализовать твердофазные режимы СВС или теплового взрыва [22, 23].

Целью данной работы является исследование влияния предварительной механической активации порошковых смесей карбида бора с титаном в планетарной шаровой мельнице АГО-2 на возможность реализации самораспространяющегося взаимодействия реагентов в режиме динамического теплового взрыва (ТВ) и послыонного распространения волны синтеза (СВС), а также на фазовый состав образующихся продуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления исходных реакционных смесей $B_4C + xTi$ ($x = 3 \div 5$) использовались карбид бора (ГОСТ 5744-62) и губчатый титан (марки ТПП-8, 99.38 % Ti). Механическую активацию исходных смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [24]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см³. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров $400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ (40 g). Для предотвращения окисления реагентов во время МА барабаны с образцами заполняли аргоном. После МА образцы выгружали из барабанов в боксе с аргоном.

Время активации изменялось в диапазоне $t_{МА} = 1 \div 10$ мин. При продолжительности МА выше 10 мин активированные образцы, как правило, загораются при выгрузке на воздух из бокса с инертной средой, даже в случае охлаждения барабанов мельницы до комнатной температуры. То есть эти образцы становятся пиррофорными.

Основным конструкционным элементом экспериментальной установки для проведения реакции в режиме динамического ТВ является специализированный реактор, созданный на базе индукционной тигельной электропечи ИЛТ-0,0005/1,0-22-И1 (ЗАО НПП «ЭПОС», НГТУ). В этой печи медный трубчатый во-

доохлаждаемый индуктор нагревает графитовый тигель, в который вставлен алундовый тигель с уплотненным образцом. Относительная плотность образцов $\approx 0.35 \div 0.4$. Мощность печи 1 кВт. Частота тока индуктора 22 кГц. Скорость нагрева образцов $28 \div 30$ град/мин. Для контроля скорости нагрева образцов и записи термограмм использовались вольфрам-рениевые термопары (ВР5/ВР20) диаметром 100 мкм. Сигнал с термопары поступал на аналого-цифровой преобразователь ЛА-2USB-14 и далее на компьютер. Схема экспериментальной установки приведена в [23].

Сжигание образцов в аргоне проводили в проточном СВС-реакторе объемом 6 л. Перед иницированием горения реактор с образцом продувался аргоном. Во время горения и до полного остывания продуктов аргон постоянно подавался в реактор со скоростью 9.5 л/мин. Иницирование СВС при проведении экспериментов в аргоне осуществлялось нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Запальные составы не использовались.

Для определения скорости и максимальной температуры горения изготавливали прессованные образцы прямоугольной формы поперечных размеров 15×45 мм и высотой $8 \div 10$ мм. При прессовании использовался пластификатор из 3%-го раствора поливинилового спирта в дистиллированной воде.

В открытую прямоугольную пресс-форму укладывали приблизительно половину массы образца, увлажненного раствором пластификатора, и прессовали при давлении 70 кг/см^2 . После этого на поверхность образца укладывали термопару П-образной формы и сверху засыпали оставшуюся часть увлажненного порошка. Концы термопары закрепляли на боковой поверхности пресс-формы. Подготовленную заготовку прессовали при давлении 100 кг/см^2 . После прессования образцы сушили на воздухе при температуре $40 \div 45$ °С в течение 12 ч. Относительная плотность образцов $0.5 \div 0.55$.

Исследование процессов зажигания и горения образцов проводили на воздухе. Для иницирования СВС использовалась установка лучистого нагрева, созданная на базе CO₂-лазера непрерывного действия с длиной волны излучения 10.6 мкм и мощностью 130 Вт. Скорость горения определялась по кадрам видеорегистрации с использованием реперного масштаба, помещенного в поле зрения камеры. Скорость видеосъемки $600 \div 1200$ кадр/с.

Реакционные смеси после МА и продукты теплового взрыва и СВС исследовались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии. Рентгенограммы снимались на дифрактометрах ДРОН-4,0 и D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения. Электронно-микроскопическое изучение проведено на сканирующих микроскопах ТМ-1000 и S-3400 N (Hitachi).

Области когерентного рассеяния в МА-образцах определяли по рентгенограммам, снятым на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием однокоординатного детектора Lynx-Eye с никелевым фильтром. Диапазон съемки $2\theta = 10 \div 90^{\circ}$ с шагом 0.02° и временем накопления 35.4 с. Уточнение параметров элементарной ячейки, оценка среднего размера кристаллитов и микронапряжений осуществлялись с использованием программы для профильного и структурного анализа Topas 4.2. При описании профиля линии инструментальный вклад рассчитывался методом фундаментальных параметров. Уширение рефлексов за счет размера кристаллитов и микронапряжений моделировалось соответственно функциями Лоренца и Гаусса с применением метода Double-Voigt, реализованного в программе Topas 4.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предварительных экспериментах было установлено, что при горении прессованных образцов состава $\text{B}_4\text{C} + 3\text{Ti}$ (3 мин МА) получается значительно больший по сравнению с исходным образцом объем продуктов, что в некоторых случаях приводит даже к разрушению термопар. Для уменьшения этого эффекта увеличивали содержание титана в смеси. Установлено, что продукты горения состава $\text{B}_4\text{C} + 4\text{Ti}$, активированного также 3 мин, практически полностью сохраняют размеры и форму исходного образца. При увеличении содержания титана до 5Ti наблюдается даже усадка центральной части продуктов. Поэтому основная часть экспериментов проведена с образцами состава $\text{B}_4\text{C} + 4\text{Ti}$.

Хорошо известно, что при механической обработке в планетарных мельницах существенно изменяются морфология и микроструктура исходных реагентов [25–27]. В смесях хрупких веществ в основном происходит измельчение, а в смесях пластичных металлов

или в смесях металлов с аморфными углеродом или бором образуются механокомпозиты. Последние, как правило, довольно крупные, размерами от десятков до сотен микрометров, а в некоторых составах и больше, вплоть до миллиметровых размеров. Но размер зерна исходных компонентов в этих композитах уменьшается до нанометровых значений. Например, в образцах состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ уже после активации в течение 1.5 мин образуются плотные механокомпозиты размерами $10 \div 300$ мкм. При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе установлено, что исходные реагенты в этих композитах измельчены до нанометровых размеров [28–31].

На рис. 1 приведены фотографии частиц исходного B_4C и титана, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

В результате исследования морфологии МА-образцов установлено, что уже при времени механоактивации $t_{\text{МА}} = 1$ мин начинает-

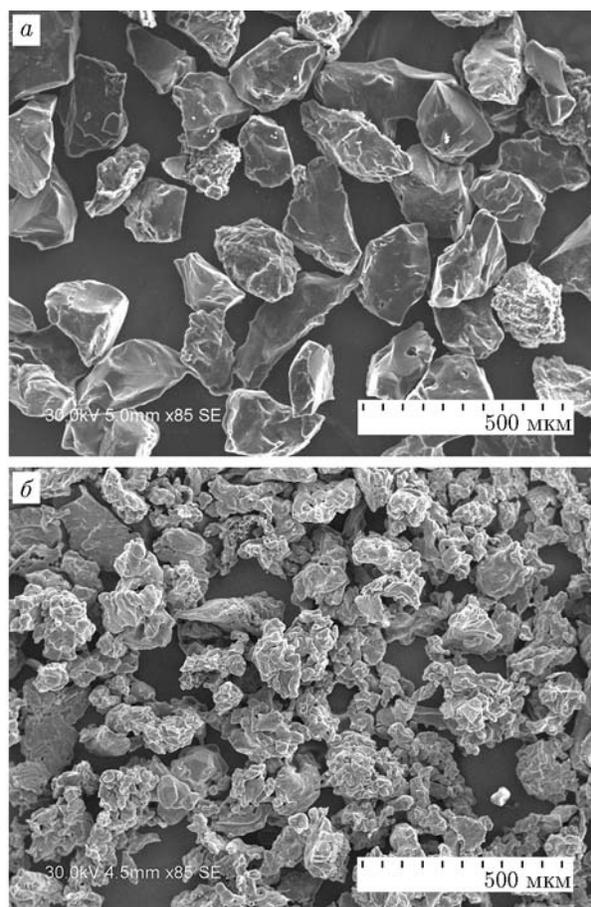


Рис. 1. Микрофотографии исходных порошков карбида бора (а) и титана (б)

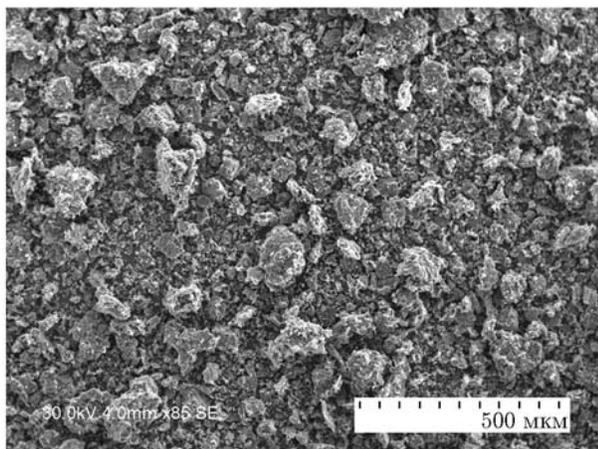


Рис. 2. Микрофотография шихты после 3-минутной МА

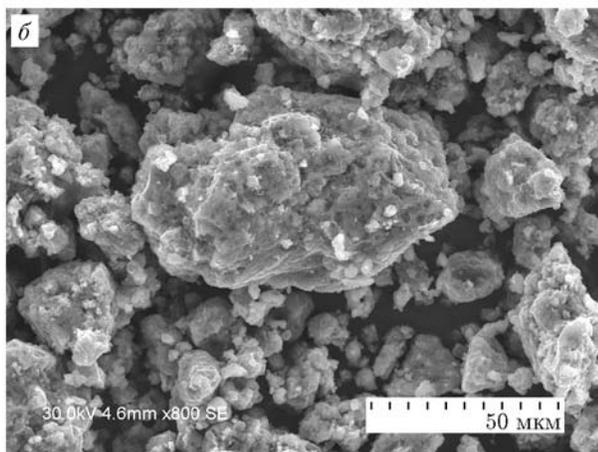
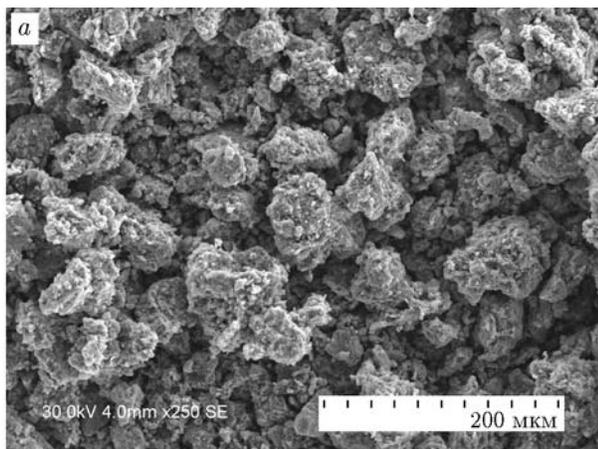


Рис. 3. Микрофотографии механокомпозигов, образующихся после МА в течение 5 (а) и 9 мин (б)

ся измельчение частиц как карбида бора, так и титана. При увеличении продолжительности МА, наряду с измельчением, начинается

образование неплотных агломератов из этих мелких частиц. На рис. 2 приведена фотография продуктов, образующихся в результате 3-минутной МА. Основная фракция образца состоит из мелких ($5 \div 10$ мкм) частиц неправильной формы. В дальнейшем количество и размеры агломератов увеличиваются. Количество мелкой фракции уменьшается. На рис. 3 приведены фотографии продуктов активации исходного исследуемого состава, образующихся после 5 и 9 мин МА. Видно, что при увеличении $t_{МА}$ образуются всё более массивные механокомпозигов. Однако даже после 10-минутной МА в образце остается довольно много мелких агломератов.

Для иллюстрации скорости диспергирования титана на рис. 4 представлена зависимость размера области когерентного рассеяния (ОКР) титана от времени МА для образцов состава $B_4C + 4Ti$. Видно, что наибольшее снижение размера ОКР наблюдается уже на самых ранних стадиях активации (при $t_{МА} = 1 \div 3$ мин). При увеличении времени активации до 9 мин ОКР титана уменьшается до ≈ 15 нм.

Установлено, что уже на начальной стадии МА значительно уменьшаются интенсивность и уширение линий карбида бора. На рис. 5, а приведена рентгенограмма образца состава $B_4C + 4Ti$, активированного в течение 1 мин. При дальнейшем увеличении времени МА интенсивность линии B_4C снижается. Большинство этих линий сливаются с фоном рентгенограммы. Поэтому определить зависимость размеров ОКР B_4C от времени актива-

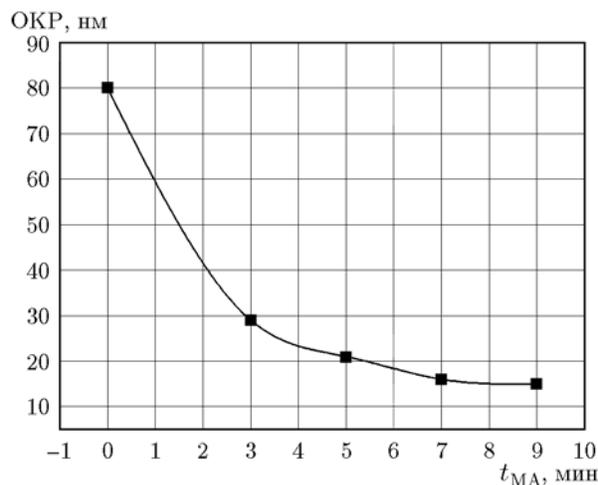


Рис. 4. Зависимость значений ОКР титана от времени МА состава $B_4C + 4Ti$

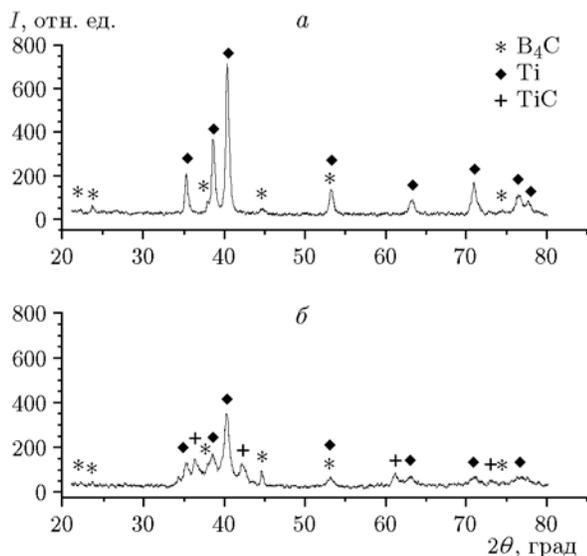


Рис. 5. Рентгенограммы образцов состава $B_4C + 4Ti$ после механоактивации в течение 1 (а) и 5 мин (б)

ции не представляется возможным.

Кроме того, при увеличении продолжительности МА начинается частичное образование первичных продуктов взаимодействия B_4C с титаном уже в барабанах мельницы. На рис. 5,б на рентгенограмме образца, прошедшего 5-минутную МА, кроме линий титана и очень слабых и широких пиков карбида бора, уже присутствуют линии TiC . При $t_{МА} = 7 \div 8$ мин на рентгенограммах появляются такие же широкие линии TiB_2 . Тем не менее даже при $t_{МА} = 9 \div 10$ мин в образцах удается инициировать самораспространяющуюся реакцию как в режиме СВС в прессованных образцах, так и в режиме ТВ в уплотненных порошковых образцах.

Установлено, что в активированных образцах исследуемого состава удается реализовать ТВ начиная с $t_{МА} = 1$ мин. Но при небольшом времени МА (1 и 2 мин) образцы реагируют очень бурно (взрыв), с выбросом продуктов из тигля и разрушением термопар. Поэтому получить термограммы ТВ при таких временах МА не удалось. При $t_{МА} = 3 \div 10$ мин скорость реагирования снижается и благодаря этому удается получить воспроизводимые термограммы ТВ.

На рис. 6 приведена типичная термограмма ТВ в образце состава $B_4C + 4Ti$, активированного в течение 4 мин. В результате обработки термограмм получены зави-

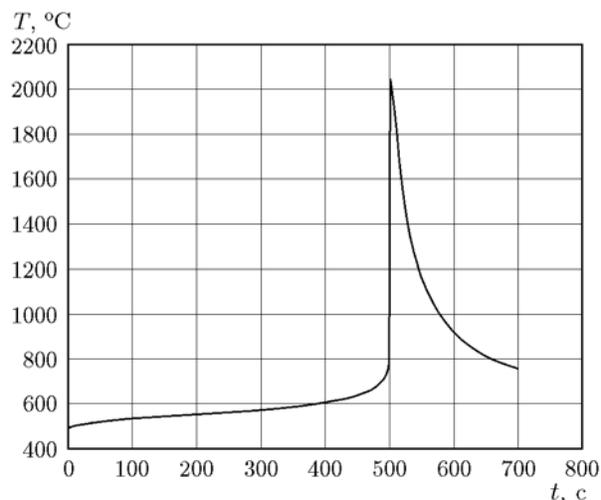


Рис. 6. Термограмма теплового взрыва образца $B_4C + 4Ti$ после 4-минутной предварительной МА

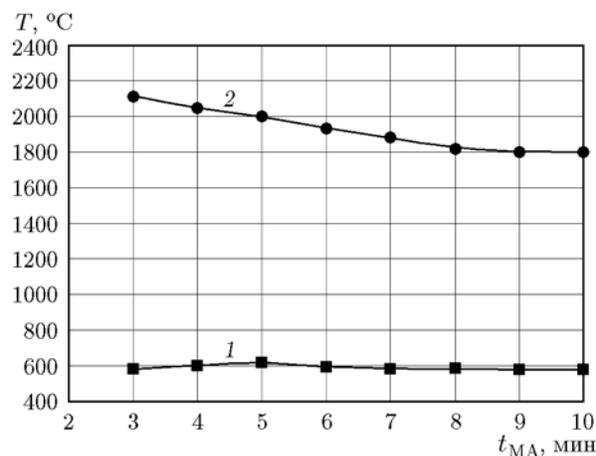


Рис. 7. Зависимость температуры инициирования (1) и максимальной температуры (2) теплового взрыва от времени МА состава $B_4C + 4Ti$

симости температуры начала тепловыделения в образце и максимальных температур реакции от времени предварительной МА исходных реакционных смесей. Результаты приведены на рис. 7. Каждая экспериментальная точка определена как среднее арифметическое трех-четырёх измерений. Ошибка измерения температуры ± 20 °C.

Из данных на рис. 7 следует, что температура начала тепловыделения практически не зависит от времени МА исходной порошковой смеси и равняется 600 ± 20 °C. Максимальная температура ТВ снижается от 2100 ± 20 °C до

1800 ± 20 °С при увеличении продолжительности МА от 3 до 10 мин. В данной системе снижение температуры реакции, по-видимому, обусловлено частичным образованием продуктов уже во время МА.

Необычным здесь является слабая зависимость температуры инициирования реакции от времени предварительной МА реакционной смеси. Известно, что в активированных смесях других экзотермических составов, например с более пластичными компонентами, значения этих параметров ТВ гораздо существеннее зависят от продолжительности МА [28, 29].

Необходимо отметить, что такая же слабая зависимость температуры инициирования ТВ от продолжительности МА обнаружена в образцах систем W—C и SiO₂—Al [23, 32], т. е. в составах, где один из компонентов является высокопрочным труднодеформируемым материалом. Возможно, что этот эффект является общей особенностью подобных составов. Но этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Результаты экспериментов в режиме СВС показывают существенную зависимость характеристик зажигания и скорости горения от времени предварительной МА. Так, время зажигания прессованных образцов при фиксированном потоке излучения $20 \div 40$ кал/(см²·с) уменьшается от 0.17 с для образцов, активированных 3 мин, до 0.04 с для образцов, активированных 9 мин. Скорость горения при этом увеличивается от 1.1 до 2.25 см/с.

Термограммы горения носят нерегулярный характер и не позволяют сделать надежные заключения о характере реакции. Предварительно можно говорить о двухстадийном тепловыделении с температурой на первой стадии $1000 \div 1500$ °С и последующим ростом температуры до $2000 \div 2500$ °С. Нерегулярный характер термограмм горения, по-видимому, обусловлен взаимодействием термпар с продуктами реакции.

По данным РФА продукты СВС и ТВ активированных образцов системы V₄C + 4Ti состоят в основном из TiC и TiB₂. На рис. 8 приведена типичная рентгенограмма продуктов, образующихся в результате горения данного состава, активированного 5 мин. Изменение времени МА образцов системы V₄C + 4Ti практически не сказывается на фазовом составе продуктов. Немного изменяется только соотношение интенсивностей линий TiC и TiB₂.

При изменении содержания в смеси с тита-

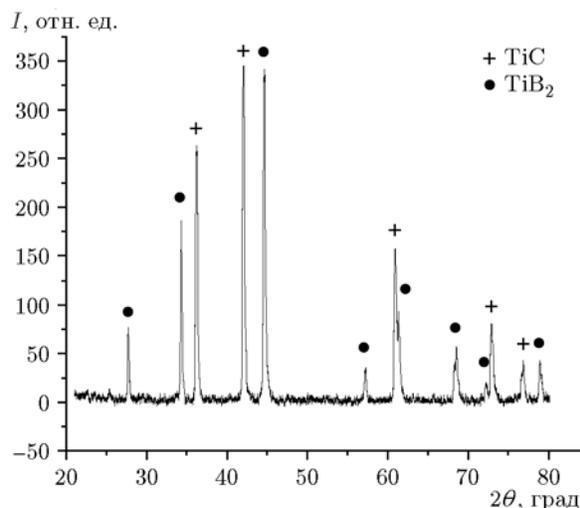


Рис. 8. Рентгенограмма продуктов, образующихся в результате теплового взрыва состава V₄C + 4Ti ($t_{\text{МА}} = 5$ мин)

ном фазовый состав продуктов качественно сохраняется, но изменяется соотношение интенсивностей линий карбида и диборида титана. Так, при содержании титана в смеси 3Ti основной фазой в продуктах становится TiB₂, интенсивность линий TiC снижается. При увеличении содержания титана до 5Ti, наоборот, основной фазой становится TiC. Но в случае $t_{\text{МА}} = 9$ и 10 мин на рентгенограммах продуктов ТВ, кроме линий TiC и TiB₂, присутствуют и слабые линии Ti₃V₄.

На рис. 9 приведена фотография поперечного скола продуктов ТВ состава V₄C + 4Ti, активированного в течение 7 мин. Видно, что

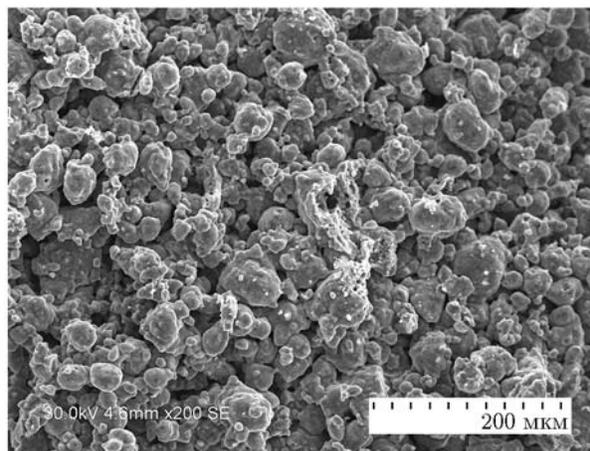


Рис. 9. Микрофотография продуктов теплового взрыва ($t_{\text{МА}} = 5$ мин)

эти продукты состоят из высокопористого спека оплавленных частиц округлой формы размерами от ≈ 70 до 7 мкм. Размер зерна в расплаве от ≈ 2.5 до 0.5 мкм. При других временах МА исходной шихты ($t_{\text{МА}} = 3 \div 10$ мин) общий характер микроструктуры продуктов ТВ сохраняется. Изменяются только размер и степень оплавления частиц. После 9 мин МА размер зерна на поверхности оплавленных частиц снижается до $1.8 \div 0.2$ мкм.

В продуктах СВС этих же образцов наблюдается практически аналогичная микроструктура, но эти продукты гораздо лучше проплавлены.

Образование расплава в продуктах ТВ, состоящих только из TiC и TiB₂, при максимальных температурах $2100 \div 1800$ °C является очень странным. Температуры плавления TiC и TiB₂ равны 2940 °C (3213 K) и 2920 °C (3193 K) [5] соответственно. Поэтому появление расплава в продуктах СВС и ТВ можно, по-видимому, объяснить плавлением эвтектик. Известно, что в системах TiB₂—TiC_x и В₄С_{0.89}—TiB₂ эвтектики существуют [33, 34]. По данным [33] в системе TiB₂—TiC_x при изменении значения x от 0.95 до 0.68 температура образования эвтектики понижается от 2520 до 2350 °C. В работе [34] приведены несколько другие температуры образования эвтектики в данной системе, а именно: при изменении значения x от 0.6 до 0.8 температура плавления эвтектики повышается от 2637 до 2688 °C, но при $x = 1$ она снижается до 2663 °C.

Согласно приведенным выше данным РФА, уже в барабанах мельницы при МА происходило частичное образование карбида и диборида титана. Следовательно, стехиометрия карбида бора нарушается. По данным [34] температура образования эвтектики в системе В₄С_{0.89}—TiB₂ равна 2272 °C.

Кроме того, установлено, что в результате МА исходных смесей размеры ОКР титана уменьшаются до нанометровых значений даже при небольшом времени активации (см. рис. 4). Одновременно ширина линий В₄С на рентгенограммах увеличивается и значительно снижается их интенсивность. Это также может свидетельствовать о существенном диспергировании карбида бора.

Согласно данным [35] этот эффект может снижать температуру образования эвтектик на сотни градусов. Таким образом, приведенные данные позволяют высказать предположение,

что образование расплава в продуктах СВС и ТВ, состоящих только из TiC и TiB₂, обусловлено именно образованием неравновесной эвтектики.

ВЫВОДЫ

С использованием предварительной механической активации образцов системы В₄С—Ti в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице реализован самораспространяющийся высокотемпературный синтез как в режиме послыого горения, так и в режиме теплового взрыва.

Продукты реакции состоят из смеси диборида и карбида титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Корчагин М. А., Дудина Д. В.** Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокомпозитов // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 58–71.
2. **Leong C. C., Lu L., Fuh J. Y. H., Wong Y. S.** In-situ formation of copper matrix composites by laser sintering // Mater. Sci. Eng. A. — 2002. — V. 338. — P. 81–88.
3. **McCauley J. W., Corbin A. N. D., Rese-tar T., Wong P.** Simultaneous preparation and self-sintering of materials in the system Ti—B—C // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1982. — V. 3, N 9–10. — P. 538.
4. **Щербаков В. А., Питюлин А. Н.** Особенности горения системы Ti—C—B // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 5. — С. 108–111.
5. **Schick H. L.** Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. — New York; London: Acad. Press, 1966. — V. II.
6. **Zou B., Shen P., Jiang Q.** Reaction synthesis of TiC—TiB₂/Al composites from an Al—Ti—B₄C system // J. Mater. Sci. — 2007. — V. 42. — P. 9927–9933.
7. **Gutmanas E. Y., Gotman I.** Reactive synthesis of ceramic matrix composites under pressure // Ceram. Intern. — 2000. — V. 26. — P. 699–707.
8. **Gotman I., Travitzky N. A., Gutmanas E. Y.** Dens in situ TiB₂/TiC ceramic matrix composites: reactive synthesis and properties // Mater. Sci. Eng. A. — 1998. — V. 244, N 1. — P. 127–137.
9. **Shapiro M., Gotman I., Dubko V.** Modeling of thermal explosion in constrained dies for В₄С—Ti and BN—Ti powder blends // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — V. 19. — P. 2233–2239.
10. **Gutmanas E. Y., Gotman I.** Reactive synthesis of ceramic matrix composites under pressure // Ceram. Intern. — 2000. — V. 26, N 7. — P. 699–707.

11. **Mogilevsky P., Gutmanas E. Y., Gotman I., Telle R.** Reactive formation of coatings at boron carbide interface with Ti and Cr powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1995. — V. 15, N 6. — P. 527–535.
12. **Рогачев А. С., Мукасян А. С.** Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2012.
13. **Locci A. M., Orru R., Cao G., Munir Z. A.** Effect of ball milling on simetaneous spark plasma synthesis and densification of TiC—TiB₂ composites // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2006. — V. 434. — P. 23–29.
14. **Zhang X., Zhu Ch., Qu W., He X., Kvanin V. L.** Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiC/TiB₂ ceramic-matrix composites // *Compos. Sci. Technol.* — 2002. — V. 62, N 15. — P. 2037–2041.
15. **Bhaumik S. K., Divakar C., Singh A. K., Upadhyaya G. S.** Synthesis and sintering of TiB₂ and TiB₂—TiC composite under high pressure // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2000. — V. 279, N 1-2. — P. 275–281.
16. **Yeh C. L., Chen Y. L.** Combustion synthesis of TiC—TiB₂ composites // *J. Alloys and Compounds.* — 2008. — V. 463, N 1-2. — P. 373–377.
17. **Song I., Wang L., Wixom M.** Self-propagating high temperature synthesis and dynamic compaction of titanium diboride / titanium carbide composites // *J. Mater. Sci.* — 2000. — N 35. — P. 2611–2617.
18. **Liang Y. H., Wang H. Y., Yang Y. F., Zhao R. Y., Jiang Q. C.** Effect of Cu content on the reaction behaviors of self-propagating high-temperature synthesis in Cu—Ti—B₄C system // *J. Alloys and Compounds.* — 2008. — V. 462, N 1-2. — P. 113–118.
19. **Liang Y. H., Wang H. Y., Yang Y. F., Du Y. L., Jiang Q. C.** Reaction path of the synthesis of TiC—TiB₂ in Cu—Ti—B₄C system // *Intern. J. Refract. Metals Hard Mater.* — 2008. — V. 26, N 4. — P. 383–388.
20. **Liang Y. H., Wang H. Y., Zhao R. Y., Liang Y. H., Jiang Q. C.** Effect of Ni content on the reaction behaviors of self-propagating high-temperature synthesis in Ni—Ti—B₄C system // *Intern. J. Refract. Metals Hard Mater.* — 2008. — V. 26, N 2. — P. 77–83.
21. **Shen P., Zou B., Jin Sh., Jiang Q.** Reaction mechanism in self-propagating high temperature synthesis of TiC—TiB₂/Al composites from an Al—Ti—B₄C system // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2007. — V. 454-455. — P. 300–309.
22. **Корчагин М. А.** Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 77–86.
23. **Корчагин М. А., Булина Н. В.** Сверхдиабатический режим теплового взрыва в механически активированной смеси вольфрама с сажой // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 112–121.
24. **А. с. № 975068 (СССР).** Планетарная мельница / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. — Бюл. изобрет. — 1982. — № 43.
25. **Аввакумов Е. Г.** Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986.
26. **Ломовский О. И., Болдырев В. В.** Механохимия в решении экологических задач. — Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006.
27. **Suryanarayana C.** Mechanical alloying and milling // *Prog. Mater. Sci.* — 2001. — V. 46. — P. 1–184.
28. **Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З.** Тепловой взрыв механически активированной смеси 3Ni + Al // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53.
29. **Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Lyakhov N. Z.** Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni₃Al in the thermal explosion mode // *Intermetallics.* — 2011. — V. 19. — P. 833–840.
30. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринава 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.
31. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринава 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.
32. **Корчагин М. А., Аввакумов Е. Г., Лепезин Г. Г., Винокурова О. Б.** Тепловой взрыв и самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных смесях SiO₂—Al // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 21–27.
33. **Свойства,** получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т. Я. Колосаповой. — М.: Металлургия, 1986.
34. **Gusev A. I.** Phase equilibria in the ternary system titanium — boron — carbon: The sections TiC_y—TiB₂ and B₄C_y—TiB₂ // *J. Solid State Chem.* — 1997. — V. 133. — P. 205–210.
35. **Андриевский Р. А., Рагуля А. В.** Наноструктурные материалы. — М.: Академия, 2005.

Поступила в редакцию 1/III 2017 г.