

УДК 621.762

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СВС СМЕСИ Ti—B С ДОБАВКОЙ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Д. Ю. Ковалёв, А. С. Константинов, С. В. Коновалихин, А. В. Болоцкая

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН  
142432 Черноголовка, kovalev@ism.ac.ru

Проведено исследование структуры и фазового состава материала, полученного методом СВС в режиме горения из порошковой смеси 87 % Ti + 13 % B, в том числе с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Обсуждается механизм фазообразования в рассматриваемой системе. Установлено, что материал содержит 64 % фазы TiB с орторомбической структурой и 36 % фазы твердого раствора бора в титане —  $\alpha$ -Ti[B]. Содержание бора в  $\alpha$ -Ti существенно превышает его равновесное содержание по диаграмме состояний. При горении смеси 87 % Ti + 13 % B с 5 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> конечный продукт содержит фазы TiB,  $\alpha$ -Ti[B], TiB<sub>2</sub> и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Фаза TiB присутствует в виде двух модификаций — орторомбической и кубической. Полнота структурного перехода кубической модификации TiB в орторомбическую определяется скоростью охлаждения образца. Высказано предположение, что при горении смеси с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> образуются дисперсные выделения TiN, являющиеся центрами кристаллизации кубического TiB.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, синтез горением, кубический TiB, керамический материал, композит.

DOI 10.15372/FGV20200604

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе титана находят широкое применение в качестве конструкционных и функциональных материалов в авиационной технике, ракетостроении, автомобильной промышленности и медицине благодаря высокой удельной прочности и стойкости к коррозии в агрессивных средах [1–3]. Вместе с тем относительно невысокая износостойкость сплавов титана ограничивает область их применения. Повышение износостойкости титановых сплавов возможно за счет объемного легирования боридными титана. В качестве упрочняющей фазы используют TiB, обладающий низкой плотностью, высоким модулем Юнга, химической стабильностью в титановой матрице и близким к Ti коэффициентом термического расширения [4]. Перспективным методом синтеза порошковых или объемных композиционных материалов на основе Ti—TiB является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5]. Совмещение СВС с экструзией дает возможность получения длинномерных изделий из сплавов на основе титановой матрицы, содержащей упрочняющие боридные фазы [6, 7]. Ранее исследовались макрокинетические закономерности горения смесей

Ti—B с содержанием бора более 20 % [8, 9], целевым конечным продуктом которых являлись бориды титана TiB, Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> и TiB<sub>2</sub>. Согласно фазовой диаграмме системы Ti—B, при содержании бора менее 18 % структура сплава характеризуется наличием эвтектики Ti—TiB [10]. Дисперсность структурных составляющих сплавов, кристаллизующихся из жидкой фазы, определяется прежде всего условиями охлаждения. Вместе с тем известно, что введение добавок также может приводить к измельчению кристаллической структуры сплава. Цель работы — получение сплава Ti—TiB методом СВС и исследование его фазового состава в зависимости от содержания добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

МАТЕРИАЛЫ  
И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных материалов использовали титан (марка ПТС, дисперсность до 100 мкм, содержание O<sub>2</sub> — 0.23 %) и бор аморфный (марка В-99, дисперсность 0.1 мкм, содержание O<sub>2</sub> — 0.3 %). (Везде в статье содержание фаз приводится по массе.) В качестве добавки применялся порошок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (СВС-Аз, дисперсность 80 ÷ 100 нм). Состав смеси 87 % Ti + 13 % B рассчитывался согласно диаграмме состояний Ti—B с условием образования двух-

фазного сплава Ti—TiB, содержащего 30 % Ti. В основную смесь Ti—В вводили 5 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Шихту готовили сухим перемешиванием порошков. Образцы прессовали в виде параллелепипеда размером 30 × 13 × 5 мм с относительной плотностью ≈ 0.5.

Исследование процесса фазообразования проводилось методом времяразрешающей рентгеновской дифракции [11], позволяющим в реальном времени регистрировать изменение фазового состава материала при его горении. Использовалась установка на базе аппарата ДРОН со стандартной рентгеновской трубкой мощностью 2.5 кВт и быстродействующим линейным детектором с временем экспозиции единичной рентгенограммы от 100 мс. Исследования выполнялись на монохроматизированном медном излучении ( $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ ) в геометрии Брэгга — Брентано на отражение. В качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Образец устанавливался на платформу из нитрида бора, расположенную в герметичной с бериллиевыми окнами камере. Монохроматизированный пучок направлялся на плоскую поверхность образца в его центральной части под углом 20° и освещал площадку размером 2 × 10 мм. Угловой интервал съемки составлял  $2\theta = 25 \div 60^\circ$ . Регистрация дифракционной картины велась непрерывно с момента поджига. Иницирование реакции осуществлялось от нихромовой спирали, касающейся торца образца, так, чтобы фронт горения распространялся вдоль образца. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 1 с. Измерение температуры проводилось термопарой ВР 5/20 диаметром 200 мкм, спай которой находился в контакте с поверхностью образца. Эксперименты проходили в среде гелия при избыточном давлении 0.5 атм.

Рентгенофазовый анализ материала (РФА) после горения проводился на дифрактометре ДРОН-3М. Регистрация рентгенограмм велась в режиме пошагового сканирования на излучении Cu K $\alpha$  в интервале углов  $2\theta = 30 \div 80^\circ$  с шагом 0.02° и экспозицией 2 с. Количественный анализ выполнялся методом Ритвельда в программном пакете «Буревестник».

Параметры ячейки синтезированных фаз определялись методом внутреннего стандарта с использованием эталона Si (SRM 640D).

Работа выполнена на оборудовании Рас-

пределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

### Горение смеси Ti + В

В результате локального нагрева торца образца спиралью имело место распространение плоского фронта горения со скоростью 12 мм/с, а температура горения составила 1800 °С. После окончания процесса образец сохранял исходные размеры. РФА продукта после синтеза (рис. 1) показал наличие фазы TiB (орторомбическая сингония, пространственная группа *Pmna*) и фазы на основе Ti (гексагональная сингония, пространственная группа *P6<sub>3</sub>/mmc*) (табл. 1).

Дифракционные линии Ti существенно смещены в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметров ячейки и связано с образованием твердого раствора на основе титана. Вопрос об элементах В, О или N, вызывающих увеличение метрики ячей-

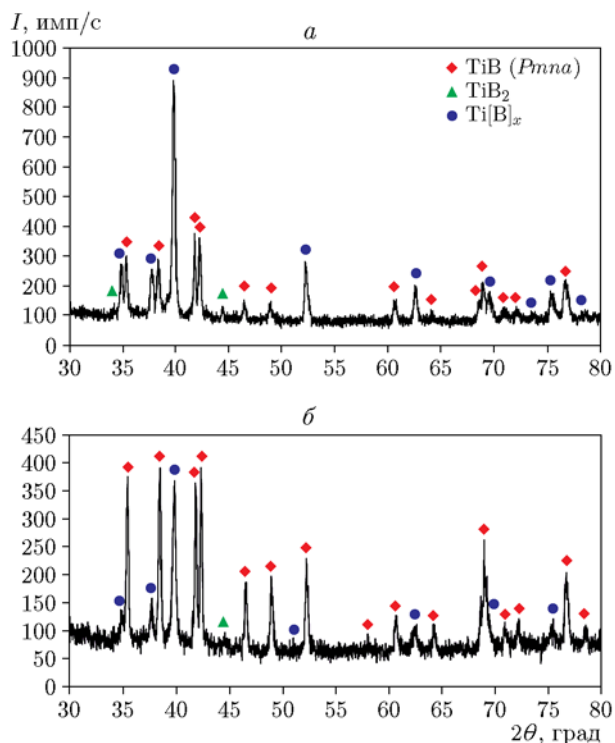


Рис. 1. Рентгенограммы материала, синтезированного из смеси 87 % Ti + 13 % В:

*a* — поверхность, *б* — объем

Таблица 1

## Фазовый состав материала после синтеза

Состав исходной смеси	TiB ( <i>Pmna</i> )	TiB ( <i>Fm-3m</i> )	TiB <sub>2</sub>	Ti[B] <sub>x</sub>	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	
87 % Ti + 13 % В:	поверхность	48	—	4	48	—
	объем	64	—	4	32	—
(87 % Ti + 13 % В) + 5 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :	поверхность	20	63	3	5	9
	объем	36	29	9	11	15

Таблица 2

Параметры ячейки твердых растворов В, О, N в  $\alpha$ -Ti

Фаза	$\alpha$ -Ti PDF № 000-044-1294	Ti[N] <sub>0.3</sub> PDF № 000-041-1352	Ti[O] <sub>0.325</sub> PDF № 001-073-1581	Ti[B] <sub>0.4</sub> [12]	Ti[B] <sub>x</sub> настоящая работа
<i>a</i> , Å	2.951	2.974	2.970	2.965	2.9703
<i>c</i> , Å	4.683	4.792	4.775	4.77	4.7785

ки титана, требует рассмотрения. Известно, что растворимость азота и кислорода в  $\alpha$ -Ti при комнатной температуре достигает 5 ÷ 8 %, т. е. эти элементы образуют твердые растворы внедрения в титане. Параметры элементарной ячейки полученного твердого раствора Ti[B]<sub>x</sub> близки к фазам Ti[N]<sub>0.3</sub> и Ti[O]<sub>0.325</sub> (табл. 2).

В условиях синтеза, проводимого в инертной среде, наличие O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> может быть связано с их присутствием на поверхности исходных порошков в адсорбированном состоянии, в замкнутом поровом пространстве или в виде оксидов в случае кислорода. Оценка количества кислорода для образования твердого раствора Ti[O]<sub>0.325</sub> показывает, что при массе исходного образца порядка 10 г требуется около 1 л O<sub>2</sub>. Такое содержание кислорода на поверхности частиц исходной смеси в адсорбированном состоянии или в виде оксидов маловероятно. Энергодисперсионный анализ порошка свидетельствует об отсутствии азота и кислорода в составе синтезированного материала. Основными элементами, входящими в состав материала, являются Ti и В, содержание которых по результатам энергодисперсионного анализа составило 78 и 20 % соответственно. Присутствует также незначительное количество примесных элементов Fe и Al, соответственно 1.5 и 0.5 %. Следовательно, образование твердых растворов Ti—N—O за счет наличия остатков воздуха в порах исключено.

Растворимость бора в титане, согласно равновесной диаграмме состояний при нор-

мальных условиях, не превышает 0.05 %. Вместе с тем известны экспериментальные работы [12, 13], где доказывается существование твердых растворов бора в  $\alpha$ -Ti, в которых содержание В значительно превышает 0.05 % и достигает 8.3 %. Параметры элементарной ячейки фазы твердого раствора Ti[B]<sub>0.4</sub> (*a* = 2.965 Å, *c* = 4.77 Å) [12], имеющего, как и  $\alpha$ -Ti, гексагональную структуру, соответствуют параметрам ячейки фазы, полученной в настоящей работе (см. табл. 2). Таким образом, можно предположить, что фаза, образовавшаяся в условиях СВС при горении смеси 87 % Ti + 13 % В, является твердым раствором бора в  $\alpha$ -Ti. Микроструктура образца (рис. 2) свидетельствует об образовании двухфазного композиционного материала. Серые зерна фазы TiB располагаются в светлой матрице на основе Ti.

Анализ результатов, полученных методом времязрешающей дифракции, показывает, что формирование конечного продукта осуществляется последовательно и реализуется в две стадии, отвечающие перитектическому и эвтектическому превращениям. Дифракционная картина, отражающая последовательность фазообразования при горении смеси 87 % Ti + 13 % В представлена в виде двумерного поля в координатах угол — время (рис. 3). В момент прохождения фронта горения через область регистрации рентгенограмм наблюдается смещение, а затем уменьшение до уровня фона интенсивности дифракционных линий титана. Далее на дифракционном поле возникают интенсив-

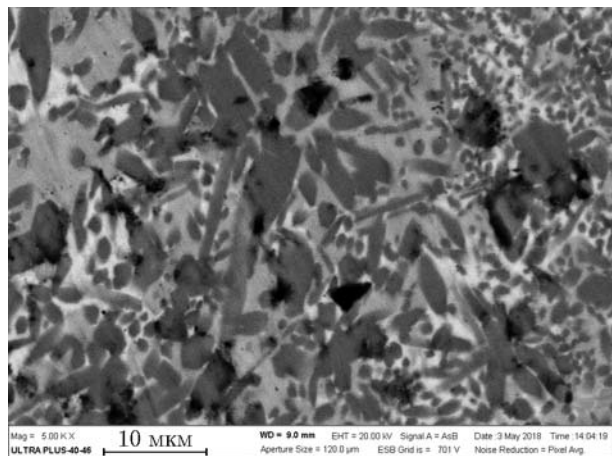


Рис. 2. Микроструктура материала, синтезированного из смеси 87 % Ti + 13 % B

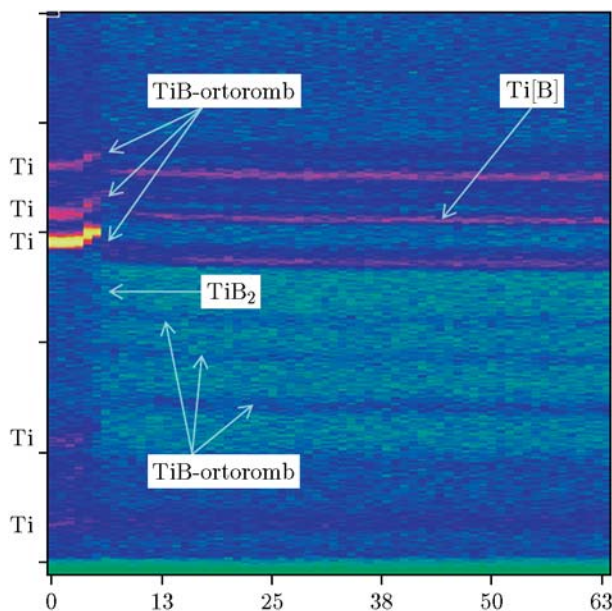


Рис. 3. Последовательность рентгенограмм при горении смеси 87 % Ti + 13 % B

ные линии, угловое положение которых соответствует линиям фазы орторомбического TiB (PDF card № 000-73-2148), а также линия (101) фазы TiB<sub>2</sub> (PDF card № 000-35-0741). Интенсивность линии TiB<sub>2</sub> незначительна и в течение 1 с исчезает с дифракционного поля. Следовательно, кристаллизация моноборида титана происходит в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 4) по перитектическому превращению при  $T = 2\,200\text{ °C}$  из расплава Ti—B. Состав расплава близок к точке перитектики, что подтверждается наличием слабой линии TiB<sub>2</sub>, существующей короткое время. Таким обра-

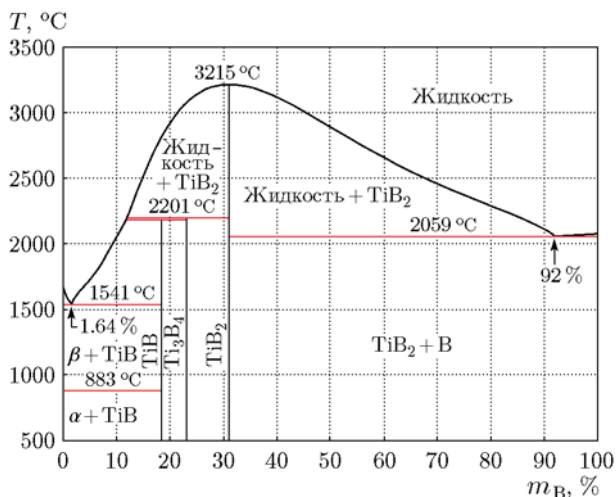


Рис. 4. Фазовая диаграмма Ti—B [10]

зом, реакцией, определяющей распространение волны горения, является реакция образования моноборида титана. Через 2 ÷ 3 с после прохождения фронта горения на дифракционном поле появляется интенсивная линия, угловое положение которой соответствует линии (101) фазы α-Ti (см. рис. 3). Согласно фазовой диаграмме (см. рис. 4) при  $T = 1\,540\text{ °C}$  происходит кристаллизация эвтектики β-Ti—TiB. Однако на дифракционном поле не наблюдаются линии (111)  $2\theta = 38.40^\circ$  и (200)  $2\theta = 44.64^\circ$  фазы β-Ti. Сопоставление данных TRXRD (см. рис. 3) и результатов РФА конечного продукта (см. рис. 1) приводит к выводу, что бор является стабилизатором α-фазы и при кристаллизации образуется твердый раствор бора в α-Ti.

#### Горение смеси Ti + B с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Горение смеси 87 % Ti + 13 % B с добавкой 5 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> принципиально не изменяет картины процесса. Распространение фронта горения происходит со скоростью 12 мм/с, а температура горения составила 1 950 °C. После окончания горения образец, как и в случае синтеза без добавки, сохраняет исходные размеры. Вместе с тем РФА материала после синтеза (рис. 5) показал существенное отличие его фазового состава от состава продукта, синтезированного без добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (см. табл. 1). Основной является фаза моноборида титана, которая присутствует в двух модификациях — орторомбической (*Pmna*) и кубической (*Fm-3m*). В составе материала также обнаружены фазы TiB<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и фаза твердого раствора α-Ti[B]. Обра-

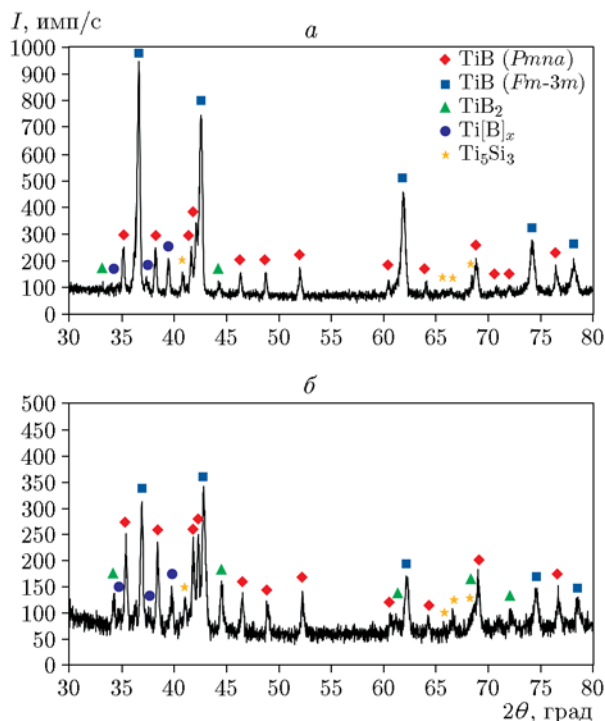


Рис. 5. Рентгенограмма материала, синтезированного из смеси (87 % Ti + 13 % B) + 5 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:

*a* — поверхность, *b* — объем

щает на себя внимание различие фазового состава проб, взятых с поверхности образца и из объема. На поверхности основной фазой является моноборид титана с кубической структурой, его содержание достигает 63 %. Известно, что при комнатной температуре стабильным является TiB с орторомбической структурой [14–16], а его кубическая модификация существует только при высоких температурах. Однако в работе [17] сообщается о синтезе кубического TiB путем борирования порошка титана из смеси, содержащей B<sub>4</sub>C—SiC—(Mn—Fe)—KBF<sub>4</sub>. Параметр ячейки TiB составил 4.245 Å, а пространственная группа отнесена к группе *Fm-3m*. Известна более ранняя работа [18], где также приведены данные о получении (см. табл. 1) TiB со структурой B1 и параметром ячейки  $2.44 \pm 0.02$  Å. Кубический TiB, полученный в настоящей работе, имеет близкую метрику ячейки к TiB со структурой B1, приведенной в [17, 18] (табл. 3). Данные РФА показывают, что в условиях СВС при наличии в исходной смеси 5 % добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в синтезированном материале одновременно присутствуют фазы орторомбического и кубического TiB. Вы-

Таблица 3

Параметр решетки TiB, структурный тип B1

Фаза	TiB [17]	TiB [18] PDF № 000-006-0641	TiB настоящая работа
<i>a</i> , Å	4.245	4.24	4.235(5)

сокое содержание фазы TiB со структурой B1 на поверхности, по-видимому, связано с быстрым охлаждением тонкого поверхностного слоя образца. РФА (см. рис. 5, *a*) проводился непосредственно с поверхности образца без снятия и размола внешнего слоя. Толщина анализируемого слоя для излучения Cu K<sub>α</sub> и при пористости 50 % не превышает 30 мкм. Высокая теплопроводность гелия, используемого в качестве инертной среды синтеза, приводит к закалке материала, находящегося в тонком поверхностном слое. В результате на поверхности доминирует фаза кубического TiB.

Данные TRXRD показывают, что при прохождении фронта горения происходит смещение, а затем уменьшение до уровня фона интенсивности дифракционных линий титана (рис. 6). Далее на дифракционном поле возникают интенсивные линии, угловое положение которых соответствует линии (101) фазы TiB<sub>2</sub>, а также линиям (111) и (200) фазы кубического

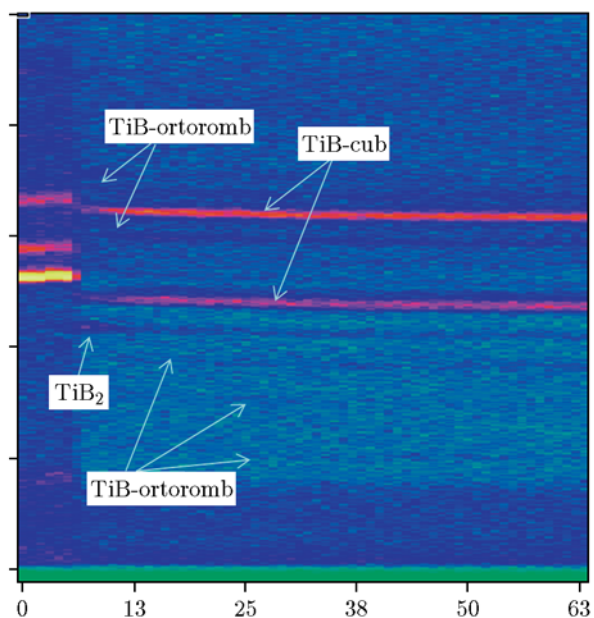


Рис. 6. Последовательность рентгенограмм при горении смеси (87 % Ti + 13 % B) + 5 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



TiB. Интенсивность дифракционных линий образовавшегося TiB<sub>2</sub>, в отличие от горения смеси без добавки, значительно превышает фон. Далее в течение 3 ÷ 4 с происходит снижение интенсивности, однако она не исчезает с дифракционного поля. Одновременно наблюдается рост интенсивности линий кубического TiB. РФА поверхности образца и пробы из его центральной части после охлаждения показал, что содержание фазы TiB<sub>2</sub> составляет 3 ÷ 9 % (см. табл. 3). Следовательно, первой фазой, кристаллизующейся из расплава Ti—B, является диборид титана, а состав расплава отличается от перитектического (точка перитектики при  $T = 2200$  °C соответствует 13 % B) и обеднен титаном. По-видимому, изменение концентрационного соотношения в расплаве Ti—B связано с влиянием добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, приводящей к образованию TiN. Необходимо отметить, что структуры TiN и TiB относятся к структурному типу B1 и имеют близкий параметр ячейки. Вследствие этого на дифракционном поле (см. рис. 6) линии TiN и TiB накладываются друг на друга. Принимая во внимание небольшое содержание в смеси Ti + B добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и, как следствие, невысокое содержание TiN, на основе дифракционных данных невозможно судить о количественном соотношении фаз TiN и TiB. Однако наблюдаемое концентрационное смещение от перитектической точки в расплаве Ti—B в сторону обогащения бором, приводящее к образованию 9 % TiB<sub>2</sub> в конечном продукте, свидетельствует в пользу взаимодействия титана с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Следовательно, существенный вклад в распространение волны горения будет вносить реакция образования диборида титана. Подтверждением высказанному предположению является увеличение на 150° температуры горения смеси с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Уменьшение интенсивности линии TiB<sub>2</sub> в течение 3 ÷ 4 с после прохождения фронта горения свидетельствует о протекании перитектического превращения, связанного с взаимодействием первичных кристаллов TiB<sub>2</sub> и расплава Ti—B с образованием кубического моноборида титана. Перитектическое превращение является медленным процессом и при интенсивном охлаждении не успевает полностью завершиться. В результате в составе материала присутствует до 9 % фазы TiB<sub>2</sub>.

В отличие от горения смеси Ti + B без добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, на дифракционном поле не наблюдаются линии фазы твердого раствора  $\alpha$ -Ti[B]

(см. рис. 6), а ее содержание в составе конечного продукта не превышает 11 %. Это свидетельствует об обеднении расплава титаном за счет его взаимодействия с Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Наличие в составе материала фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> подтверждает этот вывод. При охлаждении кубическая модификация TiB частично переходит в орторомбическую, причем на поверхности образца доминирует кубическая фаза моноборида титана (см. табл. 1).

Требуется рассмотрения вопрос о причине образования фазы кубического TiB при синтезе с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, в то время как при синтезе без добавки кристаллизуется TiB орторомбической модификации. Можно предположить, что в волне горения расплав, содержащий Ti, взаимодействует с Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с образованием силицида титана и фазы TiN (кубическая сингония, пространственная группа  $Fm-3m$ ). Температура плавления TiN существенно превышает температуру горения рассматриваемой системы. В результате нитрид титана выделяется в расплаве в виде дисперсных включений, которые являются центрами кристаллизации TiB. Образующийся TiB наследует кубическую структуру TiN. При охлаждении происходит структурный переход кубической модификации TiB в орторомбическую. Полнота перехода определяется скоростью охлаждения. На поверхности скорость охлаждения образца максимальна и в результате сохраняется более 60 % кубической фазы TiB (см. табл. 1). Изотермический отжиг порошка из объема образца, проводимый в вакууме при температуре 1300 °C в течение 1 ч, показал, что соотношение кубической и орторомбической фаз остается практически неизменным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС в режиме горения из порошковой смеси 87 % Ti + 13 % B получен сплав Ti—TiB, содержащий 64 % TiB. Реакцией, определяющей распространение волны горения, является реакция образования моноборида титана. Формирование конечного продукта протекает последовательно через перитектическое и эвтектическое превращения согласно диаграмме состояний системы. Исследование фазового состава сплава показало, что материал содержит фазу TiB с орторомбической структурой и фазу твердого раствора бора в титане —  $\alpha$ -Ti[B]. Установлено, что содержание бора в  $\alpha$ -Ti[B] существенно превышает его

равновесное содержание по диаграмме состояний.

При горении смеси 87 % Ti + 13 % В с добавкой 5 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> фазовый состав полученного материала отличается от состава продукта, синтезированного без добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Основной является фаза TiB, которая присутствует в виде двух модификаций — орторомбической (*Pmna*) и кубической (*Fm-3m*). Материал содержит также фазы TiB<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и твердый раствор α-Ti[B]. Добавка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к изменению концентрационного соотношения в расплаве Ti—В, формирующегося в волне горения. Образование фазы TiN при взаимодействии Ti с Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ведет к обеднению расплава титаном. В результате реакции, определяющей распространение волны горения, является реакция образования TiB<sub>2</sub>. Фаза TiN, выделяющаяся в расплаве в виде дисперсных включений, становится центром кристаллизации TiB, который наследует ее кубическую структуру. При охлаждении происходит структурный переход кубической модификации TiB в орторомбическую, полнота которого определяется скоростью охлаждения образца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Chuvil'deev V. N., Kopylov V. I., Nokhrin A. V., Tryaev P. V., Kozlova N. A., Tabachkova N. Y., Lopatin Y. G., Ershova A. V., Mikhaylov A. S., Gryaznov M. Y., Chegurov M. K.** Study of mechanical properties and corrosive resistance of ultrafine-grained alpha-titanium alloy Ti—5Al—2V // *J. Alloys Compd.* — 2017. — V. 723. — P. 354–367.
2. **Łepicka M., Grądzka-Dahlke M., Sobolewski A.** The effect of anodizing conditions on the corrosion resistance of Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V titanium alloy // *Mater. Test.* — 2015. — V. 57, N 5. — P. 393–397.
3. **Haghighi S. E., Lu H. B., Jian G. Y., Cao G. H., Habibi D., Zhang L. C.** Effect of alpha'' martensite on the microstructure and mechanical properties of beta-type Ti—Fe—Ta alloys // *Mater. Design.* — 2015. — V. 76. — P. 47–54.
4. **Hu Y. B., Zhao B., Ning F. D., Wang H., Cong W. L.** In-situ ultrafine three-dimensional quasi-continuous network microstructural TiB reinforced titanium matrix composites fabrication using laser engineered net shaping // *Mater. Lett.* — 2017. — V. 195. — P. 116–119.
5. **Konstantinov A. S., Bazhin P. M., Stolin A. M., Kostitsyna E. V., Ignatov A. S.** Ti—B-based composite materials: properties, basic fabrication methods, and fields of application (review) // *Composites. Pt A.* — 2018. — V. 108. — P. 79–88.
6. **Bazhin P. M., Stolin A. M., Konstantinov A. S., Kostitsyna E. V., Ignatov A. S.** Ceramic Ti—B composites synthesized by combustion followed by high-temperature deformation // *Materials.* — 2016. — V. 9, N 12. — P. 79–88.
7. **Бажин П. М., Столин А. М., Алымов М. И., Чижиков А. П.** Особенности получения длинномерных изделий из керамического материала с наноразмерной структурой методом СВС-экструзии // *Перспективные материалы.* — 2014. — № 11. — С. 73–81.
8. **Zhang X., Xu Q., Han J., Kvanin V. L.** Self-propagating high temperature combustion synthesis of Tib/Ti composites // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2003. — N 1-2. — P. 41–46.
9. **Щербаков В. А., Грядун А. Н.** Получение и свойства керамических композитов В<sub>4</sub>С—TiB<sub>2</sub> и В<sub>4</sub>С—ZrB<sub>2</sub> // *Фундаментальные исследования.* — 2017. — № 10-1. — С. 62–66.
10. **Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / под общ. ред. Н. П. Лякишева.** — М.: Машиностроение, 1996.
11. **Ponomarev V. I., Kovalev D. Yu.** Time-resolved X-ray diffraction during combustion in the Ti—C—B system // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2005. — V. 14, N 2. — P. 111–117.
12. **Ehrlich P.** Binary systems of titanium with nitrogen, carbon, boron, and beryllium // *Inorg. Chem.* — 1949. — V. 259. — P. 1–41.
13. **Brewer L., Sawyer D. L., Templeton D. H., Dauben C. H.** A study of the refractory borides // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1951. — V. 34, N 6. — P. 173–179.
14. **Decker B. F., Kasper J. S.** The crystal structure of TiB // *Acta Cryst.* — 1954. — V. 7, N 1. — P. 77–80.
15. **Madtha S., Lee C., Chandran K. S. R.** Physical and mechanical properties of nanostructured titanium boride (TiB) // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2008. — V. 91, N 4. — P. 1319–1321.
16. **Cao G., Geng L., Naka M.** Elastic properties of titanium monoboride measured by nanoindentation // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2006. — V. 89. — P. 3836–3838.
17. **Hu J. D., Dong X. F., Tosto S.** Microstructure of face centered cubic (fcc) TiB powder synthesized by boronizing of Ti powder // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2012. — V. 95, N 7. — P. 2089–2092.
18. **Post B., Glaser F. W.** Borides of some transition metals // *J. Chem. Phys.* — 1952. — V. 20. — P. 1050–1051.

Поступила в редакцию 23.05.2019.

После доработки 22.08.2019.

Принята к публикации 10.07.2020.