



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
Self-Propagating High-Temperature Synthesis



УДК 621.762 : 621.777 + 620.178.15 + 544.45

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-16-26>

Научная статья

Research article



Влияние механической активации титана и бора на уплотнение и горение смесей Ti + 2B

Ю. В. Богатов[✉], В. А. Щербаков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8

✉ xxbroddy@gmail.com

Аннотация. В работе исследовано влияние механической активации (МА) порошков титана и бора в шаровой мельнице на процесс горения в композиции Ti + 2B. Получены экспериментальные зависимости температуры и скорости горения шихтовых образцов, спрессованных из исходных и активированных реагентов. Показано, что зависимости этих параметров от плотности спрессованных образцов имеют ярко выраженный максимум. Установлено, что с ростом плотности шихтовых прессовок повышение температуры горения обусловлено увеличением площади контакта между частицами титана и бора (Ti–B), а ее снижение – с увеличением площади контакта между частицами титана (Ti–Ti). Установлено, что МА оказывает разнонаправленное действие на реагенты: она снижает удельную поверхность порошка Ti, уменьшая площадь контакта Ti–B, но одновременно разрушает аморфную структуру бора, диспергируя его агломераты, что увеличивает реакционную поверхность. Результирующим эффектом является повышение максимальной температуры горения до 2900 °С. Экспериментально обнаружено, что при уплотнении выше давления 30 МПа порошок бора после МА способен проявлять пластические свойства, что позволило консолидировать порошковые смеси Ti + 2B до плотности 0,7–0,8. Обнаружена корреляция между уровнем электрического сопротивления и температурой горения: максимальные значения температуры горения соответствовали уровню удельного электросопротивления шихтовых прессовок $R \approx 10^{5,0} - 10^{5,5}$ Ом·см, ниже которого температура горения снижалась, что связано с увеличением площади контактной поверхности между частицами титана.

Ключевые слова: механическая активация, свойства порошков титана и бора, прессование, реакционная смесь Ti + 2B, температура и скорость горения

Для цитирования: Богатов Ю.В., Щербаков В.А. Влияние механической активации титана и бора на уплотнение и горение смесей Ti + 2B. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(6):16–26.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-16-26>

Influence of mechanical activation of titanium and boron on the densification and combustion of Ti + 2B powder mixtures

Yu. V. Bogatov[✉], V. A. Scherbakov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Akademian Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

✉ xxbroddy@gmail.com

Abstract. The influence of mechanical activation (MA) of titanium and boron powders in a ball mill on the combustion behavior of Ti + 2B mixtures has been investigated. Experimental dependences of the combustion temperature and combustion-wave velocity on the density of compacts prepared from starting and mechanically activated powders were obtained. It was shown that the dependences of these parameters on the compact density exhibit pronounced maxima. With increasing density, the rise in combustion temperature is governed by the growth of the Ti–B reaction-interface area, whereas its subsequent decrease is associated with

an increase in the Ti–Ti contact area. Mechanical activation exerts opposite effects on the reactants: it reduces the specific surface area of titanium powder, thereby decreasing the Ti–B contact area, but at the same time destroys the arch-like structure of amorphous boron and disperses its agglomerates, which increases the reaction-interface area. The overall result is an increase in the maximum combustion temperature to 2900 °C. It was experimentally established that, at compaction pressures above 30 MPa, mechanically activated boron exhibits limited plasticity, enabling consolidation of Ti + 2B mixtures to relative densities of 0.7–0.8. A correlation was found between electrical resistivity and combustion temperature: the highest combustion temperatures correspond to a resistivity range of $R \approx 10^{5.0} - 10^{5.5} \Omega \cdot \text{cm}$, while a further decrease in resistivity – related to the growth of the Ti–Ti contact area – leads to a reduction in the combustion temperature.

Keywords: mechanical activation, titanium and boron powders, powder properties, compaction, Ti + 2B reactive mixture, combustion temperature, combustion-wave velocity

For citation: Bogatov Yu.V., Scherbakov V.A. Influence of mechanical activation of titanium and boron on the densification and combustion of Ti + 2B powder mixtures. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(6):16–26.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-16-26>

Введение

Диборид титана благодаря своим уникальным свойствам (тугоплавкость, высокая твердость, способность к поглощению нейтронов и т.д.) широко применяется в машиностроении, металлургии, атомной промышленности [1–7]. Перспективным способом получения плотных образцов TiB_2 является СВС-компактирование (СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез) [8; 9]. Однако получение плотной керамики TiB_2 этим методом затруднено из-за недостаточной проработки стадии подготовки реакционных смесей к синтезу. Ранние работы по синтезу плотного TiB_2 посвящены в основном изучению процессов горения [10–15] и прессования горячих продуктов реакции [16; 17]. Предварительной подготовке реакционных смесей уделялось недостаточно внимания, несмотря на существенное влияние этой стадии технологического процесса на параметры горения, морфологию, структуру и свойства керамики [18; 19].

Авторами [20] установлено, что механическая активация (МА) реагентов увеличивает температуру горения, повышает связность структуры, снижает остаточную пористость и размер зерен диборида титана. В наших ранних работах [18; 19] показана возможность повышения температуры горения (T_r) смесей Ti + 2B до уровня адиабатической (3190 °C [20]) за счет увеличения реакционной поверхности между частицами титана и бора. Основными технологическими приемами повышения T_r являлись подбор исходного порошка титана с высокой удельной

поверхностью (1,0–1,5 м²/г) [18] и механическая активация реагентов в процессе смешения [19].

Несмотря на получение положительных результатов, ряд вопросов, касающихся условий подготовки реакционных смесей к синтезу и механизма их влияния на закономерности горения, остается невыясненным. Изменение характеристик реагентов при механической обработке в шаровой мельнице, а также в процессе прессования и влияние этих изменений на параметры горения изучены недостаточно подробно.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния механоактивации исходных реагентов (титана и бора) на физические и технологические свойства и закономерности горения порошковых смесей Ti + 2B.

Методика эксперимента

В экспериментах использовали порошки титана марки ПТМ (ТУ 14-22-57-92) и бора аморфного (ТУ 113-12-132-83). Их характеристики: содержания основных компонентов, кислорода и водорода, насыпная плотность (Θ_o), плотность утряски (Θ_y), дисперсный состав (d), представлены в табл. 1.

Механическую активацию исходных порошков проводили в шаровой мельнице объемом 2,5 л при скорости вращения барабана 60 об/мин при соотношении масс шихты и шаров $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:15$ (материал шаров – сталь ШХ15, диаметр – 25 мм). Порошки титана и бора смешивали в мольном соотношении Ti + 2B, что соответствовало их массовому содержанию в смесях:

Таблица 1. Характеристики порошковых реагентов

Table 1. Characteristics of the powder reactants

Реагент	Содержание, мас. %			Насыпная плотность, Θ_o , отн. ед.	Плотность утряски, Θ_y , отн. ед.	d , мкм
	Основной компонент	[O]	[H]			
Ti	97	0,6	0,3	0,32	0,35	<50,0
B	93	4,1	0,6	0,14	0,21	<0,2

Ti – 69 %, В – 31 %. Для приготовления смесей использовали как исходные ($Ti_{исх}$ и $B_{исх}$), так и предварительно механически обработанные в шаровой мельнице порошки титана в течение 40 ч ($Ti_{МА}$) и бора – 30 ч ($B_{МА}$).

Чтобы не внести дополнительные неконтролируемые изменения в характеристики используемых порошков в процессе смешивания, все смеси готовили ручным перемешиванием в керамической ступке. Таким образом получили 4 образца: 1 – ($Ti_{исх} + 2B_{исх}$), 2 – ($Ti_{МА} + 2B_{исх}$), 3 – ($Ti_{исх} + 2B_{МА}$) и 4 – ($Ti_{МА} + 2B_{МА}$).

Насыпную плотность порошков (Θ_o) определяли в соответствии с ГОСТ 19440-94 (ИСО 3923-1-79), а плотность утряски (Θ_y) – по ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Полученные значения усредняли по результатам 3–5 проб. Изменение плотности при утряске определяли по формуле

$$\Delta\Theta_y = \frac{\Theta_y - \Theta_o}{\Theta_o} \cdot 100 \, \%.$$

Относительную плотность смеси рассчитывали, используя значения плотности титана ($4,5 \text{ г/см}^3$), аморфного бора ($1,8 \text{ г/см}^3$) и теоретической плотности смеси Ti + 2В ($3,08 \text{ г/см}^3$).

Удельную поверхность порошков оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Относительная погрешность не превышала 6 %. Порошки титана (25 г), бора (15 г) и их реакционные смеси (20 г) прессовали в пресс-форме диаметром 30 мм под давлением 5–170 МПа до относительной плотности 0,50–0,88. Величину упругого последействия в осевом направлении после снятия давления определяли в соответствии с ГОСТ 29012-91 (ИСО 4492-85).

Электросопротивление (R) исходных образцов диаметром 30 мм и толщиной 10–15 мм измеряли

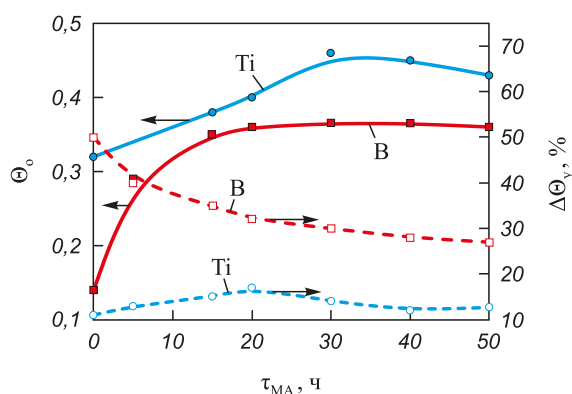


Рис. 1. Зависимости насыпной плотности и изменение плотности при утряске от времени МА для порошков Ti и B

Fig. 1. Dependence of bulk density and change in tap density on mechanical activation time for Ti and B powders

2-контактным методом с помощью цифрового вольтметра В7-40/4. При этом базой для измерения являлась толщина прессованных образцов.

Максимальную температуру (T_{max}) и среднюю скорость горения (U_r) определяли с использованием вольфрам-рениевых термопар диаметром 200 мкм по методике, описанной в [18]. Сигналы термопар с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) регистрировали и сохраняли в памяти компьютера. Частота регистрации – 1 кГц. Полученные значения скорости и температуры горения усреднялись по результатам 3 экспериментов. Ошибка измерений не превышала 3 %.

Экспериментальные результаты

Механическая активация порошков титана и бора

Важными характеристиками порошков являются насыпная плотность и плотность утряски, которые связаны с межчастичным трением, зависящим от формы и шероховатости частиц [21]. На рис. 1 представлены зависимости их изменения от времени МА.

Изначально частицы титана имеют дендритную, губчатую форму с наличием сквозных и закрытых пор (рис. 3, а) при насыпной плотности $\Theta_o = 0,32$. Гладкая поверхность частиц обеспечивает минимальное изменение плотности при утряске ($\Delta\Theta_y = 11 \%$). В ходе обработки размольными телами происходят дробление и сглаживание формы Ti-частиц. На первой стадии МА (до 20 ч) одновременно протекают процессы размола-дробления крупных губчатых частиц титана и округление его дендритных частиц. Первый процесс приводит к равномерному распределению образовавшихся мелких частиц между крупными, увеличению насыпной плотности и удельной поверхности титанового порошка (рис. 2). Образующиеся в результате дробления частицы осколочной формы обладают более дефектной поверхностью по сравнению с исходными, что увеличивает значение $\Delta\Theta_y$ до 17 %. Второй процесс – округление Ti-частиц, приводит к увеличению насыпной плотности, но уменьшает площадь удельной поверхности частиц. В результате на первой стадии (0–20 ч МА) величина $S_{уд}$ практически не изменяется, а значения Θ_o и $\Delta\Theta_y$ возрастают (рис. 1).

На рис. 2 также представлена зависимость изменения удельного электросопротивления ($\lg R$) порошка титана насыпной плотности от времени МА. У исходного порошка титана более высокое значение R связано с наличием оксидной пленки на поверхности Ti-частиц ($R \sim 10^{8,5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). В течение 5–15 ч МА она разрушается, что обеспечивает увеличение контактной поверхности между частицами титана и сни-

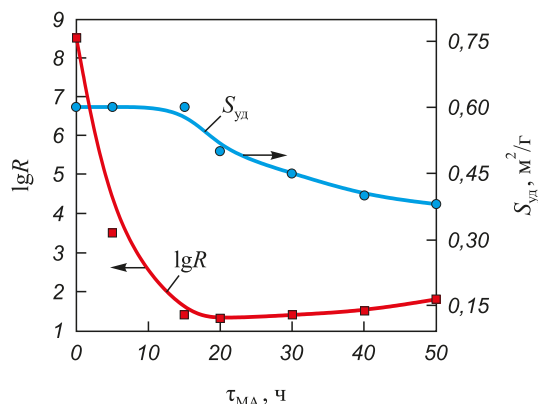


Рис. 2. Зависимости удельной поверхности и удельного электросопротивления порошка титана от времени МА

Fig. 2. Dependence of specific surface area and electrical resistivity of titanium powder on mechanical activation time

жение электросопротивления до $R \sim 10^{1.5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Дробление крупных губчатых Ti-частиц завершается за 20–30 ч МА. Округление частиц титана и сглаживание их формы продолжают одновременно

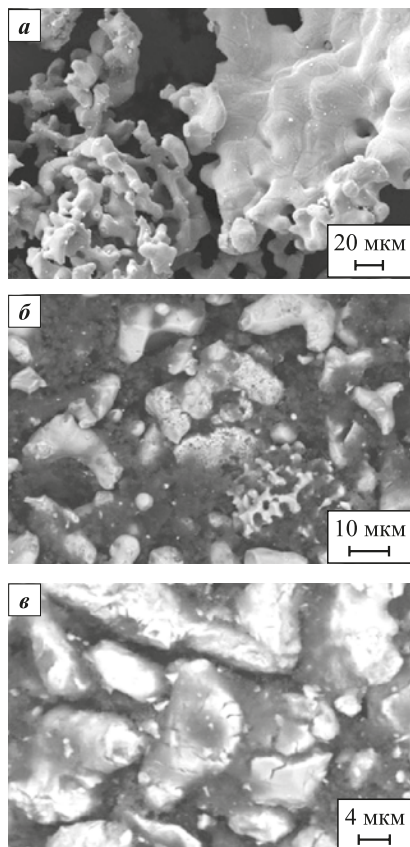


Рис. 3. Микрофотографии исходного порошка титана (а) и после МА 20 ч (б) и 50 ч (в)

Fig. 3. Micrographs of the starting titanium powder (a) and after 20 h (b) and 50 h (c) of mechanical activation

с интенсивным увеличением количества поверхностных дефектов (рис. 3, в). При этом характеристики порошков снижаются: Θ_o от 0,46 до 0,43, $\Delta\Theta_y$ – до 13 %, $S_{уд}$ – до 0,35 $\text{м}^2/\text{г}$, а величина R увеличивается до $\sim 10^{1.9} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ на участке 20–50 ч МА (рис. 2), что обусловлено уменьшением площади контакта между частицами титана (рис. 1) за счет увеличения количества дефектов на поверхности частиц (рис. 3, в).

Исходный порошок бора в насыпке образует арочную структуру, которая легко разрушается при утряске. Арочный эффект связан с образованием в порошке насыпной плотности пор, превышающих по размеру наиболее крупные частицы порошка. Арочная структура обеспечивает низкую насыпную плотность бора ($\Theta_o = 0,14$) и высокое значение изменения плотности в процессе утряски ($\Delta\Theta_y = 50 \%$) (см. рис. 1). Исходный порошок содержит агломераты размером 1–2 $\mu\text{м}$, состоящие из частиц бора размером 0,1–0,3 $\mu\text{м}$ (рис. 4, а). Удельная поверхность, как показали наши исследования, в процессе взаимодействия со стальными шарами практически не изменяется и составляет 8–9 $\text{м}^2/\text{г}$. Однако склонность к образованию арочных структур уменьшается, и агломераты из частиц бора разрушаются (рис. 4, б), что приводит к уменьшению $\Delta\Theta_y$ до 27 % и увеличению Θ_o до 0,37 (рис. 1). На рис. 4, б видны отдельные частицы бора размерами 0,2–0,3 $\mu\text{м}$.

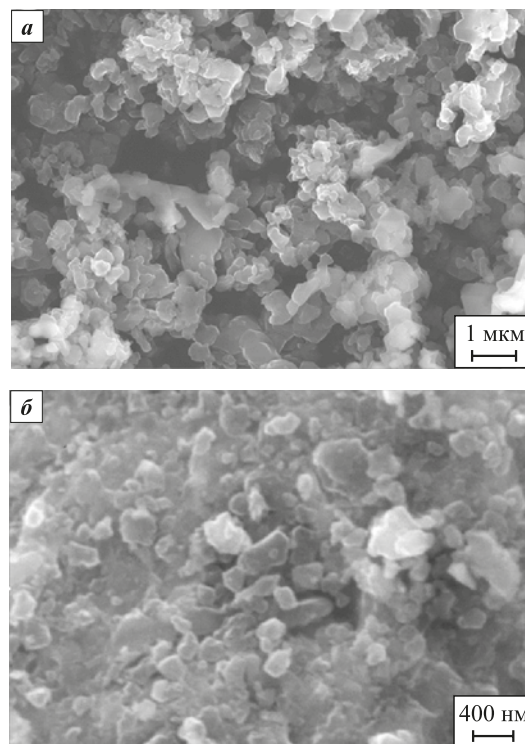


Рис. 4. Микрофотографии исходного порошка бора (а) и после МА (б)

Fig. 4. Micrographs of the starting boron powder (a) and after mechanical activation (b)

Прессование элементных порошков и их смесей

Уплотнение порошков можно разделить на 3 стадии [21; 22]: структурная, упругая и пластическая деформации. Такое разделение для реальных порошковых систем является весьма условным, и на практике в большинстве случаев мы наблюдаем плавный переход от структурной деформации к упруго-пластической. На рис. 5 представлены результаты изменения плотности, упругого последействия в осевом направлении и удельного электросопротивления для прессовок из порошка титана в зависимости от давления прессования. Кривая уплотнения для титана после МА расположена выше кривой для исходного титана (рис. 5, а). Это связано с тем, что насыпная плотность $Ti_{МА}$ больше ($\Theta_o = 0,45$), чем у $Ti_{исх}$ ($\Theta_o = 0,32$).

Одним из методов, позволяющих определить начало стадии пластической деформации, является построение вместе с кривой прессования зависи-

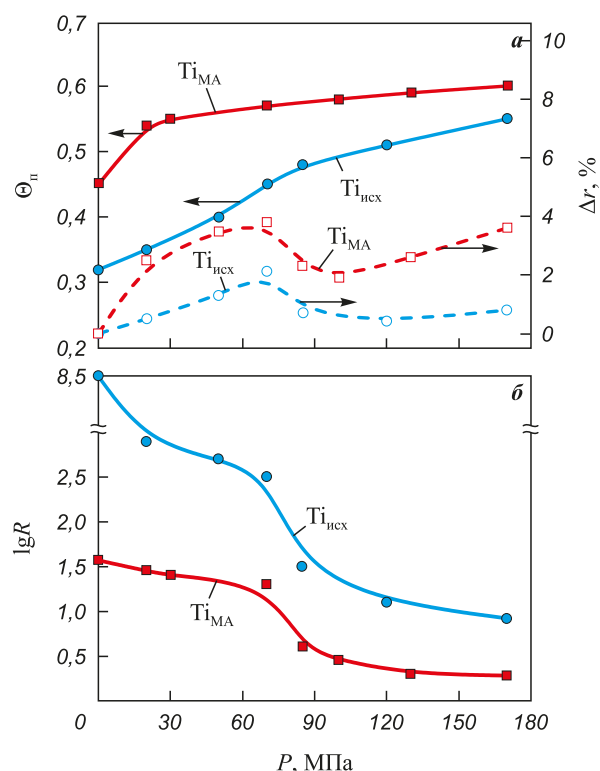


Рис. 5. Зависимости относительной плотности, упругого последействия (а) и удельного электросопротивления (б) от давления прессования порошков исходного титана и после МА

Fig. 5. Dependence of relative density and axial elastic springback (a), and specific electrical resistivity (b), on the compaction pressure for the starting and mechanically activated titanium powders

мости величины упругого последействия (Δr) в осевом направлении от давления прессования. Появление упругого последействия при повышении давления прессования можно связать с окончанием этапа структурной деформации и переходом к упругопластической деформации. Начальный рост параметра Δr вызван накоплением упругих напряжений на контактах, где прочность связи между частицами еще невелика. При увеличении давления прессования и превышения предела текучести начинается стадия пластической деформации частиц титана, на которой упругое последействие снижается. Это связано с тем, что скорость нарастания прочности между частицами оказывается выше таковой упругих напряжений. При дальнейшем повышении давления величина Δr возрастает, поскольку скорость нарастания упругих напряжений на контактах снова оказывается выше скорости нарастания прочности связи между частицами [21].

На рис. 5, а показаны зависимости величины упругого последействия в осевом направлении от давления прессования порошков исходного титана и после МА. Видно, что стадия пластической деформации, связанная со снижением Δr , начинается выше давления 85 МПа. Более высокая контактная поверхность между частицами $Ti_{МА}$ (по сравнению с $Ti_{исх}$) является причиной более высоких упругих напряжений (упругого последействия). Величина Δr определяется площадью контактной поверхности между частицами титана, на которой формируются эти напряжения. Чем она выше, тем больше Δr при одинаковом давлении прессования [21].

Площадь контактной поверхности между частицами определяет электропроводность порошков титана. В исследуемом диапазоне давлений электросопротивление прессовок из $Ti_{МА}$ ниже, чем из $Ti_{исх}$ (рис. 5, б), за счет округления частиц в процессе МА и увеличения контактной поверхности между ними. В начале стадии пластической деформации (от $P = 85$ МПа) наблюдается интенсивное снижение lgR , что связано с ускоренным ростом контактной поверхности между частицами титана (рис. 5, б).

На рис. 6 представлены зависимости относительной плотности и упругого последействия в осевом направлении от давления прессования порошков исходного бора и после МА. Видно, что уплотняемость $B_{МА}$ выше по сравнению с $B_{исх}$. Форма кривой Δr для $B_{МА}$ соответствует кривым, характерным для пластичных материалов, например титанового порошка (см. рис. 5, а). В интервале $P = 30 \div 50$ МПа для $B_{МА}$ наблюдается снижение величины Δr , и начинается стадия пластической деформации. При увеличении давления выше 60 МПа, так же как и в случае с порошками Ti , величина упругого последействия для $B_{МА}$ снова возрастает.

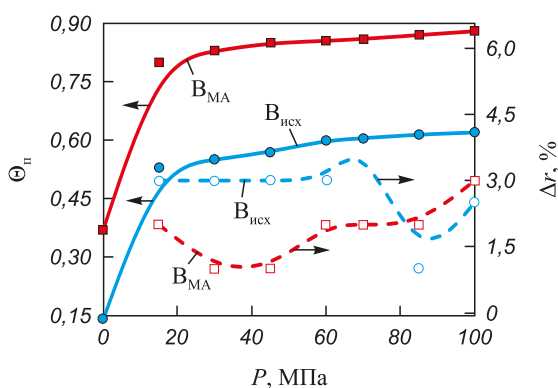


Рис. 6. Зависимости относительной плотности прессовок и упругого последействия от давления прессования исходного порошка бора и после МА

Fig. 6. Dependence of relative density and axial elastic springback on the compaction pressure for the starting and mechanically activated boron powders

Кривая упругого последействия для $B_{исх}$ располагается выше кривой для $B_{МА}$. Это связано с тем, что упругие свойства при прессовании $B_{исх}$ проявляются сильнее по сравнению с $B_{МА}$. Энергия прессования до давления 85 МПа (рис. 6) расходуется на разрушение арок и агломератов, которые определяют структуру исходного порошка бора. Поэтому стадия пластической деформации для $B_{исх}$ начинается позже по сравнению с $B_{МА}$ при $P > 85$ МПа.

Прессование смесей Ti + 2B

Для приготовления смесей использовались порошки титана и бора – исходных и после 40 ч МА ($Ti_{МА}$) и 30 ч ($B_{МА}$). Поскольку при смешивании в шаровой мельнице можно внести дополнительные неконтролируемые изменения в их характеристики, то для чистоты экспериментов этот процесс проводили вручную в керамической ступке.

На рис. 7 представлены зависимости изменения относительной плотности прессовок ($\Theta_{п}$) и величины их упругого последействия (Δr) в осевом направлении из смесей 1–4 от давления прессования.

Таблица 2. Характеристики смесей 1–4

Table 2. Characteristics of mixtures 1–4

№ смеси	Состав	Θ_{Ti} , г/см ³	Θ_B , г/см ³	V_B/V_{Ti}	B/Ti, об. %
1	$Ti_{исх} + 2B_{исх}$	1,44	0,25	2,6	72/28
2	$Ti_{МА} + 2B_{исх}$	2,03	0,25	3,6	78/22
3	$Ti_{исх} + 2B_{МА}$	1,44	0,67	1,0	50/50
4	$Ti_{МА} + 2B_{МА}$	2,03	0,67	1,4	58/42

В образцах 1 и 2 с использованием $B_{исх}$ загрузочный объем бора в 2,6 и 3,6 раза превышает объем титана (табл. 2), поэтому кривые 1, 2 и 5, 6 в этих случаях определяются в основном упругими свойствами исходного порошка бора. С уменьшением объемного содержания бора в смесях 3 и 4 (50/50 и 58/42 соответственно) их удается консолидировать до более высоких значений $\Theta_{п} = 0,8$.

Расчет соотношений загрузочных объемов компонентов в исходных смесях на примере смеси 1 приведен ниже:

- масса порошка титана в 100 г смеси – 69 г;
- насыпная плотность для $Ti_{исх}$ (Θ_{Ti}) – $0,32 \cdot 4,5 = 1,44$ г/см³ (где 4,5 г/см³ – плотность Ti);
- объем титана (V_{Ti}) в 100 г смеси – $69 \text{ г} / 1,44 \text{ г/см}^3 = 47,9 \text{ см}^3$;
- масса порошка бора в 100 г смеси ($Ti + 2B$) – 31 г;
- насыпная плотность $B_{исх}$ (Θ_B) – $0,14 \cdot 1,8 \text{ г/см}^3 = 0,25$ г/см³ (где 1,8 г/см³ – плотность аморфного бора);
- объем порошка бора (V_B) в 100 г смеси 1 – $31 \text{ г} / 0,25 \text{ г/см}^3 = 124 \text{ см}^3$;
- отношение объемов Ti и B в 100 г смеси: $V_B/V_{Ti} = 124/47,9 \sim 2,6$;
- соотношение объемных долей компонентов (B/Ti) в смеси, % – 72/28.

Результаты аналогичных расчетов для смесей 2–4 сведены в табл. 2.

Форма кривых упругого последействия для порошковых смесей 1 и 2 (рис. 7), где одной из составляющих является $B_{исх}$ (кр. 5, 6), свидетельствует о том, что во всем интервале давлений наблю-

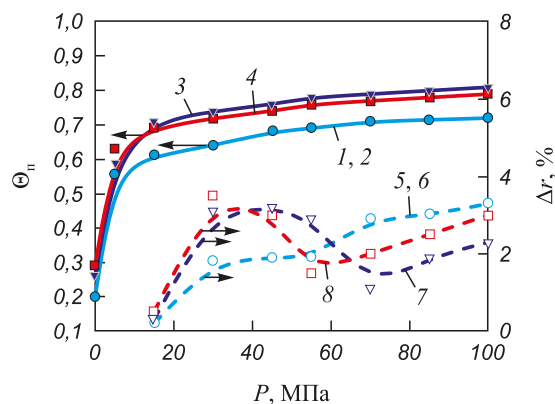


Рис. 7. Зависимости относительной плотности (1–4) и упругого последействия (5–8) для прессовок из смесей Ti + 2B от давления прессования

1, 5 – $Ti_{исх} + 2B_{исх}$; 2, 6 – $Ti_{МА} + 2B_{исх}$;
3, 7 – $Ti_{исх} + 2B_{МА}$; 4, 8 – $Ti_{МА} + 2B_{МА}$

Fig. 7. Dependence of relative density (1–4) and axial elastic springback (5–8) on the compaction pressure for Ti + 2B mixtures

1, 5 – $Ti_{исх} + 2B_{исх}$; 2, 6 – $Ti_{МА} + 2B_{исх}$;
3, 7 – $Ti_{исх} + 2B_{МА}$; 4, 8 – $Ti_{МА} + 2B_{МА}$

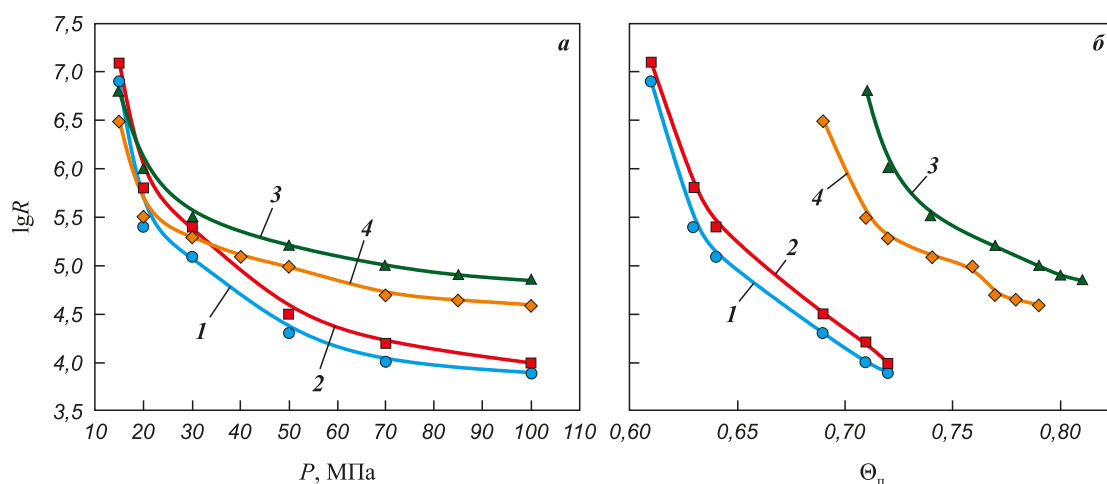


Рис. 8. Зависимости удельного электросопротивления от давления прессования (а) и относительной плотности смесей Ti + 2B 1–4 (б)

Fig. 8. Dependence of specific electrical resistivity on compaction pressure (a) and relative density of Ti + 2B mixtures 1–4 (b)

дается упругая деформация, а стадия пластической деформации практически отсутствует. При использовании в смесях B_{MA} наблюдалось снижение величины Δr в диапазоне $P = 50 \div 70$ МПа (рис. 7), которое можно интерпретировать как начало стадии пластической деформации. В этом интервале давлений она может реализоваться только за счет частиц бора, поскольку предел текучести титана находится выше 85 МПа (рис. 5). Частицы B_{MA} под давлением выше 30 МПа (рис. 6), проявляя свойства пластичности, могут играть роль смазки при уплотнении более крупных частиц титана. Смесей Ti с B_{MA} способны уплотняться до более высоких значений $\Theta_{\Pi} = 0,7 \div 0,8$ (рис. 7). Это подтверждается результатами измерения электросопротивления. Из рис. 8, б видно, что при более высокой плотности образцы, спрессованные из смесей 3 и 4, обладают более высоким электросопротивлением, чем полученные из смесей 1 и 2. Причиной этого, вероятно, является способность бора, за счет приобретенных в результате МА свойств пластичности при увеличении давления выше 30 МПа, «растекаться» между частицами титана, препятствуя росту контактной поверхности Ti–Ti.

Горение смесей Ti + 2B

В работах [12; 13] было показано, что температура горения смесей Ti + 2B зависит от площади реакционной поверхности исходных компонентов Ti и B. Чем больше контактная поверхность реагентов, тем выше температура в волне горения. Величина контактной поверхности ограничивается сверху удельной поверхностью более крупных частиц, в нашем случае – порошка титана ($S_{уд} = 0,4 \div 0,6$ м²/г). Поэтому чем выше удельная поверхность порошка

Ti, тем больше контактная поверхность Ti–B и тем выше температура в волне горения. Также площадь реакционной поверхности зависит от плотности спрессованных смесей. Однако, как показано в работах [12; 13], ее повышение может стимулировать рост температуры горения только до того момента, пока не начинается интенсивный рост контактной поверхности между частицами титана, что может увеличивать теплоотвод из зоны реакции и уменьшать температуру горения.

На рис. 9 представлены зависимости температуры и скорости горения от относительной плотности (Θ_{Π}) образцов, спрессованных из смесей 1–4. Видно, что образцы 3 и 4, где использовали B_{MA} , горят при более высоких температурах ($T_{max} \approx 2800 \div 2900$ °C) по сравнению со смесями 1 и 2, которые содержат $B_{исх}$ ($T_{max} \approx 2550 \div 2650$ °C). Максимумы T_r для смесей с B_{MA} (кр. 3 и 4) находятся при более высокой плотности ($\Theta_{\Pi} = 0,72$ и $0,74$) по сравнению со смесями с добавкой $B_{исх}$ ($\Theta_{\Pi} = 0,64$, кр. 1 и 2). Увеличение T_r до максимальных значений обеспечивается ростом контактной поверхности между реагентами (Ti–B) при повышении плотности. Уменьшение T_r от максимума сопровождается для всех смесей снижением электросопротивления ниже уровня $R \sim 10^5$ Ом·см, что свидетельствует об интенсивном росте контактной поверхности между частицами титана (см. рис. 8). Максимальные температуры горения смесей 1–4 соответствуют уровню удельного электросопротивления $\lg R \sim 5,0 \div 5,5$. При меньших его значениях величина T_r снижается.

На рис. 9, б представлены результаты измерения скорости горения исследуемых прессовок. Видно, что максимальные значения T_r и U_r для образцов смесей 3 и 4 находятся при разных величинах плот-

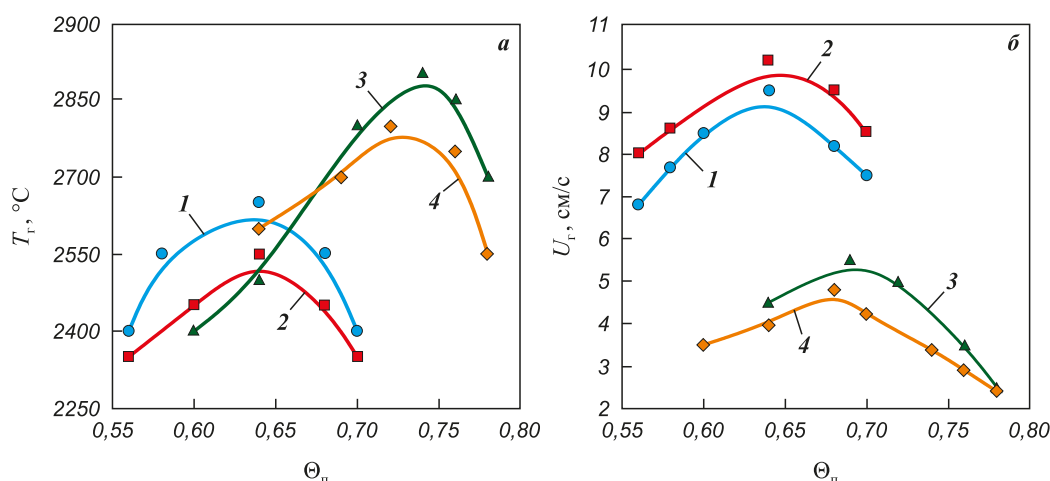


Рис. 9. Зависимости температуры и скорости горения (а) от относительной плотности образцов, спрессованных из смесей 1–4 (б)

Fig. 9. Dependence of combustion temperature and combustion-wave velocity (a) on the relative density of samples compacted from mixtures 1–4 (b)

ности, а для смесей 1 и 2 – при одинаковой – 0,64. Прессовки 1 и 2 в диапазоне $\Theta_n = 0,56 \div 0,70$ горят с более высокой скоростью (9,5–10,0 см/с) по сравнению со смесями 3 и 4 (4,8–5,5 см/с), для которых интервал Θ_n выше (0,6–0,78).

На скорость горения существенное влияние оказывают условия отвода примесных газов, выделяющихся в волне горения. Увеличение плотности прессовок затрудняет отвод примесных газов и снижает скорость горения.

Обсуждение результатов

Результаты исследований демонстрируют существенную зависимость параметров горения порошковых прессовок состава $\text{Ti} + 2\text{B}$ от условий подготовки шихты. Температура и скорость горения являются критически важными характеристиками для управления процессом СВС-компактирования, что в конечном счете детерминирует формирование микроструктуры и свойств получаемой керамики. Чем выше T_r и, соответственно, температура горячего прессования, тем с более плотной и совершенной структурой может быть получен керамический материал из TiB_2 . Максимально возможная площадь реакционной поверхности между частицами титана и бора, определяющая T_r , зависит в первую очередь от удельной поверхности используемого титанового порошка. Чем она больше, тем более высокие реакционную поверхность и температуру горения можно реализовать в процессе синтеза.

Механоактивация титанового порошка в шаровой мельнице, как показано выше (рис. 2), уменьшая удельную поверхность, может только снижать величину T_r . Поэтому для обеспечения условий синтеза

с максимальной температурой горения смешение порошков титана и бора в шаровой мельнице должно происходить в «мягких» условиях, при минимальном взаимодействии титана с размольными телами, обеспечивающими равномерное распределение компонентов по объему смеси.

Процесс МА порошка бора, напротив, приводит к разрушению арочной структуры, дроблению агломератов, более равномерному распределению частиц бора между частицами титана (см. результаты по измерению электропроводности, рис. 8) и увеличению контактной поверхности между реагентами. При прессовании смесей частицы $\text{B}_{\text{МА}}$ играют роль смазки, которая позволяет повысить относительную плотность шихтовых образцов до 0,70–0,75 без значительного увеличения контактной поверхности между частицами титана ($\lg R \sim 5,0 \div 5,5$). Поэтому предварительная обработка (МА) порошка бора перед смешиванием с порошком титана приводит к положительному результату, позволяя повысить величину T_r .

Зависимости температуры и скорости горения от плотности (рис. 9) имеют ярко выраженные максимумы. Максимальные значения T_r для образцов, спрессованных из смесей 1 и 2 с $\text{B}_{\text{исх}}$, достигаются при $\Theta_n = 0,64$, а для образцов смесей 3 и 4 – при 0,72–0,74. Электросопротивление шихтовых образцов, характеризующееся площадью контакта между частицами титана, при максимальных температурах горения составляет $\lg R \sim 5,0 \div 5,5$ (рис. 8 и 9). Прессовки из смесей 3 и 4 при одинаковой с образцами 1 и 2 площади контактной поверхности Ti-Ti (исходя из значений $\lg R \sim 5,0 \div 5,5$) при более высокой плотности, вероятно, обладают более высокой контактной поверхностью между реагентами Ti-B . Таким образом, максимальные значения T_r реализуются при повышенной кон-

тактной поверхности Ti–B и минимальной площади контактов между частицами титана. При увеличении контактной поверхности (Ti–Ti) и снижении удельного электросопротивления ниже 10^5 Ом·см температура горения снижается (рис. 9, а). Причиной этого могут быть улучшение теплоотвода из зоны реакции, а также затруднение отвода примесных газов из объема прессовок при повышении их плотности и образовании закрытой пористости.

Скорость горения является важным технологическим параметром в процессе СВС-компактирования, определяющим интервал времени для начала горячего прессования. В работе [23] было показано, что U_r – это характеристика, которая в основном зависит от условий отвода примесных газов и слабо зависит от T_r (рис. 9). Результаты, полученные в данной работе, подтверждают эти выводы. При более высокой температуре горения смесей 3 и 4 ($T_r^{\max} \approx 2800$ и 2900 °C) их максимальные скорости горения ($U_r^{\max} \approx 4,8$ и $5,5$ см/с) ниже, чем у образцов смесей 1 и 2 ($U_r^{\max} \approx 9,5$ и $10,2$ см/с при $T_r^{\max} \approx 2650$ и 2550 °C). Вероятно, причиной этого является более высокая плотность прессовок, при которой затрудняется отвод примесных газов, что и снижает скорость горения. Критической плотностью оказалось значение 0,8. Прессованные смеси 3 и 4 с плотностью 0,8 и выше поджечь не удалось.

Выводы

1. Показано, что предварительная МА порошков титана и бора оказывает существенное влияние на процесс уплотнения и закономерности горения приготовленных из них смесей. Установлено, что в процессе МА удельная поверхность порошка титана снижается. Это приводит к уменьшению реакционной поверхности Ti–B и снижению температуры горения.

2. Выявлено, что в процессе МА порошка бора его арочная структура разрушается, а агломераты диспергируются, что влечет за собой увеличение реакционной контактной поверхности (Ti–B) и повышение температуры в волне горения.

3. Установлено, что при уплотнении выше 30 МПа V_{MA} способен проявлять пластические свойства, что позволило консолидировать порошковые смеси Ti + 2B до относительной плотности 0,7–0,8. Использование механически активированных частиц бора в реакционных смесях с титаном позволило повысить температуру горения до 2900 °C.

4. Показано, что зависимости скорости и температуры горения от плотности имеют максимум. Максимальные значения U_r и T_r для смесей с $V_{исх}$ достигались при относительной плотности 0,64. Для смесей с $V_{МА}$ максимумы T_r были зафиксированы при $\Theta_0 = 0,72 \div 0,74$, а U_r – при 0,68.

5. Установлено отсутствие прямой корреляции между температурой и скоростью горения. Смесей с $V_{МА}$ горят с более высокой температурой ≈ 2900 °C и меньшей скоростью горения – 5,5 см/с, по сравнению со смесями с $V_{исх}$, у которых $T_r^{\max} \approx 2650$ °C при $U_r^{\max} \approx 10,2$ см/с. Вероятной причиной снижения скорости горения у смесей с $V_{МА}$ является затруднение фильтрации и отвода примесных газов при увеличении плотности шихтовых прессовок.

6. Обнаружена корреляция между уровнем электрического сопротивления и температурой горения: максимальные значения T_r соответствуют диапазону удельного электросопротивления шихтовых прессовок $R \sim 10^{5,0} - 10^{5,5}$ Ом·см. Снижение электросопротивления ниже этого уровня, связанное с увеличением площади контакта между частицами титана, приводит к уменьшению температуры горения.

Список литературы / References

1. Munro R.G., Material properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2000;105(5):709–720. <https://doi.org/10.6028/jres.105.057>
2. Murthy T.S.R.Ch., Sonber J.K., Sairam K., Bedse R., Chakravarty J. Development of refractory and rare earth metal borides & carbides for high temperature applications. *Materials Today: Proceedings*. 2016;3(9B):3104–3113. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.09.026>
3. Raju G.B., Basu B., Development of high temperature TiB₂-based ceramics. *Key Engineering Materials*. 2008;395:89–124. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.395.89>
4. Mukhopadhyay A., Raju G.B., Basu B., Suri A.K., Correlation between phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB₂-based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(3):505–516. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.030>
5. Wang W., Fu Z., Wang H., Yuan R. Influence of hot-pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002;22(7):1045–1049. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00424-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00424-1)
6. Mroz C. Titanium diboride. *American Ceramic Society Bulletin*. 1995;74(6):158–159.
7. Cheloui H., Zhang Z., Shen X., Wang F., Lee S. Microstructure and mechanical properties of TiB–TiB₂ ceramic matrix composites fabricated by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 2011;528(10–11):3849–3853. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.096>
8. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
9. Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах. В сб. науч. статей: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика*. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333–353.


10. Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения. *Физика горения и взрыва*. 1978;(3):70–75.
Akopyan A.G., Dolukhanyan S.K., Borovinskaya I.P. Interaction of titanium, boron and carbon in the combustion mode. *Fizika goreniya i vzryva*. 1978;(3):70–75. (In Russ.).
11. Азатян Т.С., Мальцев В.М., Мержанов А.Г., Селезнев В.А. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором. *Физика горения и взрыва*. 1980;16(2):37–42.
Azatyan T.S., Maltsev V.M., Merzhanov A.G., Seleznev V.A. On the mechanism of propagation of the combustion wave in mixtures of titanium with boron. *Fizika goreniya i vzryva*. 1980;16(2):37–42. (In Russ.).
12. Лепакова О.К., Расколенко Л.Г., Максимов Ю.М. Исследование боридных фаз титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Неорганические материалы*. 2000;36(6):690–697.
Lepakova O.K., Raskolenko L.G., Maksimov Yu.M. Investigation of titanium boride phases obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *Neorganicheskie materialy*. 2000;36(6):690–697. (In Russ.).
13. Пономарев М.А., Щербаков В.А., Штейнберг А.С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан–бор. *Доклады АН СССР*. 1995;340(5):642–645.
Ponomarev M.A., Shcherbakov V.A., Shteinberg A.S. Regularities of combustion of thin layers of titanium–boron powder mixture. *Doklady AS USSR*. 1995;340(5):642–645. (In Russ.).
14. Tavazde G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. 156 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-35205-8>
15. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D. Burning velocity of double-layer Ti + 2B strips: Influence of clearance space. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2018;27(2):103–106.
<https://doi.org/10.3103/S1061386218020164>
16. Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Блинова Т.В., Питюлин А.Н. Технологические аспекты получения компактного диборида титана методом СВС. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1994;(3):51–55.
Bogatov Yu.V., Levashov E.A., Blinova T.V., Pityulin A.N. Technological aspects of obtaining compact titanium diboride by SHS. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1994;(3):51–55. (In Russ.).
17. Щербаков В.А., Гряднов А.Н., Сачкова Н.В., Самохин А.В. СВС-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома. *Письма о материалах*. 2015;5(1):20–23.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-20-23>
Shcherbakov V.A., Gryadnov A.N., Sachkova N.V., Samokhin A.V. SHS-compacting of ceramic composites based on titanium and chromium borides. *Pis'ma o materialakh*. 2015;5(1):20–23. (In Russ.).
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-20-23>
18. Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербаков В.А. Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана. *Перспективные материалы*. 2020;(3):50–60.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-3-50-60>
Bogatov Yu.V., Barinov V.Yu., Shcherbakov V.A. Influence of titanium powder morphology on SHS parameters and structure of compact titanium diboride. *Perspektivnye materialy*. 2020;(3):50–60. (In Russ.).
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-3-50-60>
19. Богатов Ю.В., Щербаков В.А., Боярченко О.Д. Получение плотного TiB₂ методом силового СВС-компактирования с использованием механической активации реагентов. *Неорганические материалы*. 2021;57(10):1122–1127.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21100018>
Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A., Boyarchenko O.D. Preparation of dense TiB₂ by forced self-propagating high-temperature synthesis compaction with mechanical activation of reagents. *Inorganic Materials*. 2021;57(10):1061–1066.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521100010>
20. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом МИСИС, 2011. 378 с.
21. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия. 1991. 432 с.
22. Цеменко В.Н. Деформирование порошковых сред. СПб: Изд. СПбГТУ, 2001. 104 с.
23. Богатов Ю.В., Щербаков В.А. Конвективное горение механоактивированной смеси Ti + C в условиях силового СВС-компактирования. *Физика горения и взрыва*. 2023;59(3):109–117.
Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. Convective combustion of a mechanically activated Ti + C mixture under forced SHS compaction. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2023;59(3):353–361.
<https://doi.org/10.1134/S0010508223030103>


Сведения об авторах




Information about the Authors


Юрий Владимирович Богатов – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

 **ORCID:** 0000-0002-7329-2898

 **E-mail:** xxbroddy@gmail.com

Yuri V. Bogatov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory of Energy-Assisted Physicochemical Processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences (ISMAN)

 **ORCID:** 0000-0002-7329-2898


 **E-mail:** xxbroddy@gmail.com

Владимир Андреевич Щербаков – д.ф.-м.н., зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов, ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0001-5682-3792

 **E-mail:** vladimir@ism.ac.ru

Vladimir A. Shcherbakov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of Energy-Assisted Physicochemical Processes, ISMAN

 **ORCID:** 0000-0001-5682-3792

 **E-mail:** vladimir@ism.ac.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Ю. В. Богатов – определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи.

В. А. Щербаков – участие в обсуждении результатов и написание статьи.

Yu. V. Bogatov – conceptualization, experimental work, data analysis, writing and preparation of the manuscript.

V. A. Shcherbakov – discussion of the results, contribution to manuscript writing.

Статья поступила 01.03.2025 г.
Доработана 20.05.2025 г.
Принята к публикации 23.05.2025 г.

Received 01.03.2025
Revised 20.05.2025
Accepted 23.05.2025