

УДК 621.762 : 621.777

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-21-29

## Получение твердосплавного материала методом СВС-прессования в открытой матрице

© 2019 г. Ю.В. Богатов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 03.05.19 г., доработана 11.09.19 г., подписана в печать 16.09.19 г.

Исследовалась возможность проведения СВС для состава (мас.%) 81,5Ti + 18,5В на воздухе с последующим прессованием продуктов горения в открытой стальной матрице, стенки которой ограничивают их радиальное течение, в условиях жесткого теплоотвода без использования промежуточной сыпучей среды теплоизолятора. Проведена оптимизация режимов подготовки реакционных порошковых смесей к синтезу. Для исходных порошков и реакционных смесей определены такие технологические характеристики, как насыпная плотность, уплотняемость, упругое последствие, оценивалась прочность прессовок. Показано, что в условиях интенсивного газоотделения при горении существует взаимосвязь между прочностью шихтовых прессовок, скоростью горения и изменением их объема после сгорания на воздухе. Установлена оптимальная плотность шихтовых прессовок, равная 0,75, соответствующая максимальной скорости горения без выбросов шихты при минимальном изменении объема. В результате проведенной оптимизации показана возможность эффективного и безопасного проведения процесса синтеза без использования промежуточной сыпучей среды теплоизолятора. В условиях СВС-компактирования в открытой стальной матрице получены твердосплавные пластины диаметром 60 мм и толщиной 11 мм. Структура полученного твердого сплава является уникальной с пористостью менее 0,5 % и состоит из диборида титана (~ 60 мас.%) и связующей фазы на основе титана (~ 40 мас. %). Такую структуру, полученную вследствие ускоренного охлаждения, можно определить как неравновесную, поскольку в соответствии с диаграммой состояния Ti–B основной фазой для исследуемого состава должен быть моноборид титана (TiB). Микротвердость изготовленного твердого сплава составляет  $HV = 18000$  МПа.

**Ключевые слова:** шихтовые прессовки, технологические характеристики порошков, уплотняемость, прочность, скорость горения, СВС-компактирование в открытой матрице, твердый сплав, диборид титана.

**Богатов Ю.В.** – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: xxbroddy@gmail.com.

**Для цитирования:** Богатов Ю.В. Получение твердосплавного материала методом СВС-прессования в открытой матрице. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 4. С. 21–29.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-21-29.

*Bogatov Yu.V.*

### **Hard alloy production by SHS compaction in an open die**

The paper investigates the possibility of carrying out SHS for the Ti (81.5 wt.%) + B (18.5 wt.%) composition in the air followed by pressing combustion products in an open steel die with walls limiting their radial flow under tough heat dissipation conditions without the use of an intermediate loose medium of the heat insulator. Modes of reaction powder mixture preparation for synthesis were optimized. Such process characteristics as bulk density, compaction, elastic aftereffect were determined for initial powders and reaction mixtures, and the strength of compactations was estimated. It is shown that there is a relationship between the strength of charge compacts, combustion rate and changes in their volume after combustion in the air under intensive gas liberation during combustion. The optimal charge compact density was found equal to 0.75 corresponding to the maximum combustion rate without charge emissions with a minimum change in volume. As a result of the optimization, the possibility of effective and safe conduct synthesis process without the use of an intermediate loose medium of the heat insulator is shown. Hard-alloy plates with a diameter of 60 mm and a thickness of 11 mm were obtained in the open steel die under SHS compaction conditions. The structure of the resulting hard alloy is unique with a porosity of less than 0.5 %. It consists of titanium diboride (~60 wt.%) and titanium-based binder phase (~ 40 wt.%). Such a structure obtained as a result of accelerated cooling can be defined as nonequilibrium, since the main phase for the studied composition should be titanium monoboride (TiB) in accordance with the Ti–B state diagram. The microhardness of the fabricated hard alloy is  $HV = 18000$  MPa.

**Keywords:** charge compacts, process characteristics of powders, compactability, strength, combustion rate, SHS compaction in an open die, hard alloy, titanium diboride.

**Bogatov Yu.V.** – Cand. Sci. (Tech.), researcher of the laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Akad. Osip'yan str., 8). E-mail: xxbroddy@gmail.com.

**Citation:** Bogatov Yu.V. Hard alloy production by SHS compaction in an open die. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2019. No. 4. P. 21–29 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-21-29.

## Введение

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из перспективных способов получения новых твердосплавных материалов с минимальной пористостью. Наибольшее количество исследований посвящено методу СВС-компактирования в песчаной пресс-форме [1, 2]. Также известно о работах по прессованию продуктов синтеза в жесткой пресс-форме [3] и «свободным сжатием» [4–6].

Метод СВС-компактирования с использованием песчаной пресс-формы получил заслуженное признание как новое технологическое направление, поскольку позволял решать ряд вопросов, связанных с безопасностью и эффективностью изготовления твердосплавных пластин. Применением промежуточной песчаной среды между продуктами синтеза и элементами пресс-оснастки предотвращалось разбрасывание шихты при горении, ограничивался рост «объема» шихтовых прессовок в процессе горения, обеспечивались относительно спокойный газоотвод, теплоизоляция и последующее прессование с возможностью достаточно простого извлечения горячих продуктов синтеза без повреждения самой пресс-оснастки. Однако, несмотря на очевидные преимущества этого метода, существует и ряд недостатков, присутствующих только этой технологической схеме: достаточно большой дефектный слой на твердосплавных пластинах, для удаления которого требуется существенная механическая обработка алмазным инструментом; краевые эффекты, связанные с неравномерным распределением давления внутри песчаной пресс-формы при горячем прессовании; определенная зависимость свойств твердого сплава от характеристик песчаной среды [7]. Поэтому если минимизировать рост «объема» прессованных образцов при синтезе, решить проблему разбрасывания шихты при горении на воздухе и обеспечить достаточно спокойный процесс газоотвода, то можно проводить синтез и компактирование без использования промежуточной сыпучей среды.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности проведения СВС для системы Ti—V на воздухе с последующим прессованием продуктов горения в открытой матрице в условиях жесткого теплоотвода без использования промежуточной сыпучей среды теплоизолятора. Схема прессования представлена на рис. 1.

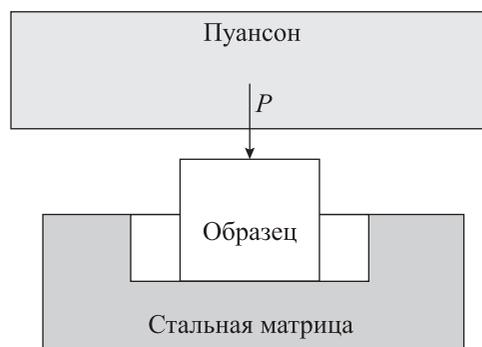


Рис. 1. Схема СВС-прессования в открытой матрице

## Методика эксперимента

В работе для приготовления реакционной шихты были использованы порошки титана марки ПТС и порошок аморфного технического бора (ТУ 113-12-132-83) с содержанием бора не менее 93 %. Составы шихтовых смесей соответствовали монобориду титана: 81,5 мас.% Ti + 18,5 мас.% В. Исходные порошки смешивали в цилиндрических шаровых мельницах при соотношении шихты и шаров 1 : 6 в течение 18 ч. Спрессованные образцы диаметром 50 мм и весом 125 г помещали на дно цилиндрической стальной матрицы, стенки которой ограничивали радиальное течение продуктов синтеза после приложения давления сверху (см. рис. 1). Инициирование процесса горения проводили с помощью вольфрамовой спирали.

Из практики порошковой металлургии известно [8], что помимо химических и физических свойств порошков принято определять их технологические показатели: насыпную плотность, плотность утряски, угол естественного откоса, текучесть, уплотняемость, прессуемость, формуемость. В рамках поставленной задачи определяли насыпную плотность для порошков исходных и после смешения, уплотняемость полученных порошковых смесей, а также проводили анализ применительно к особенностям горения шихтового состава Ti + 18,5 мас.% В.

Определение насыпной плотности проводили с помощью стеклянного цилиндрического сосуда с известным объемом 270 см<sup>3</sup>, в который с расстояния 50 мм через воронку диаметром 10 мм сыпались используемые порошки титана, бора и их смеси. Полученные значения по результатам 3–5 проб усредняли. Для титанового порошка марки ПТС насыпная плотность составляла 0,82 г/см<sup>3</sup>, в относительных единицах —  $\theta_{Ti} = 0,18$ , для бора

аморфного коричневого —  $0,30 \text{ г/см}^3$  и  $\theta_B = 0,17$  соответственно. Для расчетов применяли значения плотностей компактных титана ( $4,5 \text{ г/см}^3$ ) и аморфного бора ( $1,73 \text{ г/см}^3$ ).

Фазовый состав твердосплавных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в медном излучении с монохроматором на вторичном пучке. Микроструктуру образцов и химический элементный состав изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra Plus» (Carl Zeiss, Германия) с системой рентгеновского микроанализа «INCA Energy 350 XT» (Oxford Instruments Co., Великобритания).

## Исследование свойств порошковых смесей

После смешения шихтовые смеси выгружали и определяли их насыпную плотность по результатам усреднения 3 проб, которая составила  $1,07 \text{ г/см}^3$ , в относительных единицах —  $0,31$  с учетом того, что расчетная теоретическая плотность компактной смеси для исследуемого состава —  $3,4 \text{ г/см}^3$ . Прессование 5 образцов (табл. 1) из порошковой смеси проводили в пресс-форме диаметром  $50 \text{ мм}$  в интервале давлений  $P = 5 \div 80 \text{ МПа}$ . Фиксировали разницу между положениями пуансона пресс-формы под нагрузкой и после снятия давления, которая определяла величину упругого последствия —  $\varepsilon = (h_1 - h_0)/h_0$ . После извлечения из пресс-формы у шихтовых брикетов измеряли высоту ( $h$ ) и диаметр ( $d$ ) и рассчитывали относительную плотность ( $\theta$ ). Результаты измерений представлены в табл. 1.

Упругое последствие при  $P = 5 \div 25 \text{ МПа}$  практически отсутствует, что можно связать с 1-й стадией уплотнения — структурной деформацией [8, 9]. При давлениях выше  $25 \text{ МПа}$  происходит

переход к следующим двум стадиям уплотнения — упругой и пластической деформациям, которые на практике часто протекают одновременно [8, 9]. Прессование выше  $80 \text{ МПа}$  сопровождается экстремальным ростом величины упругого последствия и резким снижением удельного электросопротивления ( $\rho$ ), что, вероятно, связано со значительным увеличением контактной поверхности между частицами титана. Это также подтверждается торможением роста плотности с повышением давления прессования на кривой уплотнения до  $80 \text{ МПа}$  (рис. 2). В предпоследней колонке табл. 1 представлены данные по коэффициенту обжата прессовок ( $K_{\text{обж}}$ ), рассчитанному как отношение плотности прессованных образцов к насыпной плотности шихты [8].

Кривая уплотнения в логарифмических координатах (рис. 3) также подтверждает смену механизма уплотнения выше давления прессования  $25 \text{ МПа}$  ( $\lg P = 0,4$ ), о чем свидетельствует изменение угла наклона кривой прессования к оси абсцисс.

Относительный объем прессовки ( $V_{\text{отн}}$  на рис. 3) представляет из себя безразмерную величину, обратную относительной плотности. В отличие от

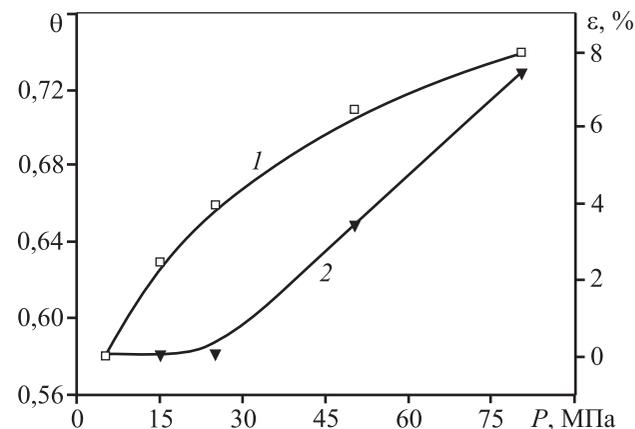
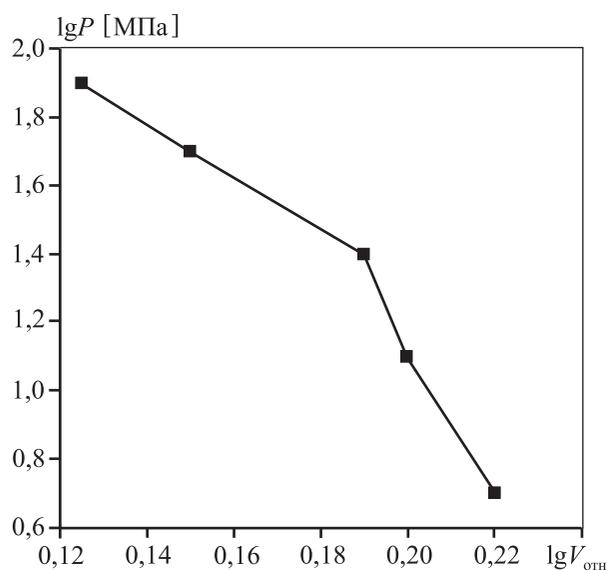


Рис. 2. Зависимости относительной плотности прессовок (1) и их упругого последствия (2) от давления прессования

Таблица 1. Характеристики шихтовых прессовок

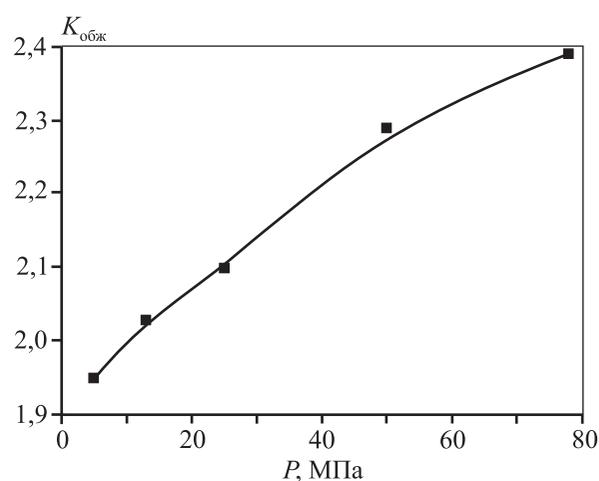
№ образца	$P$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$h$ , мм	$d$ , мм	$\theta$	$K_{\text{обж}}$	$\rho$ , Ом·см
1	5,0	0,5	28,0	50,2	0,60	1,93	$8,5 \cdot 10^6$
2	13	0,5	26,5	50,2	0,63	2,03	$2,5 \cdot 10^6$
3	25	1,2	25,5	50,5	0,65	2,10	$8,5 \cdot 10^5$
4	50	3,5	23,5	50,6	0,71	2,29	$7,5 \cdot 10^3$
5	78	7,3	22,0	51,0	0,75	2,39	$1,5 \cdot 10^3$



**Рис. 3.** Зависимость относительного объема (плотности) прессовок от давления в логарифмических координатах

прессования монопорошков, зависимость плотности от давления в логарифмических координатах не является прямой линией, что может свидетельствовать о том, что классическая теория [9] плохо описывает прессование двухкомпонентной смеси с сильно различающимися по плотностям компонентами. Однако следует отметить, что из практики прессования монопорошков [8] известно, что логарифмическая кривая с выпуклостью вверх свидетельствует о более твердой наружной поверхности частиц порошка по сравнению с внутренней [8]. В нашем случае, поскольку частицы титана по размерам отличаются от частиц бора на порядок, такую форму кривой можно связать с упрочнением поверхности Ti-частиц за счет увеличения площади контакта с В-частицами при прессовании.

Коэффициент обжатия ( $K_{обж}$ ) — еще одна технологическая характеристика прессовок, используемая для оценки их прочности (рис. 4). Прочность прессовок в нашем случае напрямую связана с величиной контактной поверхности между частицами титана и хорошо описывается зависимостью удельного электросопротивления прессовок ( $\rho$ ) от плотности и давления прессования (см. табл. 1). Поскольку зависимости  $\rho$  и  $K_{обж}$  от  $P$  аналогичны (обе характеристики увеличиваются с ростом давления прессования), то в нашем случае  $K_{обж}$  можно использовать для оценки прочности прессовок. Чем больше  $K_{обж}$ , тем выше прочность. Как будет показано ниже, в условиях интенсивно-



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента обжатия от давления прессования

го газовыделения прочность прессовок — одна из важнейших характеристик, определяющая скорость горения, от которой, в свою очередь, зависят теплофизические параметры горячего прессования, а в конечном счете — свойства твердосплавных материалов.

### Исследование процесса горения

Все прессованные брикеты поджигали в свободном состоянии с помощью вольфрамовой спирали и термодинамическим методом определяли скорости горения ( $U_r$ ). Результаты их измерений, а также количественная оценка увеличения объемов образцов после сгорания относительно начального объема шихтовых прессовок ( $\Delta V/V_0$ ), масса образцов после сгорания в зависимости от плотности ( $\theta$ ) и характеристик прочности ( $K_{обж}$ ) представлены в табл. 2. Все образцы в разной степени увеличивались в размерах с искажением первоначальной формы. У образцов 4 и 5 с большей начальной плотностью наблюдались более высокие скорости горения и меньшее изменение в размерах.

Объем сгоревших на воздухе шихтовых брикетов определяли методом гидростатического взвешивания после помещения их в расплавленный парафин с целью образования на поверхности пленки, защищающей от проникновения внутрь воды из-за наличия открытой пористости. Из данных табл. 2 можно сделать вывод, что в условиях интенсивного газоотделения существует взаимосвязь между увеличением объема образцов после сгорания на воздухе, скоростью горения и проч-

Таблица 2. Характеристики сгоревших на воздухе образцов

№ образца	$\theta$	$\Delta V/V_0, \%$	$U_r, \text{см/с}$	Масса, г	$K_{\text{обж}}$
1	0,60	53	1,8	120	1,93
2	0,63	39	2,2	123	2,03
3	0,65	37	2,5	126	2,10
4	0,71	30	2,8	126	2,29
5	0,75	10	3,1	129	2,39

ностью прессовок. Поэтому целесообразно построить графики зависимостей скорости горения и изменения объемов шихтовых прессовок от показателя их прочности (рис. 5).

Образцы после сгорания взвешивали (см. табл. 2) — на их конечную массу влияли, во-первых, степень их разбрасывания в процессе горения (потеря массы), а во-вторых, поглощение кислорода и азота из воздуха (прибавка массы). В результате масса всех образцов увеличилась (начальная масса шихты 115 г). Оба описанных процесса негативны для получения компактных изделий, что в условиях горения на воздухе с последующим прессованием ставит задачу сведения их влияния к минимуму.

Из представленных результатов следует, что скорость горения шихтовых брикетов возрастает приблизительно на 70 % с повышением их плотности и прочности, что является следствием увеличения контактной поверхности частиц. Аналогичным образом ведет себя характеристика  $\Delta V/V_0$ , что

указывает на тесную взаимосвязь между временем сгорания образцов и их ростом: шихтовые брикеты, сгорающие с большей скоростью, увеличивают свой объем в меньшей степени.

Анализируя полученные результаты, можно прийти к выводу, что поскольку образец 1 имел минимальную из всех скорость горения, максимальную потерю массы (максимальный выброс горячей шихты за пределы прессовки), минимальную прочность и, как следствие, наибольшее увеличение объема после сгорания, то он наименее перспективен для использования в данной технологической схеме синтеза.

И напротив, образец 5 при максимальных значениях плотности и прочности, наибольшей скорости горения и минимальном изменении в объеме после сгорания является более технологичным (по сравнению с остальными) для СВС-компактирования в открытой стальной матрице.

## Обсуждение результатов по горению и прессованию

Увеличение скорости горения с ростом плотности прессовок для нашего состава хорошо объясняется в рамках модели плавления, капиллярного растекания частиц титана по частицам сажи, бора с последующим реакционным взаимодействием [10]. Повышение плотности и площади контактов частиц прессовок оказывает влияние на скорость горения через изменение теплопроводности шихты и сокращение общей протяженности капилляров, увеличивая  $U_r$ . В работе [11] отмечалась прямая зависимость скорости горения шихтовых смесей с титановыми порошками от электропроводности прессовок, которая, в свою очередь, определяется площадью контактной поверхности между титановыми частицами и напрямую связана с прочностью шихтовых брикетов. Фактором, снижающим  $U_r$  в прессованном брикете, является

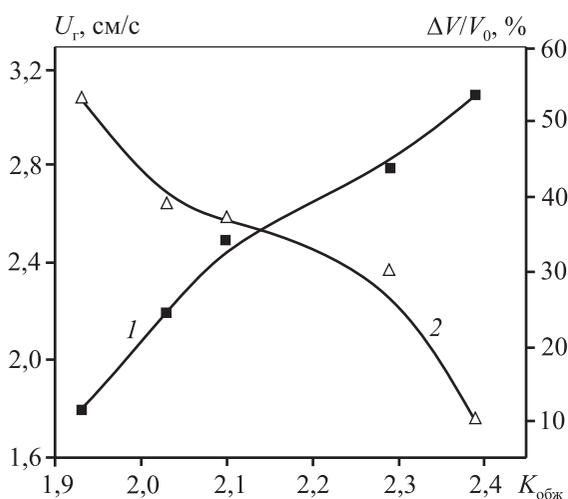


Рис. 5. Зависимости скорости горения (1) и изменения объема прессовок (2) от их прочности

ся интенсивное газоотделение, сопровождающее движение фронта горения. Каркас прессованных брикетов оказывает в разной степени (в зависимости от прочности) сопротивление выбросу из их объемов при горении газов. В условиях интенсивного газовойделения с повышением прочности прессовок увеличивается скорость горения.

Еще одним фактором, влияющим на скорость горения, является соотношение объема участвующего в капиллярном растекании титанового расплава и объема пор — капилляров из порошка бора. Реакционное взаимодействие во фронте горения протекает наиболее полно в случае равенства объемов пор и титанового расплава. Именно это условие, по данным работы [12], обеспечивает максимум на кривой зависимости скорости горения от плотности.

По данным [13], именно образование  $TiB_2$  является ведущей реакцией в процессе взаимодействия титана и бора. Принимая во внимание эти результаты, рассчитаем для нашего исследуемого состава объем пор, равный объему расплавленного титана, необходимому для образования  $TiB_2$ . Учитывая, что после плавления титан увеличивает свой объем на 10 %, получим, что условия, при которых образуется максимальная реакционная поверхность во фронте горения, соответствуют пористости ~25 %.

Результаты по скорости горения образцов, представленные выше, хорошо соответствуют расчетной величине оптимальной пористости. Минимальное время сгорания соответствует прессованному брикету с плотностью 0,75. Такое значение оптимальной пористости (25 %) объясняет отсутствие максимума на графике скорости горения от плотности. Получение более плотных шихтовых брикетов (более 75 %) не представляется технически возможным, поскольку используемое давление прессования сопровождалось резким увеличением упругого последействия. Это указывает на достижение максимально возможной плотности в данных условиях предварительного прессования.

## Синтез твердосплавных заготовок и исследование их структуры

Проведенные исследования по оптимизации параметров горения и свойств шихтовых брикетов показали, что образец 5 является наиболее технологичным для проведения СВС с последующим компактированием в жесткой стальной матрице. Шихтовые прессовки, соответствующие режиму

приговления 5, помещенные на дно стальной матрицы (см. рис. 1), спокойно сгорали без выбросов шихты за 2,0—2,5 с, после чего через 1—2 с к ним прикладывалось давление ~100 МПа с выдержкой 2,0 с. Затем горячепрессованные образцы, представляющие в итоге пластины диаметром 60 мм и толщиной 11 мм, извлекали из матрицы и охлаждали. Взвешивание образцов после охлаждения показало, что потери их массы составляют 10—12 % от начальной. Сравнивая их свойства с характеристиками образцов, сгоревших на воздухе без компактирования (см. табл. 2), можно сделать вывод, что уплотнение и деформация продуктов синтеза предотвращают их насыщение кислородом и азотом из воздуха.

Полученные таким образом твердосплавные заготовки шлифовали и резали алмазным инструментом, после чего готовили шлифы для рентгенофазового и микроструктурного анализов.

Рентгенофазовый анализ показал, что состав синтезированных сплавов в основном определяется  $TiB_2$  (~60 %) и титановой связкой (~40 %) с растворенным в ней бором. Также присутствуют следы фазы  $TiB$ , содержание которой не превышает 5 мас. %.

Исследование микроструктуры верхней и нижней части образцов не выявило характерных различий, что может быть связано с уплотнением и деформацией образцов при достаточно большом количестве жидкой фазы на основе титана.

Микроструктура компактных образцов приведена на рис. 6. Общая пористость не превышала 0,5 %. Количественный анализ показал, что темная фаза (см. 1 и 2 на рис. 6) размером 1—2 мкм, по составу соответствующая дибориду титана, находится в окружении более светлой фазы (4, 5) с меньшим содержанием бора, представляющей из себя твердый раствор бора в титане. Светлая фаза, являющаяся связующей между диборидными зернами, также неоднородна. Внутри нее кристаллизуются в небольшом количестве (~3 мас. %) включения игольчатой формы (3, 6), по составу близкие к монобориду титана. Избыточное содержание титана в исходной композиции ( $TiB_2 + 40 \text{ мас. \% B}$ ) привело к тому, что в конечном продукте отсутствует непрерывный каркас из боридных зерен. При такой микроструктуре, содержащей пластичную матрицу, облегчаются условия деформации материала, включающего хрупкие боридные фазы  $TiB_2$  и  $TiB$ .

Известно немного исследовательских и технологических работ, посвященных горению и по-

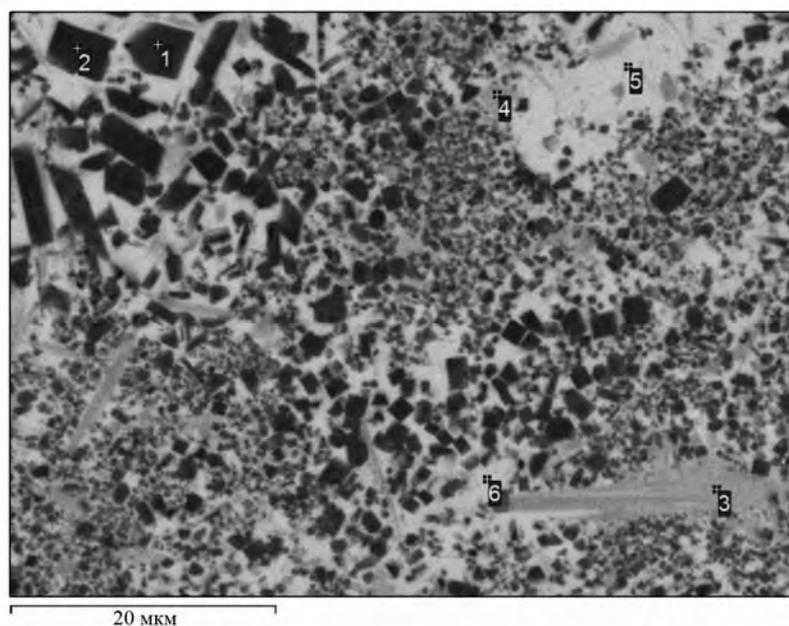


Рис. 6. Характерная микроструктура твердосплавных образцов после синтеза

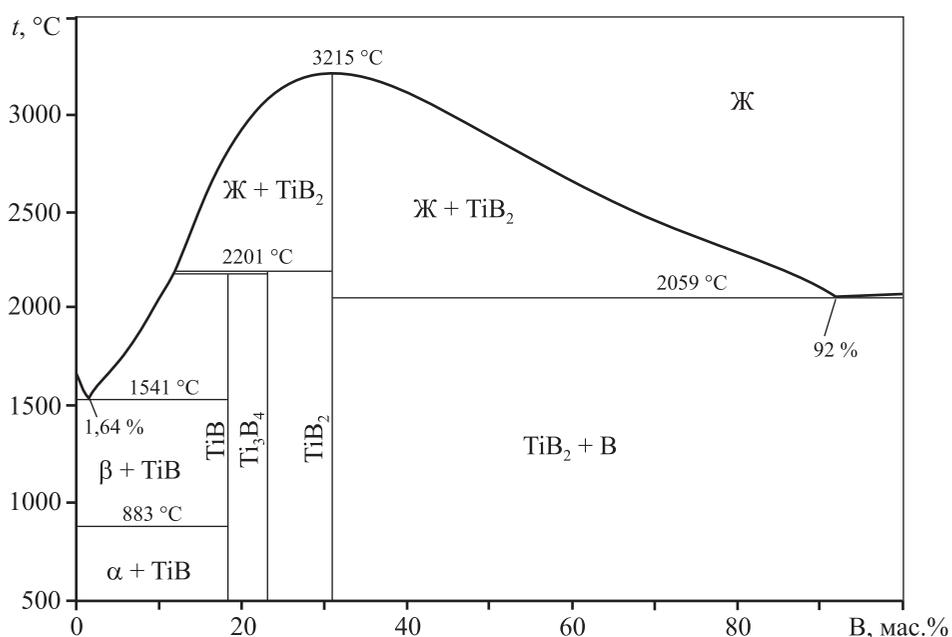


Рис. 7. Диаграмма состояния Ti–B

лучению компактных материалов в системе титан–бор [14–22]. Наиболее близкие по тематике исследования приведены в [15–17]. В них измерялись параметры горения и изучались вопросы структурообразования в зависимости от содержания бора в шихтовых брикетах составов Ti–B при СВС-компактировании. По данным [16], основной фазой в компактных материалах, аналогичных на-

шему составу (Ti + 18,5 мас.% B), являлся моноборид титана (TiB), что полностью соответствовало равновесной диаграмме состояния Ti–B (рис. 7).

В условиях использования новой технологической схемы синтеза для шихтового состава Ti + 18,5 мас.% B получены твердосплавные образцы, структура которых определялась в основном диборидом титана (~60 %) и титановой связкой

(~40 мас.%). Поскольку этот результат не согласуется с диаграммой состояния Ti—В, а также с ранее полученными результатами [15—17], структуру полученного в нашем случае сплава можно считать неравновесной.

Микротвердость полученного сплава, определенная по стандартной методике [23], составила  $HV = 18000$  МПа.

## Заключение

В результате оптимизации параметров синтеза и режимов подготовки реакционных порошковых смесей показана возможность проведения эффективного и безопасного процесса СВС-компактирования в открытой стальной матрице. Показано, что основным параметром, обеспечивающим возможность технологического использования новой схемы, является максимальная прочность шихтовых прессовок. Получен компактный твердосплавный материал с минимальной пористостью (<0,5 %) и уникальным фазовым составом (60TiB<sub>2</sub>—40Ti), не соответствующим равновесной диаграмме состояния Ti—В, что, вероятно, связано с условиями ускоренного охлаждения.

*Автор выражает благодарность проф. А.М. Столину за постановку задачи и предоставление возможности использования ресурсов своей лаборатории при проведении работы, а также А.П. Чижикову и А.С. Константинову за непосредственное участие при изготовлении образцов для исследований.*

## Литература/References

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Черноголовка: ИСМАН РАН, 1989.  
*Merzhanov A.G.* Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of searches and finds. Chernogolovka: ISMAN RAS, 1989 (In Russ.).
2. Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах. В кн.: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика*. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333—353.  
*Pityulin A.N.* Power compaction in SHS processes. In: *Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice*. Chernogolovka: Territoriya, 2001. P. 333—353 (In Russ.).
3. Епишин К.Л., Питюлин А.Н., Мержанов А.Г. Уплотнение материалов, образующихся при СВС. *Порошк. металлургия*. 1992. No. 6. С. 14—19.  
*Epishin K.L., Pityulin A.N., Merzhanov A.G.* Compaction of materials formed during SHS. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1992. No. 6. P. 14—19 (In Russ.).
4. Столин А.М., Бажин П.М., Константинов А.С., Алымов М.И. Получение крупногабаритных компактных плит из керамических порошковых материалов методом свободного СВС-сжатия. *Докл. Академии наук*. 2018. Т. 480. No. 6. С. 681—683.  
*Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Alymov M.I.* Production of large compact plates of ceramic powder materials by free SHS-compression. *Doklady Akademii nauk*. 2018. Vol. 480. No. 6. P. 681—683 (In Russ.).
5. Бажин П.М., Столин А.М., Константинов А.С., Коститсына Е.В., Игнатов А.С. Ceramic Ti—В composites synthesized by combustion followed by high-temperature deformation. *Materials*. 2016. Vol. 9. Iss. 12. No. 1027. DOI: 10.3390/ma9121027.
6. Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М., Коститсына Е.В., Игнатов А.С. Ti—В-based composite materials: Properties, basic fabrication methods, and fields of application (review). *Composites. Part A: Appl. Sci. Manufact.* 2018. Vol. 108. P. 79—88.
7. Федотов А.Ф. Закономерности уплотнения и формообразования при СВС-прессовании с сыпучей оболочкой. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2008. No. 1. P. 16—23.  
*Fedotov A.F.* Regularities of compaction and forming during SHS-pressing with a loose shell. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2008. No. 1. P. 16—23 (In Russ.).
8. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991.  
*Kiparisov S.S., Libenson G.A.* Powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
9. Бальшин М.Ю. Научные основы порошковой металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.  
*Balshin M.Yu.* Scientific basis of fiber powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1972 (In Russ.).
10. Рогачев А.С., Мукасыян А.С. Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.  
*Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* Combustion for materials synthesis: Introduction to structural macrokinetics. Moscow: Fizmatlit, 2012 (In Russ.).
11. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Емельянов А.Н., Илларионова Е.В., Шкиро В.М. Микроструктура гетерогенных смесей для безгазового горения. *Физика горения и взрыва*. 2004. Т. 40. No. 5. С. 74—80.  
*Kochetov N.A., Rogachev A.S., Emelyanov A.N., Illarionova E.V., Shkiro V.M.* Microstructure of heterogeneous

- mixtures for gas-free combustion. *Fizika goreniya i vzryva*. 2004. Vol. 40. No. 5. P. 74—80 (In Russ.).
12. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Мерзжанов А.Г. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем. *Физика горения и взрыва*. 1981. No. 6. С. 10—15.  
*Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Merzhanov A.G.* On the influence of capillary spreading on the combustion process of gas-free systems. *Fizika goreniya i vzryva*. 1981. No. 6. P. 10—15 (In Russ.).
13. Вадченко С.Г., Мухина Н.И., Шукин А.С. Исследование кинетики взаимодействия бора с расплавленным титаном.  
*Vadchenko S.G., Mukhina N.I., Shchukin A.S.* Investigation of the kinetics of the interaction of boron with molten titanium (In Russ.). [http://www.ism.ac.ru/events/isman2016/pdf/Vadchenko\\_2.pdf](http://www.ism.ac.ru/events/isman2016/pdf/Vadchenko_2.pdf).
14. Акоюн А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения. *Физика горения и взрыва*. 1978. No. 3. С. 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. No. 3. P. 70—75 (In Russ.).
15. Tavadze G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. Springer, 2013. Vol. XIX. DOI10.1007/978-3-642-35205-8
16. Tavadze G., Khantadze J. The impact of fractional difference of components on the properties of hard alloys produced by the SHS method. *Bull. Georg. Natl. Acad. Sci.* 2010. Vol. 4. P. 70—73.
17. Zhang Xinghong, Xu Qianga, Han Jiecai, V.L. Kvanin. Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. Vol. 348. Iss. 1—2. P. 41—46.
18. Щербakov В.А., Грядунов А.Н., Сачкова Н.В., Самохин А.В. СВС-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома. *Письма о материалах*. 2015. Т. 5. No. 1. С. 20—23. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-20-23>.  
*Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Sachkova N.V., Samokhin A.V.* SHS-compaction of ceramic composites based on titanium and chrome borides. *Pisma o materialakh*. 2015. Vol. 5. No. 1. P. 20—23 (In Russ.).
19. Scherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of B<sub>4</sub>C—TiB<sub>2</sub> composite. *Adv. Mater. Technol.* 2016. Iss. 4. P. 16—21. <https://doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.016-021>.
20. Hamza Cheloui, Zhaohui Zhang, Xiangbo Shen. Microstructure and mechanical properties of TiB—TiB<sub>2</sub> Ceramic matrix composites fabricated by spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. Vol. 528. No. 10—11. P. 3849—3853. DOI: 10.1016/j.msea.2011.01.096.
21. Hu J., Dong X., Tosto S. Microstructure of face centered cubic (fcc) TiB powder synthesized by boronizing of Ti powder. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95. Iss. 7. P. 1—4. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05229.x.
22. 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. Vol. 195. P. 116—119. DOI: 10.1166/sam.2018.2853.
23. ГОСТ Р ИСО 6507-1 2007. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу.  
GOST R ISO 6507-1 2007. Metals and alloys. Measurement of Vickers hardness (In Russ.).