



К. т. н. **Д. Д. Несмелов**¹ (✉), к. т. н. **А. С. Лысенков**², **Д. П. Данилович**¹,
Т. В. Коцарь¹, д. т. н. **С. С. Орданьян**¹

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН», Москва, Россия

УДК 666.3;54.05:546.271

СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $\text{CaB}_6\text{--TiB}_2$

Гетерофазные порошковые смеси системы $\text{CaB}_6\text{--TiB}_2$ синтезированы восстановлением смеси TiO_2 и CaCO_3 карбидом бора в вакууме в диапазоне 1400–1650 °С. Проведено реакционное горячее прессование по режиму 1600 °С (синтез в вакууме) – 1900 °С (прессование, Ar). В результате синтеза смеси $\text{CaB}_6\text{--TiB}_2$ в массовом соотношении 1:1 при 1650 °С и длительности изотермической выдержки 1 ч получена гетерофазная смесь, содержащая кристаллические фазы CaB_6 и TiB_2 , а также примесь остаточного B_4C (0,5 мас. %). Частицы порошка представляют собой зерна диаметром 1–3 мкм, содержащие две фазы — CaB_6 и TiB_2 в виде кристаллитов диаметром 0,1–1,0 мкм, равномерно распределенных в объеме частицы.

Ключевые слова: гексаборид кальция CaB_6 , диборид титана TiB_2 , совместный синтез, карбид бора B_4C , гетерофазный порошок.

ВВЕДЕНИЕ

Гексаборид кальция CaB_6 — один из наиболее легких тугоплавких боридов, обладающий ценным комплексом свойств. Благодаря наличию в кристаллической решетке жестких связей с высокой долей ковалентности его уровень твердости достаточно высок ($HV = 26,0\text{--}27,4$ ГПа), при этом плотность CaB_6 составляет 2,43–2,45 г/см³, что даже несколько ниже, чем у B_4C (2,52 г/см³), он стоек к воздействию различных агрессивных сред, а также обладает высоким сечением захвата тепловых нейтронов. Как показано в работах [1, 2], в композициях с тугоплавкими соединениями с более высоким модулем Юнга и низким уровнем деформации разрушения (например, TiB_2 , B_4C) CaB_6 выполняет роль слабой фазы. Такое сочетание компонентов обеспечивает повышение контактной прочности композиции за счет реализации специфических механизмов диссипации энергии ударника при внедрении, а также ограничения рекристаллизационного роста зерен каждой из фаз в процес-

се спекания (горячего прессования) вследствие взаимного «экранирования» диффузионных потоков.

Объемные композиционные материалы с участием CaB_6 сложно получать методом спекания без приложения давления, так как диффузионная подвижность атомов в решетке CaB_6 слабо проявляется даже при высоких температурах. Активировать массоперенос можно за счет приложения внешнего давления, например методом горячего прессования (SPS), в том числе с протеканием in situ синтеза [1–7].

В работе [3] показано, что при горячем прессовании гетерофазных смесей системы $\text{TiB}_2\text{--CaB}_6$ в кристаллической решетке TiB_2 растворяется около 2 % Ca. Формирующиеся при этом композиты обладают высокими физико-механическими характеристиками (например, для состава, содержащего 10 % CaB_6 , твердость и предел прочности при изгибе составляют 48 ГПа и 550 МПа соответственно). Поликристаллические объекты с участием CaB_6 , получаемые спеканием (горячим прессованием) порошковых гетерофазных смесей, могут проявлять немонотонный (с наличием выраженного максимума) характер концентрационных зависимостей своих свойств (в данном случае — твердость и прочность). Это характерно для систем с эвтек-



Д. Д. Несмелов
E-mail: dnesmelov@yandex.ru

тическим типом взаимодействия и особенно выражено у направленно закристаллизованных структур (V_4C – TiB_2 [8], LaB_6 – MeB_2 [9] и др.). Однако данных об эвтектическом строении квазибинарного разреза CaB_6 – TiB_2 (или, с учетом растворимости Ca , CaB_6 – $\text{Ti}_x\text{Ca}_{1-x}\text{B}_2$) в литературе нет.

Для достижения высоких значений свойств спеченного материала необходимо обеспечивать условия формирования структуры без концентрационных отклонений, с высокой степенью однородности по фазовому и фракционному составу. Одна из ключевых задач при получении гетерофазных смесей тугоплавких высокотвердых соединений для создания композиционных керамик на их основе — обеспечение высокодисперсного состояния и равномерного распределения частиц различных фаз в объеме смеси. Сложность достижения гомогенного распределения в объеме частиц высокотвердых CaB_6 и TiB_2 традиционными способами, например механическим измельчением, вызывает необходимость поиска доступных способов их совместного синтеза.

В настоящей работе осуществлен совместный синтез гетерофазной смеси CaB_6 – TiB_2 . Цель совместного синтеза — получение гетерофазной порошковой смеси с более равномерным распределением двух фаз в объеме по сравнению с механическим смешением и совместным помолом высокотвердых боридов, а также их взаимное насыщение еще на этапе синтеза.

В литературе описывается достаточно широкий спектр различных методов синтеза CaB_6 (в том числе в нанокристаллическом состоянии): электролиз в расплавах солей [10, 11], синтез сжиганием [12, 13], механосинтез [14] и др. Доступность исходных компонентов и низкое содержание примесей в конечном продукте являются преимуществами методов синтеза, связанных с твердофазным высокотемпературным карботермическим восстановлением CaCO_3 с использованием различных источников бора (элементарно B , B_2O_3 , H_3BO_3 , V_4C) [15–22]. Методы синтеза TiB_2 разработаны еще более обширно: непосредственное взаимодействие элементарных Ti и B [23], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [24, 25], механосинтез [26], боро- и боро-карботермическое восстановление [27, 28], получение наночастиц TiB_2 разложением $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ [29, 30], совместный синтез TiB_2 с такими соединениями, как TiC [31, 32], SiC [33] и V_4C [34, 35].

В настоящем исследовании в качестве исходных компонентов для синтеза использовали смесь CaCO_3 , TiO_2 и порошка V_4C микронного размера. Эффективность измельчения и перемешивания исходной реакционной смеси в данном случае повышается за счет более легкого разрушения частиц «мягких» компонентов (TiO_2 и CaCO_3) в присутствии высокотвердых микронных

частиц V_4C . В связи с этим представляет интерес исследование влияния температурного режима синтеза и концентрации исходных компонентов на фазовый и химический состав, морфологию и дисперсность гетерофазной порошковой смеси системы CaB_6 – TiB_2 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вероятность протекания различных процессов твердофазного синтеза и температуру начала взаимодействия оценивали по температурной зависимости изменения энергии Гиббса реакций под давлением 1 атм. Расчет $\Delta G = f(T)$ проводили с использованием программного комплекса для термодинамических расчетов HSC Chemistry 6.0. Для экспериментального исследования процесса синтеза смеси CaB_6 – TiB_2 использовали коммерческие реактивы: безводный CaCO_3 (99,0 %) со средним диаметром частиц 0,5–0,8 мкм, V_4C квалификации ч. со средним диаметром частиц 7–10 мкм и TiO_2 (99,8 %) со средним диаметром частиц 0,6 мкм.

Измельчение порошка V_4C проводили в футерованной износостойким полиуретаном вибромельнице в среде растворителя БР-2 мелющими телами из V_4C в течение 60 ч до среднего диаметра частиц 1–2 мкм, смешение — в течение 20 ч. Полученную гомогенизированную смесь высушивали и гранулировали, после чего из полученного порошка полусухим одноосным прессованием в цилиндрической пресс-форме получали заготовки для синтеза. Серию синтезов с изотермической выдержкой при температуре от 1300 до 1650 °С в течение 1 и 2 ч при давлении остаточных газов 10^{-2} Па проводили в вакуумной печи сопротивления СШВЛ 1.2.5/25.

Проведено реакционное горячее прессование смеси $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{V}_4\text{C}$ с использованием горячего пресса Thermal Technology HP20-3560-20 в графитовых пресс-формах. Режим горячего прессования показан на рис. 1. Нагрев и выдержку при 1600 °С проводили в вакууме (10^{-3} Па). В качестве защитной газовой среды при второй изотермической выдержке (1900 °С) использовали аргон.

РФА полученных в результате синтеза порошков проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов 2θ 10–90° ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, шаг 0,01°). Дифрактограммы расшифровывали с использованием программ Crystallography Search-Match 3 и QualX2.0 [36] и баз дифракционных стандартов ICDD PDF-2 и Crystallography Open Database (COD). Полуколичественную оценку концентрации кристаллических фаз проводили в программе Crystallography Search-Match 3. Объемное распределение частиц по размерам синтезированных порошков определяли методом лазерной

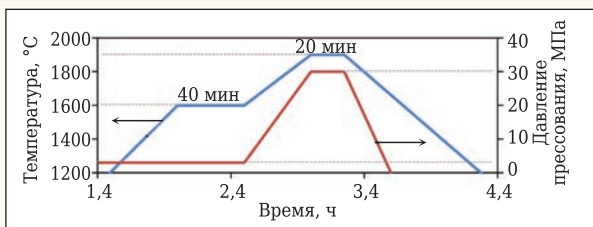


Рис. 1. Режим реакционного горячего прессования материалов системы $\text{CaB}_6\text{-TiB}_2$

дифракции в жидкости на приборе Sald-7500 Nano фирмы Shimadzu. Дисперсность и морфологию порошков анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Vega 3SBH фирмы Tescan; микрорентгеноспектральный анализ химического состава осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec Energy Advanced фирмы Oxford Instruments.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Летучими продуктами взаимодействия в уравнениях реакций (см. таблицу) являются B_2O_3 и CO , так как синтез проходит в вакууме и для формирования B_2O_3 и CO_2 кислорода недостаточно. В связи с тем, что применяемый в работе B_4C , согласно паспорту, может содержать до 1,5 мас. % свободного C , были рассмотрены реакции восстановления CaCO_3 и TiO_2 как B_4C , так и смесью B_4C с C . Результаты расчета температурной зави-

Реакции синтеза CaB_6 и TiB_2

Реакция	Уравнение реакции	Температура начала реакции, °C
(1)	$\text{CaCO}_3 + \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{CaB}_6 + \text{B}_2\text{O}_3 \uparrow + \text{CO} \uparrow$	1502
(2)	$\text{CaCO}_3 + \text{B}_4\text{C} + \text{C} \rightarrow \text{CaB}_6 + \text{CO} \uparrow$	1473
(3)	$\text{TiO}_2 + \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \uparrow + \text{CO} \uparrow$	1003
(4)	$\text{TiO}_2 + \text{B}_4\text{C} + \text{C} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{CO} \uparrow$	1112

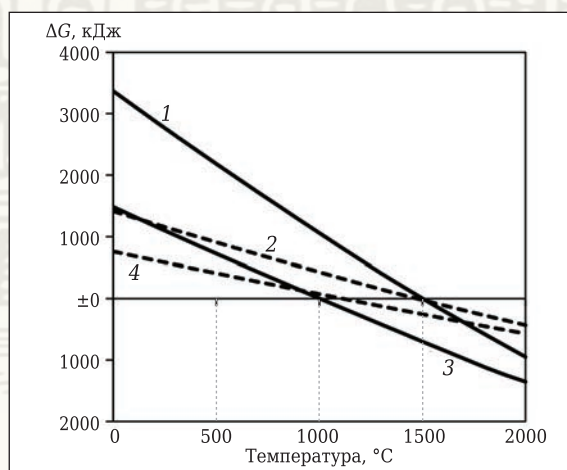
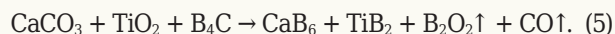


Рис. 2. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций синтеза CaB_6 и TiB_2 под давлением 1 ат: 1–4 — номер реакции (см. таблицу)

симости энергии Гиббса без учета кинетических факторов и расчетная температура начала химического взаимодействия в рассматриваемых процессах приведены в таблице и показаны на рис. 2.

Наиболее термодинамически вероятны реакции синтеза TiB_2 (3) и (4), так как взаимодействие начинается при температуре около 1000–1100 °C. Образование CaB_6 по реакциям (1) и (2) является более высокотемпературным процессом (1500 °C).

Эксперименты по совместному синтезу проводили согласно условной реакции



Фактически каждый процесс представлял собой совокупность последовательно и параллельно протекающих химических реакций: разложения CaCO_3 , образования промежуточных соединений (бората кальция $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [16] и бората титана TiBO_3 [37]) и их восстановления до соответствующих боридов.

Варьированием концентрации исходных компонентов добивались синтеза смеси $\text{CaB}_6\text{-TiB}_2$ в соотношении 1:1, 3:2 и 4:1 (массовые доли). В результате синтеза были получены брикеты, состоявшие из слабосвязанных частиц и агломератов. Брикеты легко разрушались в ступке.

Так как фазовый состав смесей, синтезированных при изотермической выдержке 1 и 2 ч, отличается незначительно, на рис. 3 показаны результаты РФА после выдержки 1 ч.

В спектре исходной смеси присутствуют дифракционные максимумы TiO_2 , CaCO_3 и B_4C . По мере повышения температуры синтеза фазовый состав смеси изменялся: при температуре синтеза 1400 °C в спектре присутствовали острые и высокие пики TiB_2 . Это показывает, что TiB_2 уже при этой температуре был хорошо за-

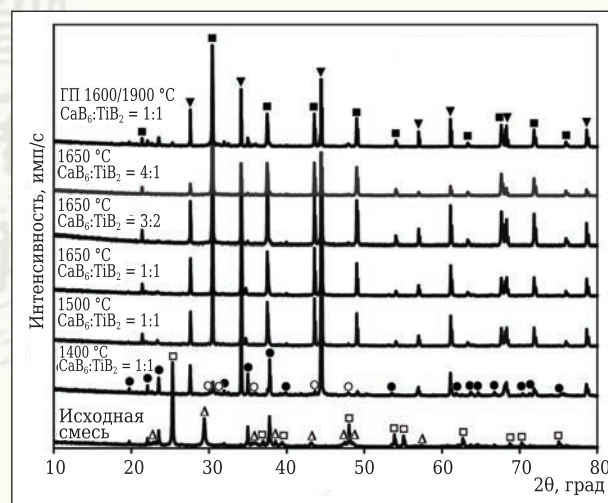


Рис. 3. РФА синтезированных смесей $\text{CaB}_6\text{-TiB}_2$: ■ — CaB_6 ; ▼ — TiB_2 ; ● — B_4C ; △ — CaCO_3 ; ○ — $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$; □ — TiO_2

кристаллизован. Дифракционных максимумов TiO_2 и промежуточного соединения TiVO_3 в спектре не наблюдается. При температуре синтеза 1400°C в спектре наблюдались рефлексы CaB_6 , интенсивность которых была заметно ниже, чем у TiB_2 , а форма характеризовалась некоторым уширением. В спектре также присутствовали и пики промежуточного соединения $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Это подтверждает установленную термодинамическими расчетами очередность начала протекания реакций образования TiB_2 и CaB_6 — при 1400°C TiB_2 уже практически полностью синтезирован, тогда как синтез CaB_6 еще не завершился. Однако по абсолютной величине температура начала образования CaB_6 по реакциям (1) и (2) ниже расчетных значений (см. таблицу).

Дальнейшее повышение температуры изотермической выдержки приводит к завершению образования CaB_6 , что выражается в увеличении интенсивности его рефлексов и заострении формы пиков. Присутствие пиков малой интенсивности промежуточной фазы $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и остаточного V_4C наблюдается в спектрах смесей, синтезированных при температуре изотермической выдержки 1500°C независимо от концентрационного соотношения боридов. При 1650°C присутствие следов $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ заметно в смесях с соотношением CaB_6 к TiB_2 3:2 и 4:1. При увеличении выдержки до 2 ч пики $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ исчезают. V_4C в виде примеси присутствует во всех смесях,

независимо от температуры синтеза, времени выдержки и соотношения компонентов. Полуколичественная оценка его концентрации дает значение около 1 мас. % в смесях с соотношением CaB_6 к TiB_2 3:2 и 1:1 и около 0,5 мас. % в смеси 4:1 при 1650°C и выдержке 1 ч. Примесь V_4C с учетом предназначения синтезированных смесей для получения композиционной керамики может служить третьей фазой — добавкой, оказывающей дополнительное влияние на ограничение роста зерен в процессе спекания и формирование развитой сети межзеренных границ.

Фазовый состав образцов CaB_6 – TiB_2 (1:1), полученных реакционным горячим прессованием, представлен хорошо окристаллизованными фазами CaB_6 и TiB_2 . Также в спектре присутствуют рефлексы остаточного V_4C (5–7 мас. %), $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (4–6 мас. %) и TiO_2 (2–3 мас. %). Большое количество примесей связано с тем, что в течение первой изотермической выдержки при 1600°C синтез боридов не был завершен. Следующий этап горячего прессования проводили в защитной атмосфере аргона, давление которого подавляло реакцию синтеза, сопровождающуюся выделением газообразных продуктов.

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что минимальное содержание кислорода (1,5 мас. %) зафиксировано в синтезированной при 1650°C смеси CaB_6 – TiB_2 (1:1), в смесях, синтезированных при 1400 и 1500°C , содержание кислорода достигает 8 и 15 мас. % соответственно, а в составе горяче-прессованного образца CaB_6 – TiB_2 — 12 мас. %. Массовое соотношение $\text{Ca}:\text{Ti}$ соответствует заданному во всех смесях, синтезированных при 1650°C .

Морфология синтезированных порошков показана на РЭМ-снимках (рис. 4). Частицы порошка представляют собой зерна без выраженной огранки диаметром 1–3 мкм, в ряде случаев объединенные в агломераты диаметром 4–8 мкм (см. рис. 4, а). В режиме BSE (см. рис. 4, б) фазовый контраст позволяет оценить равномерность распределения CaB_6 (темные участки на снимке) и TiB_2 (светлые участки). Отметим, что в объеме каждой частицы порошка присутствуют обе фазы — CaB_6 и TiB_2 в виде кристаллитов размером 0,1–1,0 мкм, равномерно распределенных в объеме частицы. При этом кристаллиты TiB_2 окружены кристаллитами CaB_6 , как оболочкой, что связано с очередностью фазообразования при синтезе (рис. 5). На рис. 4, в, г показаны снимки смеси CaB_6 – TiB_2 (4:1) с изотермической выдержкой 2 ч. В неко-

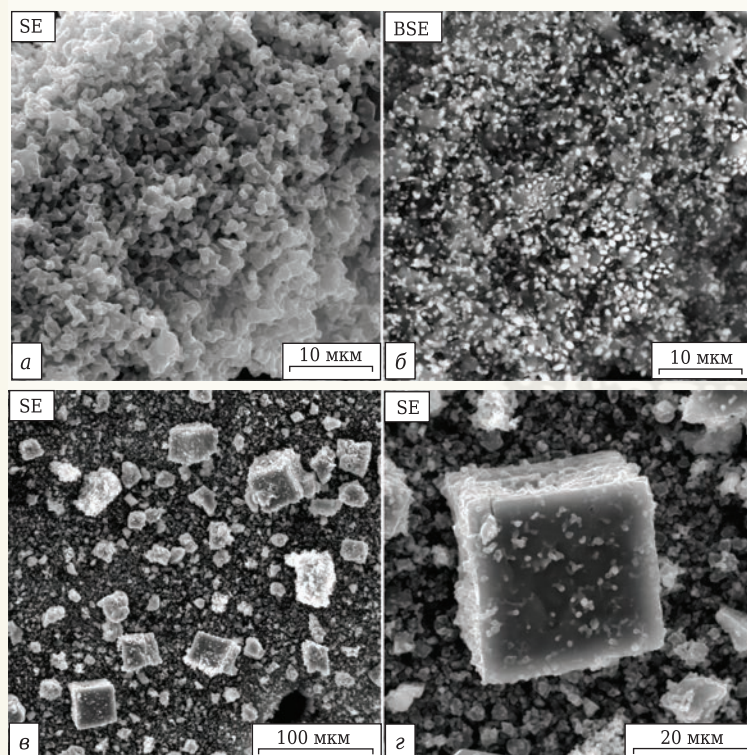


Рис. 4. РЭМ-снимки смеси CaB_6 – TiB_2 (1:1), синтезированной при 1650°C и длительности изотермической выдержки 1 (а, б) и 2 ч (в, г): а, в, г — съемка в режиме вторичных электронов (SE); б — съемка в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE)

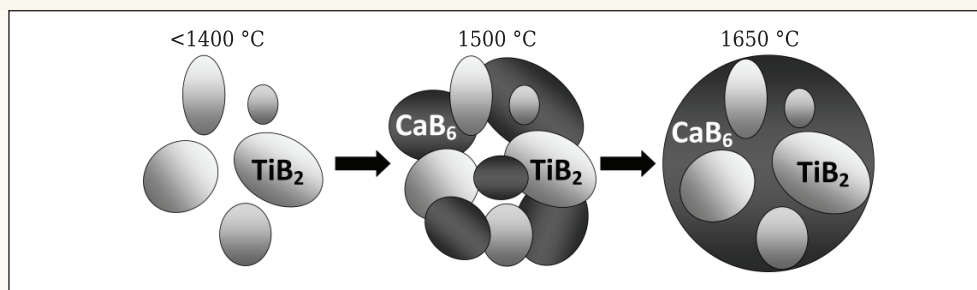


Рис. 5. Схема образования гетерофазной частицы в процессе синтеза смеси CaB_6 – TiB_2

торых областях смеси увеличение длительности выдержки привело к аномальному росту зерен кубического CaB_6 , связанному с рекристаллизацией. Отдельные кубические кристаллы достигают размера 40 мкм по одному измерению.

Лазерный анализ дисперсности синтезированных порошков показывает объемное распределение частиц по размерам (рис. 6). Распределение исходной смеси описывается бимодальной кривой, где первый максимум в области диаметров частиц 0,8 мкм соответствует смеси TiO_2 и CaCO_3 , второй максимум (~8 мкм) принадлежит B_4C . С ростом температуры синтеза и формированием частиц новых фаз характер распределения изменяется. При 1500 °C распределение также является бимодальным, однако первый максимум (~1,5 мкм) соответствует уже смеси частиц CaB_6 – TiB_2 , а второй — непрореагировавшим частицам B_4C . Смесь, синтезированная при 1650 °C и длительности изотермической выдержки 1 ч, характеризуется распределением, близким к нормальному. При увеличении длительности выдержки до 2 ч сохраняется характер распределения, близкий к нормальному, однако на кривой в области диаметров частиц 20–40 мкм появляется слабо выраженный второй максимум, связанный с образованием крупных кристаллов CaB_6 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен твердофазный синтез гетерофазных порошковых смесей системы CaB_6 – TiB_2 в диапазоне 1400–1650 °C восстановлением смеси TiO_2 и CaCO_3 карбидом бора в вакууме, а также осуществлено реакционное горячее прессование при температурах 1600 °C (синтез в вакууме) и 1900 °C (прессование, Ar). Установлено, что первично образующейся фазой является TiB_2 , синтез которого практически завершается при 1400 °C. Синтез CaB_6 завершается при 1650 °C, тогда как температура начала образования CaB_6 ниже 1400 °C, что ниже расчетных термодинамических значений (~1500 °C).

В результате синтеза смеси CaB_6 – TiB_2 (1:1) при 1650 °C и длительности изотермической выдержки 1 ч получена гетерофазная смесь, содержащая кристаллические фазы CaB_6 и TiB_2 , а также примесь остаточного B_4C (0,5 мас. %). Частицы порошка представляют собой зерна диа-

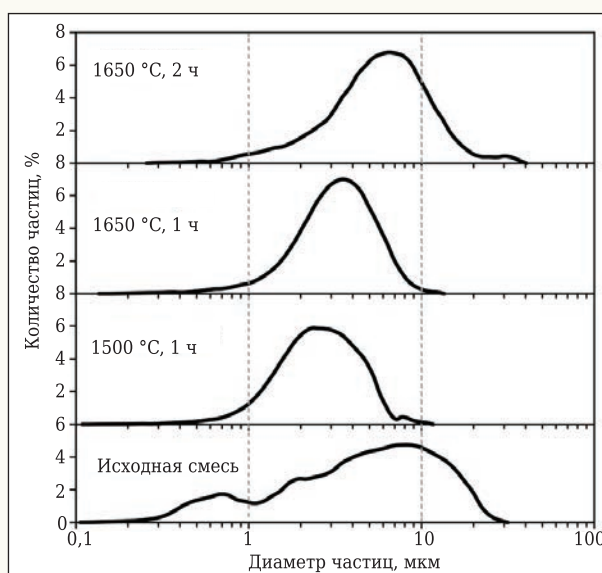


Рис. 6. Распределение частиц синтезированных смесей по размерам

метром 1–3 мкм, каждое из которых содержит обе фазы — CaB_6 и TiB_2 в виде кристаллитов размером 0,1–1,0 мкм, равномерно распределенных в объеме частицы.

Совместно синтезированные гетерофазные порошки системы CaB_6 – TiB_2 перспективны для создания композиционных керамических материалов, свойства которых определяются равномерностью распределения в объеме и высокодисперсным состоянием частиц всех компонентов. Использование в керамической технологии описанного механизма синтеза порошков, состоящих из гетерофазных частиц, позволяет в полной мере реализовать преимущества таких методов консолидации, как свободное спекание, горячее прессование и электроимпульсное спекание (SPS).

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 17-03-00863 и № 18-33-01281 с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ).

Библиографический список

1. Григорьев, О. Н. Структура и сопротивление внедрению гетерофазной керамики B_4C – CaB_6 – TiB_2 / О. Н. Григорьев, Б. А. Галанов, А. В. Коротеев [и др.] // Доповіді НАН України. — 2012. — № 10. — С. 83–88.

2. **Galanov, B. A.** Penetration resistance of B_4C - CaB_6 based light-weight armor materials / B. A. Galanov, V. V. Kartuzov, O. N. Grigoriev [et al.] // *Procedia Engineering*. — 2013. — Vol. 58. — P. 328–337.
3. **Serebryakova, T. I.** Influence of addition of calcium hexaboride on the structure and properties of hot-pressed titanium boride ceramic / T. I. Serebryakova, L. F. Ochkas, T. I. Shaposhnikova [et al.] // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 1998. — Vol. 37, № 9/10. — P. 507–511.
4. **Paderno, A. N.** Effect of the production method on the structure formation and failure of the pseudoalloy CaB_6 - TiB_2 . I. Sintering by hot pressing under high pressure (thermobaric treatment) / A. N. Paderno, Y. B. Paderno, A. N. Martynenko, V. M. Volkogon // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 1992. — Vol. 31, № 10. — P. 863–866.
5. **Zhang, L.** Sintering process and high temperature stability investigation for nano-scale CaB_6 materials / L. Zhang, G. Min, H. Yu, H. Yu // *Ceram. Int.* — 2010. — Vol. 36, № 7. — P. 2253–2257.
6. **Qiao, Y.** Boron carbide composite ceramic preparation and corrosion behavior in simulated seawater / Y. Qiao, L. Qu, X. Zhang, H. Zhang // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41, № 3. — P. 5026–5031.
7. **Cahill, J. T.** Effect of current on diffusivity in metal hexaborides: a spark plasma sintering study / J. T. Cahill, V. R. Vasquez, S. T. Mixture [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2017. — Vol. 9, № 42. — P. 37357–37363.
8. **Bogomol, I.** Room and high temperature toughening in directionally solidified B_4C - TiB_2 eutectic composites by Si doping / I. Bogomol, P. Badica, Y. Shen [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2013. — Vol. 570. — P. 94–99.
9. **Zakarian, D. A.** Functional materials: temperature and concentration dependence of the mechanical properties of boride composites with the influence of the interactions between the constituent parts / D. A. Zakarian, V. V. Kartuzov, A. V. Khachatrian // *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy*. European PM Conference Proceedings. — The European Powder Metallurgy Association, 2015. — P. 1.
10. **Xu, W.** Preparing CaB_6 by molten salt electrolysis and anodic protection / W. Xu, Z. Yuchun // *Chinese Journal of Rare Metals*. — 2008. — Vol. 5. — Article 023.
11. **Angappan, S.** Electrolytic preparation of CaB_6 by molten salt technique / S. Angappan, M. Helan, A. Visuvasam, L. J. Berchmans, V. Ananth // *Ionics*. — 2011. — Vol. 17, № 6. — P. 527–533.
12. **Wang, Y. Y.** Preparation research of CaB_6 powder by self-propagating high-temperature synthesis / Y. Y. Wang, H. Jin // *Advanced Materials Research*. — Trans Tech Publications, 2011. — Vol. 284. — P. 2106–2109.
13. **Huang, X.** Combustion synthesis of CaB_6 powder from calcium hexaborate and Mg / X. Huang, J. Zhong, L. Dou, K. Wang // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2010. — Vol. 28, № 2. — P. 143–149.
14. **Balci, Ö.** Synthesis of CaB_6 powders via mechanochemical reaction of CaB_2O_3 blends / Ö. Balci, D. Ağaoğlu, İ. Duman, M. L. Öveçoğlu // *Powder Technol.* — 2012. — Vol. 225. — P. 136–142.
15. **Zhang, L.** The size and morphology of fine CaB_6 powder synthesized by nanometer $CaCO_3$ as reactant / L. Zhang, G. H. Min, H. S. Yu, H. M. Chen, G. Feng // *Key Eng. Mater.* — Trans Tech Publications, 2006. — Vol. 326. — P. 369–372.
16. **Zheng, S.** Synthesis of calcium hexaboride powder via the reaction of calcium carbonate with boron carbide and carbon / S. Zheng, G. Min, Z. Zou, H. Yu, J. Han // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 84, № 11. — P. 2725–2727.
17. **Lin, Z.** Reaction mechanism and size control of CaB_6 micron powder synthesized by the boroncarbide method / Z. Lin, M. Guanghui, Y. Huashun // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35, № 8. — P. 3533–3536.
18. **Yildiz, Ö.** Phase transformation of transient B_4C to CaB_6 during production of CaB_6 from colemanite / Ö. Yildiz, R. Telle, C. Schmalzried, A. Kaiser // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 25, № 14. — P. 3375–3381.
19. **Akkoyunlu, A.** Synthesis of submicron size CaB_6 powders using various boron sources / A. Akkoyunlu, R. Koc, J. Mawdsley, D. Carter // *Nanostructured Materials and Nanotechnology V: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. — 2011. — Vol. 32. — P. 125–135.
20. **Kakiage, M.** Effect of calcium carbonate particle size on formation and morphology of calcium hexaboride powder synthesized from condensed boric acid-poly (vinyl alcohol) product / M. Kakiage, S. Shiomi, T. Ohashi, H. Kobayashi // *Adv. Powder Technol.* — 2018. — Vol. 29, № 1. — P. 36–42.
21. **Yilmaz, D.** Carbothermic reduction synthesis of calcium hexaboride using PVA-calcium hexaborate mixed gels / D. Yilmaz, U. Savaci, N. Koç, S. Turan // *Ceram. Int.* — 2018. — Vol. 44, № 3. — P. 2976–2981.
22. **Cakta, D. Y.** Synthesis of calcium hexaboride powder via boro/carbothermal reduction with a gel precursor / D. Y. Cakta, N. Koç, S. Turan // *J. Ceram. Sci. Technol.* — 2016. — Vol. 7. — P. 349–356.
23. **Neronov, V. A.** Investigation of the interaction between boron and titanium / V. A. Neronov, M. A. Korchagin, V. V. Aleksandrov, S. N. Gusenko // *Journal of the Less Common Metals*. — 1981. — Vol. 82. — P. 125–129.
24. **Nozari, A.** Synthesis and characterization of nano-structured TiB_2 processed by milling assisted SHS route / A. Nozari, A. Ataie, S. Heshmati-Manesh // *Mater. Charact.* — 2012. — Vol. 73. — P. 96–103.
25. **Chaichana, N.** Synthesis of nano-sized TiB_2 powder by self-propagating high temperature synthesis / N. Chaichana, N. Memongkol, J. Wannasin, S. Niyomwas // *CMU J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnol.* — 2008. — Vol. 7. — P. 51–57.
26. **Radev, D. D.** Mechanochemical synthesis and SHS of diborides of titanium and zirconium / D. D. Radev, D. Klissurski // *J. Mater. Synth. Process.* — 2001. — Vol. 9, № 3. — P. 131–136.
27. **Fard, H. S. P.** Chemical synthesis of nano-titanium diboride powders by borothermal reduction / H. S. P. Fard, H. R. Baharvandi, H. Abdizadeh, B. Shahbahrani // *Int. J. Modern Phys. B*. — 2008. — Vol. 22, № 18/19. — P. 3179–3184.
28. **Guo, W. M.** TiB_2 powders synthesis by borothermal reduction in TiO_2 under vacuum / W. M. Guo, G. J. Zhang, Y. You, S. H. Wu, H. T. Lin // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 97, № 5. — P. 1359–1362.
29. **Volkova, L. S.** Synthesis of nano-sized titanium diboride in a melt of anhydrous sodium tetraborate / L. S. Volkova, Y. M. Shulga, S. P. Shilkin // *Russ. J. Gen. Chem.* — 2012. — Vol. 82, № 5. — P. 819–821.
30. **Volkova, L. S.** Preparation of titanium diboride nanopowders of different particle sizes / L. S. Volkova, S. E. Kravchenko, I. I. Korobov [et al.] // *Inorg. Mater.* — 2013. — Vol. 49, № 11. — P. 1086–1090.
31. **Yeh, C. L.** Combustion synthesis of TiC - TiB_2 composites / C. L. Yeh, Y. L. Chen // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 463, № 1/2. — P. 373–377.
32. **Locci, A. M.** Simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC - TiB_2 composites / A. M. Locci, R. Orrù, G. Cao, Z. A. Munir // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 89, № 3. — P. 848–855.
33. **Ohya, Y.** Sintering of in-situ synthesized SiC - TiB_2 composites with improved fracture toughness / Y. Ohya, M. J. Hoffmann, G. Petzow // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1992. — Vol. 75, № 9. — P. 2479–2483.
34. **Huang, S. G.** In situ synthesis and densification of submicrometer-grained B_4C - TiB_2 composites by pulsed electric current sintering / S. G. Huang, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, J. Vleugels // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31, № 4. — P. 637–644.
35. **Коцарь, Т. В.** Совместный карботермический синтез порошков системы B_4C - SiC - TiB_2 / Т. В. Коцарь, Д. П. Данилович, С. С. Орданьян, С. В. Выхман // *Новые огнеупоры*. — 2017. — № 3. — С. 139–143.
- Kotsar, T. V.** Combined carbothermal synthesis of powders in the B_4C - SiC - TiB_2 system / T. V. Kotsar, D. P. Danilovich, S. S. Ordanyan, S. V. Vikhman // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 174–178.
36. **Altomare, A.** Main features of QUALX2.0 software for qualitative phase analysis / A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci [et al.] // *Powder Diff.* — 2017. — Vol. 32, № S1. — P. S129–S134.
37. **Bača, L.** Adapting of sol-gel process for preparation of TiB_2 powder from low-cost precursors / L. Bača, N. Stelzer // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28, № 5. — P. 907–911. ■

Получено 13.08.18

© Д. Д. Несмелов, А. С. Лысенков,
Д. П. Данилович, С. С. Орданьян, 2018 г.