Глава 1. УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕМ БОРИДОВ ТИТАНА В ВОЛНЕ СВС Клубович В.В., Кулак М.М., Хина Б.Б.

Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь, E-mail: mmk_vit@mail.ru Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, E-mail: khina@tut.by

Введение

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является эффективным, ресурсо- и энергосберегающим способом получения различных соединений. числе наноразмерных, например, карбидов. боридов. в том интерметаллидов, а также композиционных материалов [0]. СВС осуществляется в режиме горения за счет экзотермического взаимодействия компонентов без применения значительного внешнего нагрева. В волне синтеза протекают многостадийные реакции и сложные процессы структурообразования, которые связаны с плавлением и растеканием реагентов и часто носят неравновесный характер. Недостатком СВС является то, что синтез обычно протекает в узкой области параметров и им невозможно управлять после инициирования (поджига шихты локальным тепловым импульсом).

В связи с этим актуальной проблемой является разработка контролируемых СВС-процессов. Для изменения условий взаимодействия в волне СВС используют как традиционные, так и относительно новые, нетрадиционные методы. К традиционным относятся такие методы, как:

– изменение химического состава исходной шихты, в том числе разбавление инертным веществом (часто – конечным продуктом) для снижения температуры горения T_c или введение реагентов, обеспечивающих дополнительные экзотермические реакции (для повышения T_c),

– добавление небольших количеств летучих добавок для инициирования газотранспортных процессов в волне горения,

– подогрев шихты для внесения дополнительной энтальпии в систему с целью повышения T_c, и

– механоактивация порошковой смеси в энергонагруженной шаровой мельнице [2], что уменьшает характерный размер реагентов, повышает площадь контакта и создает большое количество дефектов в кристаллической структуре исходных веществ. Все эти методы изменяют состав, структуру и свойства реакционной шихты и не позволяют воздействовать на волну СВС после поджига.

К нетрадиционным методам можно отнести те, при которых внешнее воздействие прикладывается непосредственно во время протекания CBC, или *in situ*:

– пропускание сильного электрического тока через реакционноспособную шихту, часто с наложением высокого давления, т.е. сочетание CBC с электроразрядным спеканием (SPS – spark plasma sintering) [3];

– проведение CBC во внешнем магнитном [4] или электрическом поле [5] (стационарном или переменном);

– воздействие лазерного излучения на образец, т.е. сочетание CBC с с селективным лазерным спеканием [6], и

– наложение мощных ультразвуковых колебаний (УЗК) на СВС-процесс.

Теоретическому и экспериментальному исследованию влияния УЗК на СВС в различных системах посвящены работы, выполненные в СССР и России с конца 1970х до начала 1990-х годов [7-13]. В последнее время возобновился интерес к этой проблеме в связи с необходимостью получать этим экономичным методом материалы на основе тугоплавких соединений, структура и свойства которых были бы "подстроены" под конкретные условия работы конечного изделия – детали или инструмента. Так, авторами данной работы выполнено исследование влияния УЗК на СВС в системе на основе Ті-С с добавлением никеля и молибдена (инертных компонентов) для получения кермета, состоящего из зерен твердого тугоплавкого продукта (карбида титана TiC_x) с металлической связкой Ni-Mo [14, 15]. Показано, что влияние УЗК на CBC связано как с тепловыми эффектами (усилением теплообмена с окружающей средой из-за осцилляций образца и возникновением вынужденной конвекции газа, приводящей к снижению температуры и скорости горения), так и с физическим (нетепловым) воздействием УЗК на механизмы взаимодействия в высокотемпературной зоне волны CBC – в частности, на кристаллизацию зерен тугоплавкого продукта из металлического расплава.

Совсем недавно зарубежные исследователи стали применять СВС в ультразвуковом поле для получения тройных МАХ-фаз в системе Ti-C-AI в режиме теплового взрыва при различных составах [16, 17]. Установлено [16], что наложение УЗК на СВС приводит к изменению соотношения фаз TiC и Ti₃AI в продукте и более быстрому растворению исходных частиц графита в расплавленном титане. Было показано сильное влияние УЗК на фазовый состав СВС-продукта в данной системе при мольном соотношении компонентов 2:1:1: без УЗК формируется преимущественно МАХ-фаза Ti₃AIC₂, а при УЗК-СВС существенно возрастает доля тройной фазы Ti₂AIC [17]. В обоих случаях наблюдалась сильная деформация (сжатие) образца при СВС под действием УЗК.

Следует отметить, что в ранних работах по воздействию УЗК на СВС [7-13] основное внимание уделяли изменению параметров волны горения, а не фазо- и структурообразованию продуктов синтеза. В связи с этим целью данной работы является анализ материаловедческих аспектов влияния УЗК на СВС, т.е. изменение структуры и фазового состав продукта. В качестве предмета исследования нами выбрана классическая СВС-система «титан-бор». Бориды титана являются весьма твердыми тугоплавкими соединениями, обладающими И металлической проводимостью, и композиты на основе ТіВ₂ представляют собой перспективные материалы для изготовления шлифовального инструмента для особых условий шлифования. В отличие от ранее изученной системы на основе Ti-C [14, 15], где имеется только одна фаза – карбид титана, в данной системе на равновесной диаграмме состояния присутствуют пять тугоплавких фаз: Ti₂B, TiB, Ti₃B₄, TiB₂ и Ti₂B₅ [18]. В связи с этим можно ожидать, что при наложении УЗК на СВС изменится соотношение фаз в продукте из-за физического воздействия мощного ультразвука на процессы конкурирующего зародышеобразования и роста твердых фаз из высокотемпературного расплава на основе титана, существующего короткое время в волне СВС.

Материалы и методика исследований

Методика эксперимента

Для приготовления шихты использовали порошковый титан с размером частиц менее 100 мкм и порошок бора аморфного с удельной поверхностью 16,5 м²/г (размер частиц около 1 мкм). Мольное отношение бора к титану (параметр β) в шихте варьировали от 0,75 до 2,25, что соответствует области составов от 42,9 до 69,2 ат. % В. Шихту прессовали в цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 20-25 мм и просушивали в вакуумном сушильном шкафу при 100 °C. Относительная плотность образцов составляла 55–60 %.

СВС проводили в атмосфере инертного газа (аргона) при давлении 0,98 МПа (10 атмосфер) в установке собственной конструкции [19] (см. Рис. 1), позволяющей изучать влияние амплитуды (ξ) УЗК с постоянной частотой 18 кГц на характеристики горения (температуру и скорость распространения волны СВС). Состав и структуру синтезированных материалов исследовали с помощью оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE и сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss LEO1455VP). Для количественного металлографического анализа использовали программный комплекс «Image SP» [20]. При этом определяли средний размер зерен продукта и их статистическое распределение по размерам.



Рисунок 1 – Схема установки для проведения СВС в ультразвуковом поле: 1 – образец, 2 – реакционный сосуд, 3 – манометр, 4 – вентили и система газораспределения, 5 – газовый баллон, 6 – датчик давления, 7 – аналого-цифровой преобразователь, 8 – компьютер, 9 – магнитострикционный преобразователь ПМС-15А-18 с рабочей частотой 18 кГц, 10 – ультразвуковой генератор УЗГЗ–4, 11 – частотомер, 12 – концентратор ультразвука, 13 – титановый волновод, 14 – датчик амплитуды, 15 – разгрузочный стакан, 16 – опора, 17 – милливольтметр, 18 – согласующее устройство, 19 – прижимное устройство, 20 – цифровая видеокамера, 21 – светофильтр, 22 – окно, 23 – линза с фокусным расстоянием 110 мм, 24 – оптическая щель, 25 – двухволновый (0,4 и 0,538 мкм) радиационный пирометр

Методика термодинамического моделирования

Для сравнения С экспериментальными данными было проведено термодинамическое моделирование (ТМ) по программе «Terra» (разработка МГТУ им. Н.Э.Баумана), представляющей собой Windows-версию известной программы "АСТРА-4" [21] с термодинамической базой данных (ТБД), содержащей большое число неорганических веществ. Данная программа выполняет поиск минимума энергии Гиббса многофазной многокомпонентной химически реагирующей системы при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (применительно к СВС адиабатическом, т.е. изобарно-изоэнтальпийном) и определяет равновесный состав, который соответствует этому минимуму. С помощью ТМ рассчитывали адиабатическую температуру горения T_{ad} и равновесный состав продуктов при T_{ad}. Изза отсутствия в ТБД программы "Terra" фазы Ті₃В₄, ее характеристики определяли на основе работы [22], в которой выполнен расчет равновесной диаграммы состояния Ti-B по методу CALPHAD. Согласно [22], температурная зависимость энергии Гиббса этой фазы (в Дж/моль) описывается формулой:

 $\Delta^{G_{T}}(Ti_{3}B_{4}) = 3\Delta G_{T}(Ti-hcp) + 4\Delta G_{T}(B-beta) - 700300 + 15.99T + 5.44T ln(T),$ (1)

где Ti-hcp – титан с ГПУ-решеткой, B-beta – β-модификация бора (стандартные состояния указанных элементов).

Используя соотношение $\Delta G_T = \Delta T - TS_T$, где $\Delta H - энтальпия, S - энтропия фазы при температуре T, зависимости энтальпии и энтропии от температуры, запишем это выражение через теплоемкость фазы <math>Ti_3B_4$ (C_p), которая также зависит от температуры:

$$\Delta G_T^0 (\mathbf{f}_i_3 \mathbf{B}_4) = \Delta H_{298}^0 (\mathbf{f}_i_3 \mathbf{B}_4) + \int_{298}^T C_p (\mathbf{f}_i_3 \mathbf{B}_4) T dT - TS_{298}^0 (\mathbf{f}_i_3 \mathbf{B}_4) - T \int_{298}^T \frac{C_p (\mathbf{f}_i_3 \mathbf{B}_4) (T)}{T} dT dT$$
(2)

Теплоемкости элементов при стандартной температуре Т=298 К составляют:

С_р(Ti-hcp) = 25,06 Дж/(моль К) и С_р(B-beta) = 11,087 Дж/(моль К).

Обычно для оценки теплоемкости соединений принимают аддитивное соотношение [23]:

 $C_p(A_mB_n) \approx mC_p(A) + nC_p(B).$

Для простоты примем, что теплоемкость соединения не зависит от температуры, т.е.

 $C_p(Ti_3B_4) \approx C_p(298 \text{ K}) = \text{const.}$

Тогда из формул (1) (2) получим термодинамические параметры фазы Ti₃B₄ в форме, пригодной для ввода в ТБД программы "Terra":

 $C_p(Ti_3B_4) = -5.44 + 3C_p(Ti-hc) + 4C_p(B-beta) = 114,088 Дж/(моль K),$ $\Delta^{H}_{298}(Ti_3B_4) = -701921,12 Дж/моль и S_{298}(Ti_3B_4) = 63,338 Дж/(моль K).$

Для термодинамического описания высокотемпературного расплава Ti-B при TM использовали модель идеального раствора продуктов взаимодействия [24, 25]. Причина использования такого подхода состоит в следующем. Фазы TiB и Ti₃B₄ плавятся неконгруэнтно (по перитектической реакции) [18], и поэтому в справочной литературе отсутствуют данные по их энтальпии плавления. В термодинамических расчетах с использованием программы Terra невозможно, в силу особенностей этой программы, учесть избыточную энтальпию образования бинарного расплава Ti-B, которая в CALPHAD-подходе описывается с помощью полинома Редлиха-Кистера-Муггиану [22]. Как показано в работах [24, 25], в подобных ситуациях модель идеального раствора продуктов взаимодействия дает удовлетворительные результаты бинарных и многокомпонентных расплавов с сильным для химическим взаимодействием компонентов. Физический смысл такого подхода состоит в том, что при сильном химическом сродстве компонентов расплава выше точки плавления твердых фаз он рассматривается как суспензия кластеров, имеющих состав, соответствующий твердым соединениям, в бинарной или многокомпонентой жидкости, которая принимается идеальным раствором, т.е. не имеет избыточной энергии Гиббса смешения (в качестве последней всегда принимают избыточную энтальпию смешения). Другими словами, вместо избыточной энтальпии смешения учитывается энтальпия образования твердых фаз в квазижидком состоянии [24, 25].

Сравнение результатов ТМ с экспериментальными данными по количественному фазовому составу системы после СВС позволяет определить (методом "от противного"), являются ли процессы фазообразования в волне СВС равновесными или же существенно неравновесными, и делать выводы о возможном механизме процесса.

Результаты и их обсуждение

При проведении СВС измеряли основные характеристики горения – скорость и температуру – для различных составов шихты и амплитуд приложенных ультразвуковых колебаний ξ Зависимости скорости движения волны CBC U и максимальной температуры T_{max} от величины ^ξ для различных составов шихты (параметр β показаны на Рис. 2. Видно, что с увеличением амплитуды УЗК эти величины уменьшаются. Как было показано нами ранее в работе [14], это может быть связано с чисто тепловым воздействием УЗК. Оно заключается в охлаждении образца вынужденной конвекции окружающего осциллирующего из-за газа вокруг цилиндрического образца.



β = ♦ - 0.75; ■ - 1.0; ▲ - 1.5 а - скорость горения, б - температура

Для сравнения на рисунке 3(а) приведены результаты ТМ в адиабатическом режиме для β -0,6-2.25. Видно, что адиабатическая температура CBC (T_{ad}) высока – она превышает точки плавления титана (T_m =1941 K), кристаллического бора (T_m =2365 K), фазы TiB (T_m =2453 K) и Ti₃B₄ (T_m =2473 K), но ниже температуры плавления тугоплавкого диборида титана (T_m (TiB₂)=3498 K). Только при β =2 величина T_{ad} становится выше T_m (TiB₂), т.е. продукт представляет собой расплав состава TiB₂ (33,3 ат.% Ti + 66,7 ат.% В). В связи с этим на Рис. 2(б) приведено содержание тугоплавкого соединения TiB₂ (твердого для β ±,75 и β 2,25 и жидкого для β =2) при расчетной адиабатической температуре.

Из сопоставления экспериментальных (рис. 2(б)) и теоретических (рис. 3(а)) температуре горения видно, расчетные данных по что значения выше экспериментальных, причем различие возрастает с увеличением мольного соотношения компонентов βЭто может быть связано с двумя факторами: а) неполным (т.е. неравновесным) реагированием – отличием расчетного равновесного фазового состава системы при T_{ad} от реального, и б) с охлаждением образца из-за вынужденной конвекции окружающего газа.

Из вышеизложенного следует, что даже в отсутствии УЗК при СВС в данной системе не достигается равновесное содержание продуктов, что приводит к более низкому тепловыделению (без учета охлаждения реагирующей системы за счет конвективного теплоотвода от поверхности образца) и снижению величины T_{ad} по сравнению с теоретическими значениями.





Согласно одному из ключевых положений синергетики [25], в случае, если система находится в неравновесном состоянии, даже слабое внешнее воздействие может существенно изменить ее состояние. В связи с этим следует ожидать, что наложение УЗК на СВС-систему, в которой протекают неравновесные процессы химического взаимодействия и структурообразования, приведет к изменению ее фазового состава и структуры.

На рисунке 4 показана бинарная диаграмма состояния Ti-B [18], на которую наложены линии равновесного содержания твердых фаз при температурах ниже эвтектики Ti-Ti₃B₄ (1540 °C), которые определены по правилу рычага.



Рисунок 4 – Равновесная диаграмма состояния системы Ті-В по данным [18] и равновесный состав продуктов СВС при температурах ниже линии эвтектики Ті-Ті₃В₄ (1540 С), определенный

по правилу рычага

Рентгеновские дифрактрограммы для образцов системы Ti-B с составамиβ=1,0 и 1,5 без УЗК (ξ=0) и с ультразвуком амплитудой ξ=5мкм приведены на Рис. 5 (а и б), соответственно. После синтеза в системе присутствуют непрореагировавший титан, орторомбическая модификация TiB, фазы TiB₂ и Ti₃B₄. Также имеется небольшое количество кубической модификации фазы TiB; известно, что обе модификации этой фазы устойчивы при комнатной температуре. Из рисунка 5 видно, что при наложении ультразвука на CBC-процесс в данной системе относительные интенсивности линий различных фаз меняются, что свидетельствует об изменении долей фаз в продукте.



Рисунок 5 – Рентгеновские спектры синтезированных материалов Тi-1,0В (а) и Ti-1,5В (б) при различных амплитудах ультразвуковых колебаний: I – ξ=5 мкм, II – без УЗК (ξ=0)



Рисунок 6 – Фазовый состав СВС-продукта без УЗК в зависимости от β по данным количественного рентгеноспектрального анализа

Для наглядности на рисунке 6 показана зависимость фазового состава продукта от мольного соотношения компонентов ^β при проведении СВС без наложения УЗК. В составе продукта имеются орторомбическая и кубическая модификации фазы TiB, Ti₃B₄, TiB₂ и при ^β<1 – непрореагировавший титан.

Из сравнения данных, приведенных на рисунке 6, с диаграммой состояния Ті-В (рис. 4) видно, что при β<2 фазовый состав СВС-продукта отклоняется от равновесного. Так, при §1 должна присутствовать только фаза TiB, а в интервале 1< β <1,33 – только ТіВ и Ті $_3$ В $_4$, причем при β =1,25 должно преобладать соединение Ті $_3$ В $_4$ (см. Рис. 4). Однако по экспериментальным данным (см. рис. 6) доля фазы Ті₃В₄ мала – не более 10%. Фазы ТіВ и Ті₃В₄ образуются из расплава L по перитектическим реакциям L + TiB₂-TiB и L + TiB₂ - Ti₃B₄, соответственно, с разницей в температуре около 20 ° С. Следовательно, в волне СВС имеет место конкуренция между зародышеобразованием фаз TiB и Ti₃B₄ из расплава при перитектических реакциях в неизотермических условиях, и в отсутствии УЗК преобладает фаза ТіВ. При этом перитектические реакции протекают не полностью, так как в области в<1,33 (до содержания бора, соответствующего фазе Ti₃B₄) имеется существенная доля фазы ТіВ2. Содержание последней повышается до 100% призд, как и следует из равновесной диаграммы (рис. 4). Следует отметить, что при _В=2,25 рентгеновский анализ детектирует только кристаллическую фазу ТіВ2, поскольку избыточный (непрореагировавший) бор выделяется из высокотемпературного расплава в аморфном виде.



Рисунок 7 – Влияние амплитуды ультразвуковых колебаний ξ на фазовый состав CBCпродуктов в системе Ti–βB: a – β=0,75, б – β=1, в – β=1,5

По данным РСА, наложение УЗК на CBC-процесс в системе Ті-В при одном и том же составе шихты приводит к изменению соотношения фаз в продукте синтеза, при этом также изменяются доли кубической и орторомбической модификаций фазы TiB (см. рис. 7). С увеличением амплитуды ^ξ влияние УЗК на фазовый состав продукта усиливается, и в наибольшей степени это проявляется для состава Ti–1,5В. Таким образом, количественный рентгеноструктурный анализ подтверждает общее положение синергетики [25] применительно к рассматриваемой системе.

Кроме изменения фазового состава CBC-продукта, наложение УЗК оказывает влияние также и на его микроструктуру: размер зерен боридов становится более однородным и при этом возрастает доля зерен, имеющих равноосную форму (см. Рис. 8). Наиболее сильно влияние УЗК на распределение зерен CBC-продукта по размеру проявляется для состава Ti–2B (т.е. при β =2), когда продукт является однофазным – образуется только соединение TiB₂. Микроструктура продукта для этого случая показана на рисунке 9 (а) для амплитуды УЗК ξ =5 мкм, а гистограмма распределения зерен по размерам приведена на рисунке 9 (б).



Рисунок 8 – Микроструктура материала состава Ti+1,5В после CBC при разных амплитудах УЗК (сканирующая электронная микроскопия): a – ξ = 0 (без УЗК); б – ξ = 5 мкм; в – ξ = 10 мкм





Рисунок 9 – Структура СВС-продукта при составе шихты Ti-2B: а – микроструктура (сканирующая электронная микроскопия) при ξ = 2 мкм, б – гистограмма среднего размера зерна для различных амплитуд УЗК

На гистограмме (Рис. 9(б)) видно, что для данного состава существует амплитуда УЗК ξ=10 мкм, при котором формируется однородная мелкозернистая структура продукта СВС (фазы TiB₂): 55% зерен имеют размер от 1 до 2 мкм. Таким образом, наложение УЗК на СВС позволяет воздействовать как на фазовый состав, так и на микроструктуру тугоплавких продуктов синтеза, формирующихся из высокотемпературного расплава в волне горения.

По-видимому, роль УЗК в СВС-процессах заключается как в тепловом воздействии (снижение температуры горения, вызванное вынужденной конвекцией окружающего газа из-за осцилляций горячего образца), так и физическом (нетепловом) влиянии УЗК на растекание высокотемпературного расплава в зоне реакции волны СВС и изменению условий зародышеобразования боридных фаз Ti₃B₄ и TiB при протекании перитектических реакций в кратковременно существующей жидкой фазе.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что наложение УЗК на CBC-процесс позволяет *in situ* изменять фазовый состав и микроструктуру продукта в системах Ti-B и Ti-C-Ni-Mo (форму зерен фаз, их размер и статистическое распределение зерен по размеру). Показано, что для состава Ti–2B (т.е.β=2) имеется оптимальная амплитуда УЗК (ξ=10 мкм), обеспечивающая получение весьма однородной мелкозернистой структуры однофазного продукта (TiB₂) синтеза.

Полученные результаты открывает перспективу создания СВС-технологий синтеза новых материалов на основе боридов титана, позволяющих получать изделия с заданной микроструктурой.

Список литературы:

1. А.Г.Мержанов. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв. Акад. наук. Сер. химич. – 1997. - № 1. - р.8-32.

2. T.Grigorieva, M.Korchagin, N.Lyakhov. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // KONA Powder Particles, 2002, No.20, p.144-158.

3. R. Orru, A. Cincotti, G. Cao, Z.A. Munir. Mechanistic investigation of electric fieldactivated self-propagating reactions: experimental and modeling studies // Chem. Engineer. Sci., 2001, v.56, No.2, p.683-692.

4. А.И.Кирдяшкин, Ю.М.Максимов, А.Г.Мержанов. Влияние магнитного поля на горение гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции // ФГВ, 1986, т.22, № 6, с.65-72.

5. R. Orru, A. Cincotti, G. Cao, Z.A. Munir Mechanistic investigation of electric fieldactivated self-propagating reactions: experimental and modeling studies // Chem. Engineer. Sci., 2001, v.56, p.683-69.

6. I.V.Shishkovsky, M.V.Kuznetsov, Yu.G.Morozov, I.P.Parkin. Laser-induced combustion synthesis of 3D functional materials: computer-aided design // J. Mater. Chemistry, 2004, v.14, p.3444-3448.

7. А.И.Кирдяшкин, Ю.М.Максимов, А.Г.Мержанов. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем // ФГВ, 1981, т.17, № 6, с.10-15.

8. Ю.М.Максимов, А.И.Кирдяшкин, А.Г.Мержанов, Л.Г.Расколенко. Влияние ультразвуковых колебаний на горение конденсированных систем с твердофазными продуктами реакции // ФГВ, 1984, т.20, № 6, с.83-86.

9. В.А.Андреев, Е.А.Левашов, В.М.Мальцев, Н.Н.Хавский. Горение многокомпонентных систем в ультразвуковом поле // ФГВ, 1987, т.23, № 6, с.65-69.

10. В.А.Андреев, Е.А.Левашов, В.М.Мальцев, Н.Н.Хавский. Особенности капиллярного массопереноса в волне горения многокомпонентных гетерогенных систем // ФГВ, 1988, т.24, №2, с.73-77.

11. Е.А.Левашов, А.Г.Мержанов, Н.Н.Хавский. Перспективы применения акустических полей в технологиях СВС // ИФЖ, 1993, т.65, № 4, с.503-506.

12. В.М.Мальцев, В.А.Селезнев, С.В.Писковский. Особенности горения системы титан–углерод в ультразвуковом поле // Хим. физика, 1984, т.3, № 12, с.1750-1754.

13. С.В.Писковский, В.А.Селезнев, В.М.Мальцев. Горение гетерогенных систем в ультразвуковом поле // Хим. физика, 1990, т.9, № 6, с.830-834.

14. B.B.Khina, M.M.Kulak. Effect of ultrasound on combustion synthesis of composite material "TiC-metallic binder" // J. Alloys Compounds, 2013, v.578, p.595-601.

15. М.М.Кулак, Б.Б.Хина. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ті-С-Ni-Мо при наложении мощного ультразвука // ИФЖ, 2014, т.87, No.2, c.325-335.

16. Z.Liu, M.Rakita, W.Xu, X.Wang, Q.Han. Ultrasound assisted combustion synthesis of TiC in Al-Ti-C system // Ultrason. Sonochemistry, 2015, v.27, p.631-637.

17. Z.Liu, Q.Han, Z.Huang, J.Xing, Y.Gao. Sonochemical combustion synthesis of purer Ti₂AIC from Ti-AI-C system // Chem. Engineer. J., 2016, v.288, p.532-538.

18. J.L.Murray, P.K.Liao, K.E.Spear. The B-Ti (boron-titanium) system // Bull. Alloy Phase Diagr., 1986, v.7, No.6, p.550-555.

19. В.В.Клубович, М.М.Кулак, Л.Л.Платонов. Установка для синтеза тугоплавких соединений. Пат. 4319 U Респ. Беларусь, МПК (2006) В 22F 3/00 / Заявитель ИТА НАН Беларуси, г. Витебск – и 20070417, заявл. 06.08.2007, опубл. 30.04.2008 // Официальный бюллетень / Национальный центр интеллектуальной собственности, 2008, № 2 (61), с.139.

20. "Image S.P." SYSPROG Software Development Company: http://www.sys-prog.com

21. Н.А.Ватолин, Г.К.Моисеев, Б.Г.Трусов. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. - М.: Металлургия, 1994. - 352 с.

22. X.Ma, C.Li, Z.Du, W.Zhang. Thermodynamic assessment of the Ti-B system // J. Alloys Compounds, 2004, v.370, p.149-158.

23. О.Кубашевский, С.Б.Олкокк. Металлургическая термохимия. - М.: Металлургия, 1982. - 392 с.

24. Г.К.Моисеев, Н.А.Ватолин, Н.И.Ильиных, С.И.Зайцева. Определение равновесных характеристик расплавов Fe-Si с использованием модели идеальных растворов продуктов взаимодействия методами термодинамического моделирования // Докл. Акад. наук (России), 1994, т.337, с.775-778.

25. М.А.Турчанин, И.В.Белоконенко, П.Г.Агравал. О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурноконцентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов // Расплавы, 2001, № 1, с.58-69.

26. Г.Николис, И.Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. - М., Мир, 1979. - 512 с.