МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Першопринципне моделювання електронних спектрів композиту TiC-TiB_2

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Андрія МАЙСТРЕНКА

Науковий керівник:
канд. фіз.-мат. наук, доцент,
доцент кафедри фізики металів
Інна ПЛЮЩАЙ

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №11 від «10» червня 2021р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2021

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«____» _____2021р.

АНОТАЦІЯ

Андрій МАЙСТРЕНКО. Першопринципне моделювання електронних спектрів композиту TiC-TiB_2.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2021.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Інна ПЛЮЩАЙ, доцент кафедри фізики металів.

Проведене першопринципне моделювання електронних спектрів структур притаманних композиту TiC-TiB_2 методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні. Використовувався програмний пакет Abinit. Проводився числовий відпал положень атомів надкомірок карбіду титану та дибориду титану у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів. Проведене першопринципне моделювання електронних спектрів дибориду титану виявило, що основною особливістю електронної структури дибориду титану є розміщення рівня Фермі в околі локального мінімуму, що формується переважно 3d-електронними станами атомів титану. Був проведений аналіз впливу домішок вуглецю в дибориді титану на електронні спектри. Локальні електронні спектри домішкових атомів вуглецю в дибориді титану якісно подібні до таких для бору, але зсунуті в бік менших енергій (більшої енергії зв'язку). Був проведений аналіз впливу домішок бору в карбіді титану на електронні спектри. Локальні електронні спектри домішкових атомів бору в карбіді титану якісно подібні до таких для вуглецю, але зсунуті в бік більших енергій (меншої енергії зв'язку).

Ключові слова: метод функціоналу густини, карбід титану, дибориду титану, дефекти, електронні спектри.

SUMMARY

Andriy Maistrenko. Ab initio modeling of electronic spectra of TiC-TiB_2 composite.

Bachelor qualification work in the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Physics of Metal. – Kyiv. – 2021.

Research supervisor: Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Inna PLYUSHCHAY, Associate Professor of the Department of Metal Physics.

Ab initio modeling of electronic spectra of TiC-TiB2 composite by the method of density functional in the generalized gradient approximation is carried out. The Abinit software package was used. Numerical annealing of the positions of the atoms of the titanium carbide and titanium diboride was carried out in accordance with the forces calculated from the first principles. The primary simulation of the electronic spectra of titanium diboride revealed that the main feature of the electronic structure of titanium diboride is the location of the Fermi level in the vicinity of the local minimum, which is formed mainly by 3d-electronic states of titanium atoms. The effect of carbon impurities in titanium diboride on the electron spectra was analyzed. The local electron spectra of impurity carbon atoms in titanium diboride are qualitatively similar to those for boron, but shifted toward lower energies (higher binding energy). The effect of boron impurities in titanium carbide on the electronic spectra was analyzed. The local electron spectra of boron impurity atoms in titanium carbide are qualitatively similar to those for carbon, but shifted toward higher energies (lower binding energy).

Key words: density functional method, titanium carbide, titanium diboride, defects, electronic structure.

Зміст

1. Вступ……4
2. Огляд Літератури……5
3. Методика Розрахунку……....8
4. Програмний пакет Abinit…...10
5. Результати……...11
6. Висновки…….21
7. Список літератури……..22

Вступ

TiC і TiB_2 є особливими матеріалами для використання в ріжучих інструментах , зносостійкий деталях, для формування штампів та легких амурних деталей завдячуючи високому рівню технологічно важливих властивостей, таких як: 1) дуже висока твердість; 2) висока температура плавлення; 3) висока теплопровідність; 4) висока електрична провідність. Тим часом композити TiC-TiB_2 мають кращі характеристики у порівнянні з однофазною керамікою; а саме вищу температуру плавлення, твердість, зносостійкість та в'язкість при руйнуванні, що робить їх також особливими для авіаційних двигунів та систем температурного захисту космічних апаратів та реактора ядерного синтезу. Тому в останні роки багато уваги приділяється вивченню методів приготування, особливостей атомарної структури та властивостей композитів TiC-TiB_2 . Технологічно важливі характеристики композитів TiC-TiB_2 визначаються в тому числі і особливостями електронної структури останніх, тому важливою задачею є дослідження електронних спектрів композиту TiC-TiB_2.

Огляд Літератури

Карбід титану (TiC) останнім часом привертає високу комерційну увагу, завдяки ряду бажаних властивостей. Це один із найтвердіших відомих метало карбідів . TiC демонструє плавлення при температурі приблизно 3100C. Крім того, цей матеріал проявляє відносно високу теплову і електричну провідність. Із-за хорошої теплопровідності є низький температурний градієнт, що зменшує термічні напруги та розтріскування.

Із-за багатьох характеристик цього матеріалу, таких як:1). високотвердісті, плавлення при високих темеературах та відмінна термо- та хімічна стійкість, TiC є придатним матеріалом для багатьох комерційних застосувань, таких як ріжучі інструменти, круги для шліфування та нарізні наконечники. Кераміка TiC застосовується як високотемпературна кераміка у промисловості різальних інструментів у вигляді металу твердого стану або металічної кераміки . Насправді матеріали на основі TiC складають групу найважливіших ріжучих інструментів після карбіду вольфраму-кобальту , які проводяться в мікроелектронній промисловості, особливо як фаза затвердіння надплавів або посилених частинок у композитах .

Незважаючи на безліч переваг цього матеріалу, є деякі обмеження. Одне обмеження - це труднощі у виробництві. Більше того, цей матеріал потребує потребує дорогого високотемпературного обладнання для його виробництва. Наприклад, сучасні способи виробництва включають реакції, проведені при температурі, що значно перевищує температуру плавлення титану (1670 ° C). Ці високі температури виробничого процесу включають карботермальне відновлення діоксиду титану, карбюризацію титану нагріванням у парі відповідного вуглеводню та пряму реакцію титану з вуглецем.

TiB_2

Кераміка TiB_2 застосовують: для інструментів різання, для деталів стійких до зношення, захисного спорядження , із-за своїх відмінних поєднанням властивостей, таких як: висока твердість; модуллю пружності,

чудова пропорція ваги та міцності, стійкість до зношення, хорошою тепловою температурою та електропровідність. Стійкість до окислювання визначається температурними умовами : зразки TiB_2 демонструють параболічну кінетику окислення нижче 1000С утворючи TiO_2 та B_2O_3 та лінійну кінетику окислення при температурах вище 1000С. TiB_2 - його можна застосовувати при високих температурах із-за його вогнетривкість та високої міцності при не низьких температур. Окремо, для кераміки TiB_2 однієбю з характеристик є відмінне об'єднання властивостей таких як: висока важність температури плавлення, зносостійкості, твердості, електричної провідності й теплової провідності, висока стійкість до повзучості та стійкість до хімічних реакцій. Така рідкісна комбінація властивостей робить TiB_2 кандидатом для: електродних матеріалів, ріжучих інструментів тощо.

TiB_2 у нього є механічні властивості з найменшою щільністю і частково високий коефіцієнт теплового розширення, але низька можливість до агломерації та низька в'язкість TiB_2 моноліту стримують його обширне використання в інженерній сфері . При 3225 градусах за Цельсієм TiB_2 плавиться. Обидвам фазам: TiB і TiB_2 - належать вузький діапазон однорідності. В діапазоні стехіометрії 28,5-30 мас.% В TiB_2 існує. TiB_2 роблять придатним для структур, які застосовуються при високій температурі, із-за його стійкості та високої температури плавлення. І також важливими\ факторам, що кермує складом боридів, є відношення розмірів атомів металу (М) до атомів бору (В) , і взагалі співвідношення М:В змінюються від 1: 12 до 4:1.

ТРИРІВНЕВА СИСТЕМА РІВНОВАГИ TI-B-C

Після першої термодинамічної оцінки фазової діаграми Брюера та Харальдсена провели декілька експериментів з тринарною системою титано-борного вуглецю . Наступний крок був з серією критичних оцінок, найголовніша з яких провів Душанек та ін., в яких було розраховано фазові рівноваги при температурі в інтервалі: 1400 ◦C і до температури плавлення.

Лше двійкові сполуки належать до системи Ti-B-C. Комбінація TiB_2 та TiC є термодинамічно стабільною до 2600 ◦C, де проходить реакція, яка є псевдобінарною та евтектичною. Також в різних експериментах говорилося про співжиття TiB_2 і TiC у діапазоні композицій. І це вагомі дослідження, які розглядають псевдобінарні секції TiB 2 -TiC. Але по різному проводять дослідження для псевдоевтектичної температури та складу. Бінарна система Ti-C суттєво впливає на властивості композитного матеріалу TiC-TiB_2.

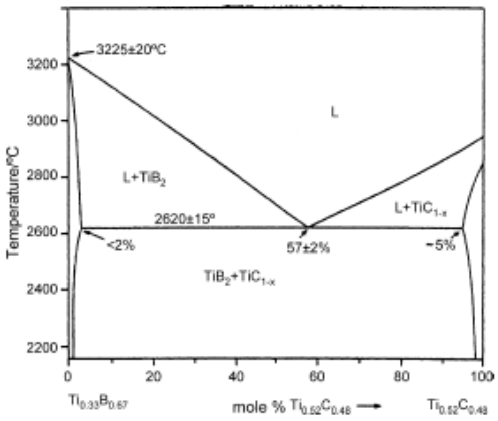

рис. 1

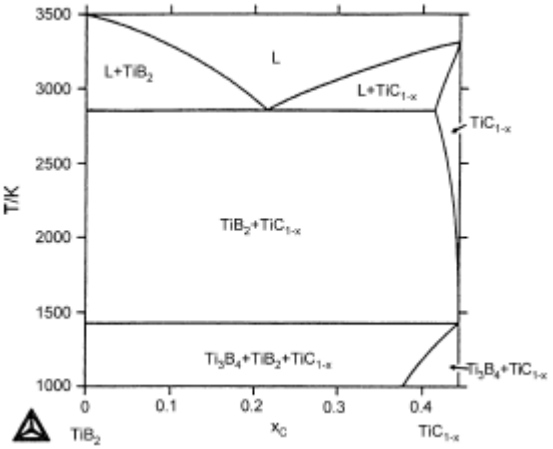

рис 2

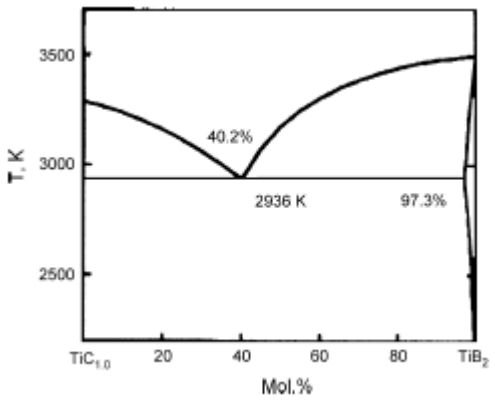

рис 3

МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ.

Метод функціоналу густини один з найбільш використаних методів для моделювання електронної структури різноманітних невпорядкованих систем. Дуже часто при цьому використовується метод надкомірок.

В основі методу функціоналу густини лежить той факт, що енергія основного стану системи взаємодіючих частинок є однозначним функціоналом густини цих частинок $\rho(r)$ а значить, $\rho(r)$ неявно визначає всі властивості основного стану взаємодіючих частинок. Дана методика і реалізована в пакеті програм ABINIT, який використовувався при розрахунках.

Електронна структура ртвердого тіла може бути знайдена шляхом розв'язку рівняння Шредінгера,

$$H_{tot}\Phi = E_{tot}\Phi \qquad (1)$$

в якому гамільтоніан H_{tot} описує всі взаємодії в системі. Хвильова функція Φ - розв'язок для системи описує стани всіх N електронів та M атомних ядер для повної енергії E_{tot} основного стану системи.

Розв'язок задачі знаходиться спочатку шляхом розділення впливу електронів та впливу іонів використовуючи адіабатичне наближення . Далі розв'язок рівняння Шредінгера для електронної підсистеми може бути знайдений в межах методу функціонала густини (Хоенберг та Шам) при якому загальна енергія електронної системи виражається у вигляді функціоналу електронної густини $n(r)$:

$$n(r) = \sum_i |\phi_i|^2 \qquad (2)$$

$$\rightarrow E = E[n(r)] = F(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr$$

$$= E_{kin}(n) + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \qquad (3)$$

Згідно цього методу багатоелектронна задача з $3N$ ступенями вільності зводиться до задачі з 3 ступенями вільності. Розглядається одноелектронний

гамільтоніан $\hat{H}$, що описує рух електрона i в ефективному полі V_{eff}, що створюється як іншими електронами так і ядрами.

$$\hat{H}\phi_i = E_i\phi_i$$
$$\left\{-(\hbar^2/2m)\Delta + V_{eff}[n(r)]\right\}\phi_i(r) = E_i\phi_i(r) \qquad (4)$$

де $V_{eff}[n(r)] = V_{eff}(r) = V_H(r) + V_{XC}(r) + V_{ext}(r)$

В рівняннях (4) $-\hbar^2\Delta/2m$ це оператор кінетичної енергії, V_{ext} –потенціал впливу гратки з атомних ядер, V_H - потенціал Гартрі, V_{XC} - обмінний потенціал.

Розв'язок системи рівнянь Кона-Шема (система одноелектронних хвильових функцій ϕ_i) знаходиться шляхом мінімізації функціоналу повної енергії (3). Розв'язання реалізується методом послідовних ітерацій. ітераційного кроку. Розв'язок записується як суперпозиція плоских хвиль.

Хвильова функція представляється сумою плоских хвиль,

$$\phi_i = \sum_G C_{i,k+G} \exp(i(k+G)r) \qquad (5)$$

тоді система рівнянь (4) переписується у формі :

$$\sum_{G'} H_{k+G,k+G'} C_{i,k+G'} = E_{i,k} C_{i,k+G} \qquad (6)$$

тут гамільтоніан представлений матричними елементами

$$H_{k+G,k+G'} = (\hbar^2/2m)\left|k+G\right|^2 \delta_{GG'} + V_H(G-G') + V_{XC}(G-G') + V_{ext}(G-G') \qquad (7)$$

Програмний пакет Abinit

За допомогою програмного пакету Abinit виконані розрахунки.

Abinit - це програмний пакет, основна властивість якого: проведення первопринципових розрахунків застосовуючи теорію функціоналу густини.

Основний вміння, яке закладено в програму - це пошук електронної структури систем (тобто які створювалися з електронів та ядер (молекул і періодичних структур)), густини заряду та повної енергії. Для розв’язку цих задач використовують: різні базиси: плоскі хвилі, приєднані плоскі хвилі та наближення локальної густини із застосуванням псевдопотенціалу.

Крім того, за допомогою Abinit можна знаходити вирішення оптимізації структури кристалів й молекул , задачі молекулярної динаміки, а також визначати певні макровластивості потрібних об'єктів: механічні, динамічні, магнітні, діелектричні, термодинамічні та інші властивості.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.

Було проведене першопринципове моделювання електронних спектрів різноманітних атомних структур притаманних композиту $TiC\text{-}TiB_2$ методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні. Використовувався програмний пакет Abinit. Проводився числовий відпал положень атомів надкомірок карбіду титану та дибориду титану у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів.

Рис.1 ГЦК гратка Карбід Титану

Карбід титану та NaCl мають однакову структуру, тобто це дві ГЦК гратки атомів Ті та С які розміщені одна відносно одної, так що вони є зсунутими (рис.1). Згідно з чим в площинах за типом (111) межуються площини, які заповнені тільки атомами Ті чи С зі структурою щільно упакованих сфер. Для розрахунку електронного спектру карбіду титану з домішками бору була обрана надкомірка із 24 атомів Ti12C12 (рис2), що містить по три площини типу (111) атомів Ті (в кожній площині по 4 атома) та так само для атомів С.

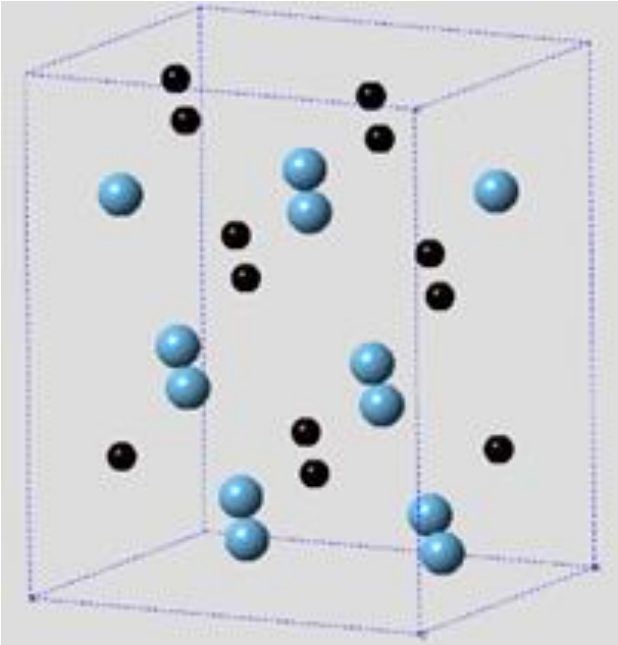

Рис.2 Надкомірка Ti12C12

Також диборид титану (рис.3) створюється з шарів атомів титану, які мають щільно упаковану сферичну структуру (наприклад, тип А), що почерзі змінюється з шарами атомів бору, які є графітоподібними (позиції В і С). Відстань більша між шарами атомів титану на 28% в TiB_2 (6,07 бора), ніж у TiC (4,72 бора). Для розрахунку електронного спектру дибориду титану з домішками вуглецю ми використовували надкомірку із 36 атомів (рис.4) Ti12B24: по три площини типу (111) атомів Ti (щільна упаковка сфер типу А– в кожній площині по 4-ри атоми) та графітоподібні шари атомів В (позиції В і С- в кожній площині по 8 атомів).

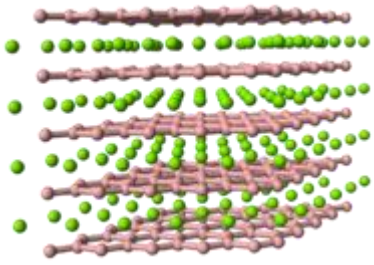

Рис.3 Щільно упакована сферична структура Диборид титану

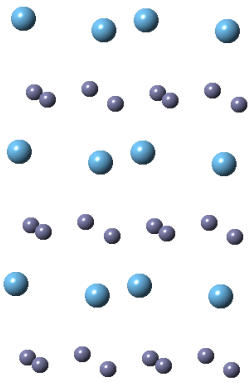

Рис 4. Надкомірка Диборид титану

В попередній студентській роботі Хмарського Олександра Олександровича (він випустився минулого року, як магістр 2 курсу навчання), в його роботі вже були обраховані електронні спектри карбіду титану TiC та локальні електронні спектри 3d Ti, 2s C, 2p C – див. рис.5 (локальні спектри зсунуті по осі ординат для наочності). Видно, що рівень Фермі потрапляє у локальний мінімум густини електронних станів, сформований переважно 3d електронними станами.

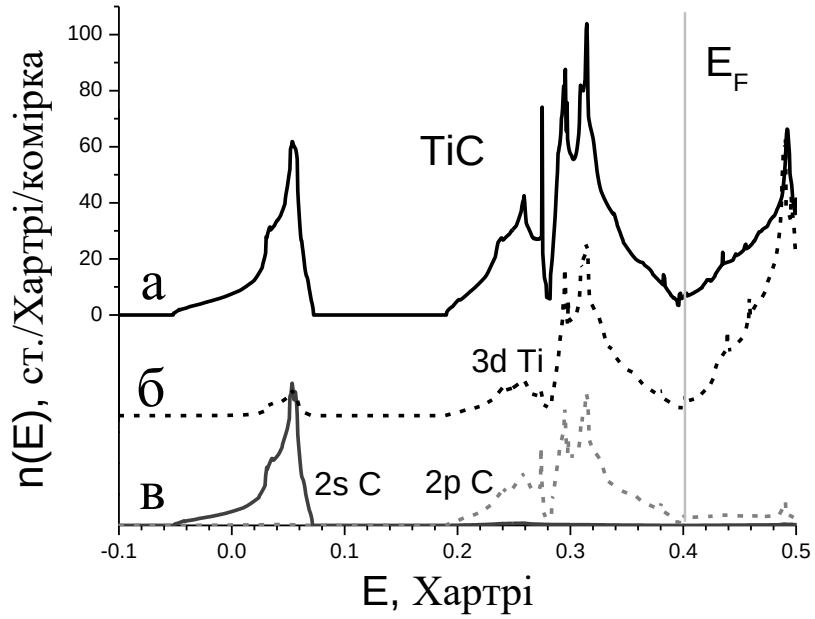

Рис 5. Енергетична залежність густини електронних станів карбіду титану TiC та локальних спектрів 3d Ti, 2s C, 2p C. Положення рівеня Фермі позначено вертикальною лінією.

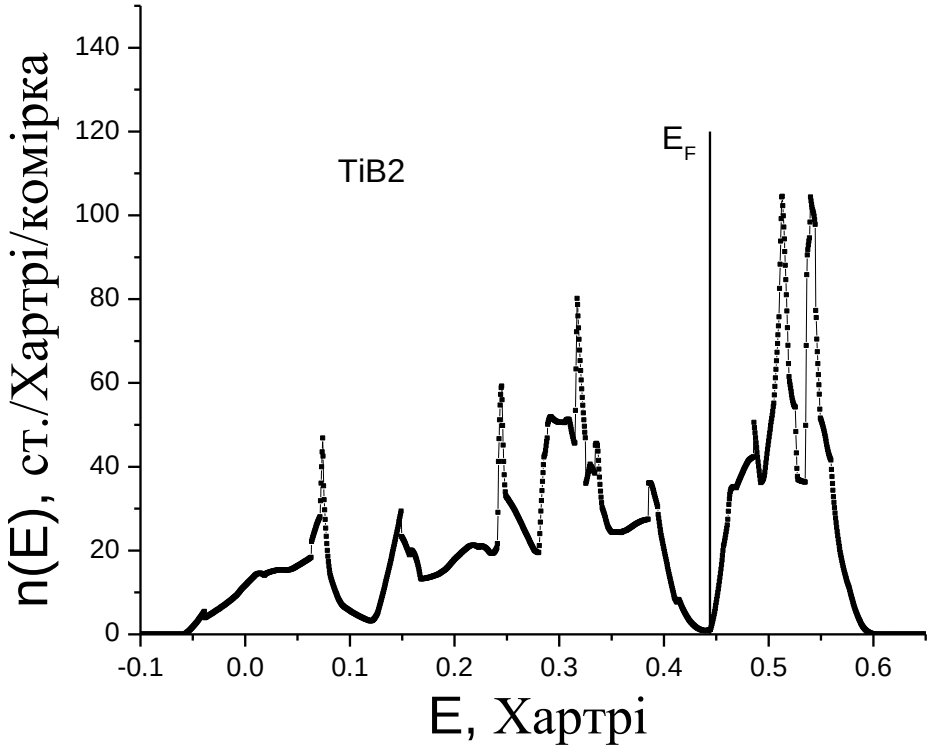

Рис. 6 Енергетична залежність густини електронних станів дибориду титану.

На рис.6 представлений обрахований електронний спектр дибориду титану. Видно, що знову ж таки основною особливістю електронного спектру є розташування рівня Фермі (позначеного вертикальною лінією) у локальному мінімумі енергетичної залежності густини електронних станів, що мінімізує енергію електронної підсистеми, а отже згідно другого принципу термодинаміки стабілізує структуру дибориду титану. Проведене дослідження парціальних спектрів атомів Ti (рис.7) виявило, що як і у випадку карбіду титану електронні стани навколо рівня Фермі формуються переважно 3d електронними станами. Представлені на рис.8 3d електронні спектри атомів Ti в дибориді титану з розділенням по магнітному квантовому числу хоч і виявляють деяку різницю (що свідчить про різний ступень перекриття електронних орбіталей по різних напрямках) але в околі рівня Фермі поводять себе однаково.

На рис.9 представлені отримані парціальні електронні спектри атомів B в дибориді титану. Видно, що основний внесок у валентну смугу дають 2s та 2p електронні стани атомів B. На рис.10 представлені отримані парціальні p-електронні спектри атомів B в дибориді титану з розділенням по магнітному квантовому числу. Видно, що електронні смуги, що формуються px, py, та pz електронними станами відрізняються незначно.

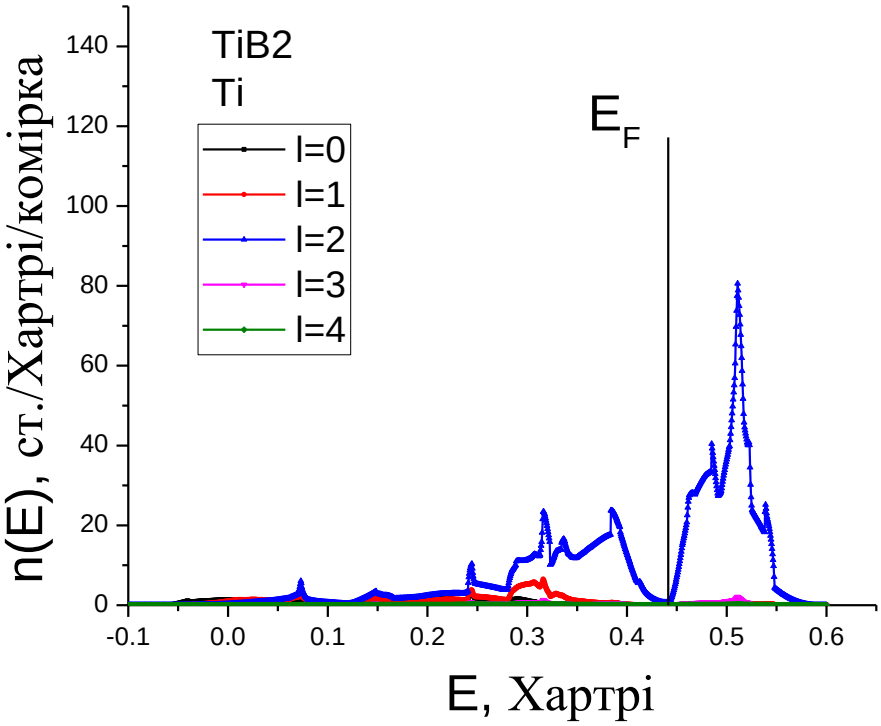

Рис.7 Парціальні електронні спектри атомів Ti в дибориді титану.

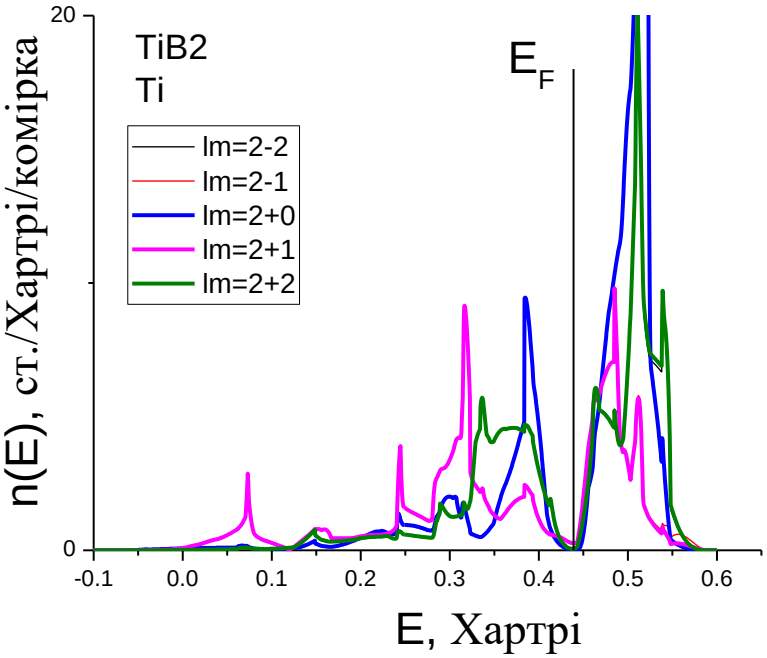

Рис.8 Парціальні 3d-електронні спектри атомів Ti в дибориді титану.

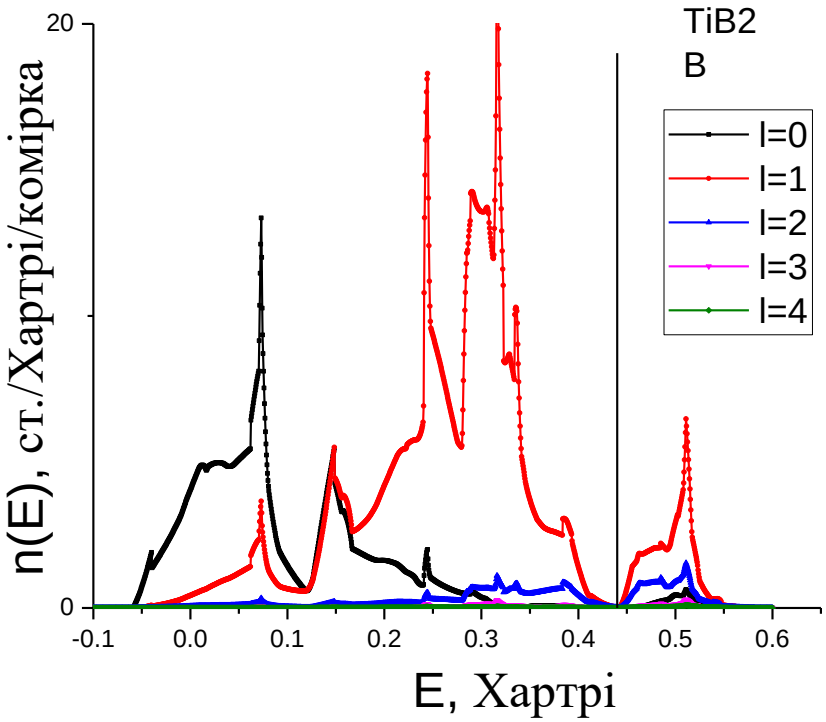

Рис.9 Парціальні електронні спектри атомів B в дибориді титану.

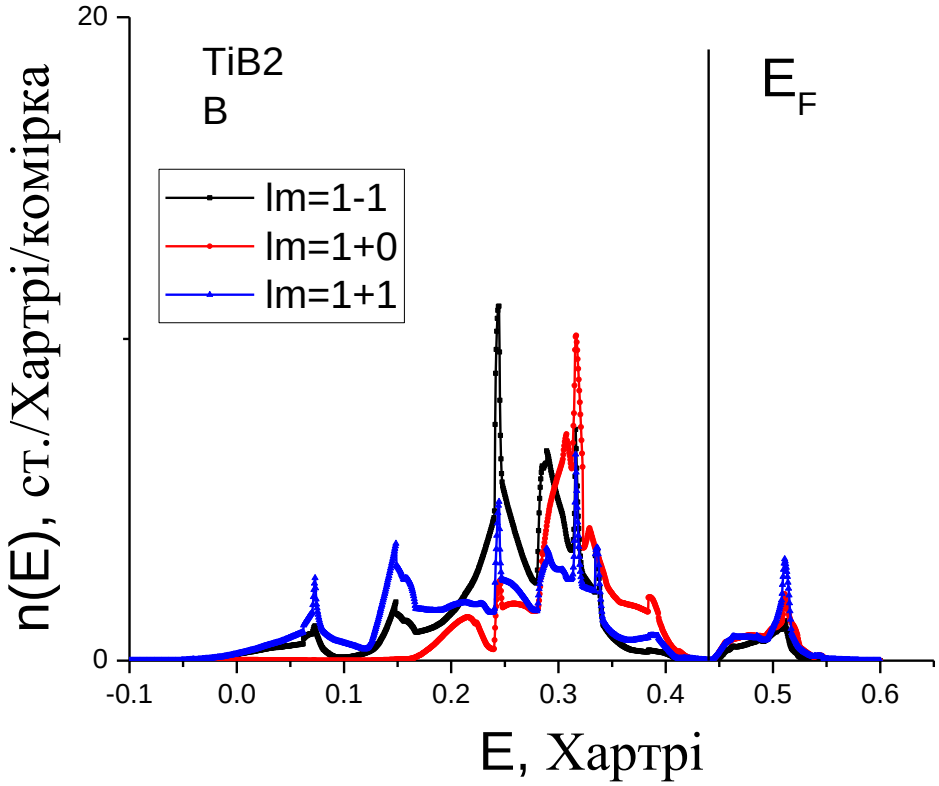

Рис.10 Парціальні p-електронні спектри атомів B в дибориді титану.

Так як в композиті TiC-TiB_2 в вочевидь буде відбуватися дифузія то наступною задачею було розрахувати електронні спектри відповідних атомних конфігурацій : карбіду титану та дибориду титану із домішковими атомами. Першопринципним методом були розраховані електронні спектри надкомірки Ti12B24 із 36 атомів дибориду титану із домішками – двома атомами вуглецю, що знаходяться у позиції заміщення атомів бору. Відповідні електронні спектри представлені на рис.11.

Видно, що основною особливістю електронних спектрів надкомірки Ti12B22C2 все ще є локальний мінімум в околі рівня Фермі, що формується переважно 3d-електронними станами Ti (рис. 11,б). Але рівень Фермі дещо зміщений в бік більших енергій, що пояснюється тим, що заміна двох атомів бору (z=5) на два атоми вуглецю (z=6) збільшує загальну кількість електронів в надкомірці. Якісно локальні електронні спектри атомів бору та вуглецю в надкомірці Ti12B22C2 не відрізняються. Це може бути пояснене тим, що форма електронної смуги визначається насамперед локальним атомним оточенням, а

воно в у випадку домішок заміщення однакове. Але електронні спектри домішкових атомів вуглецю зсунуті в бік менших енергій (більшої енергії зв'язку), що пояснюється більшим зарядом ядра атому вуглецю в порівнянні з бором.

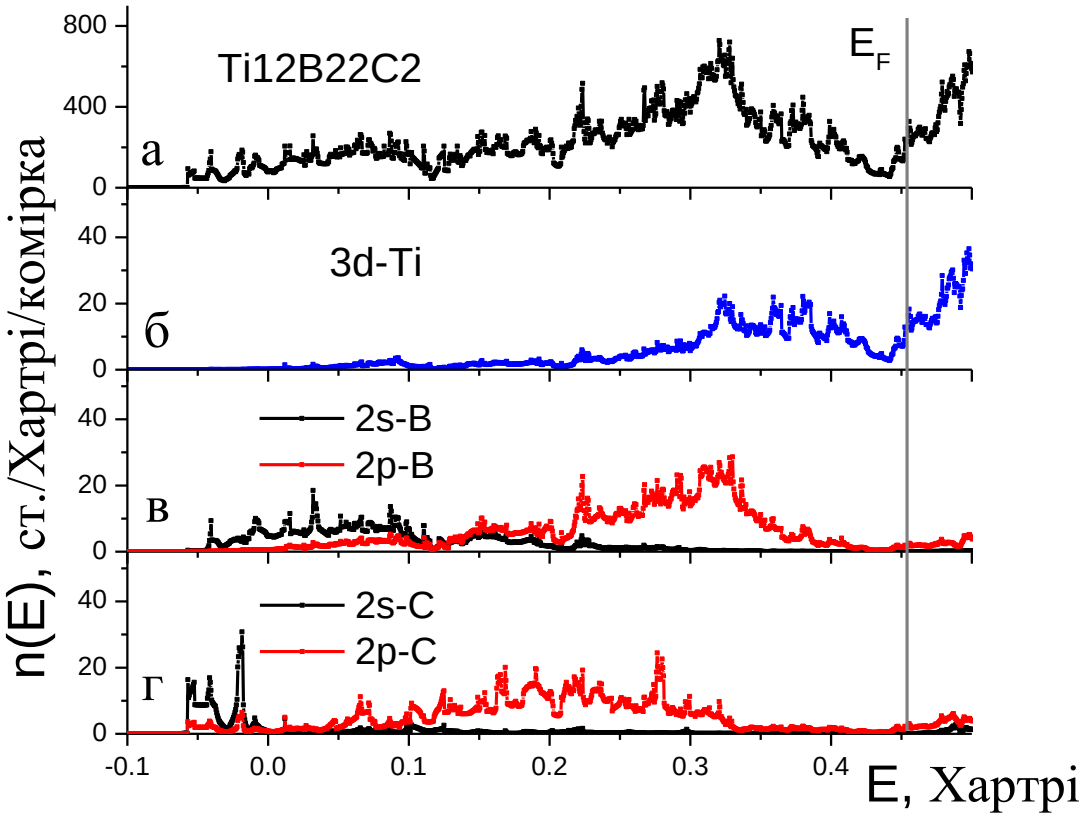

Рис.11 Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки Ti12B22C2: а- повний спектр, б - 3d локальні спектри Ti, в - 2s та 2p локальні спектри B, г - 2s та 2p локальні спектри C.

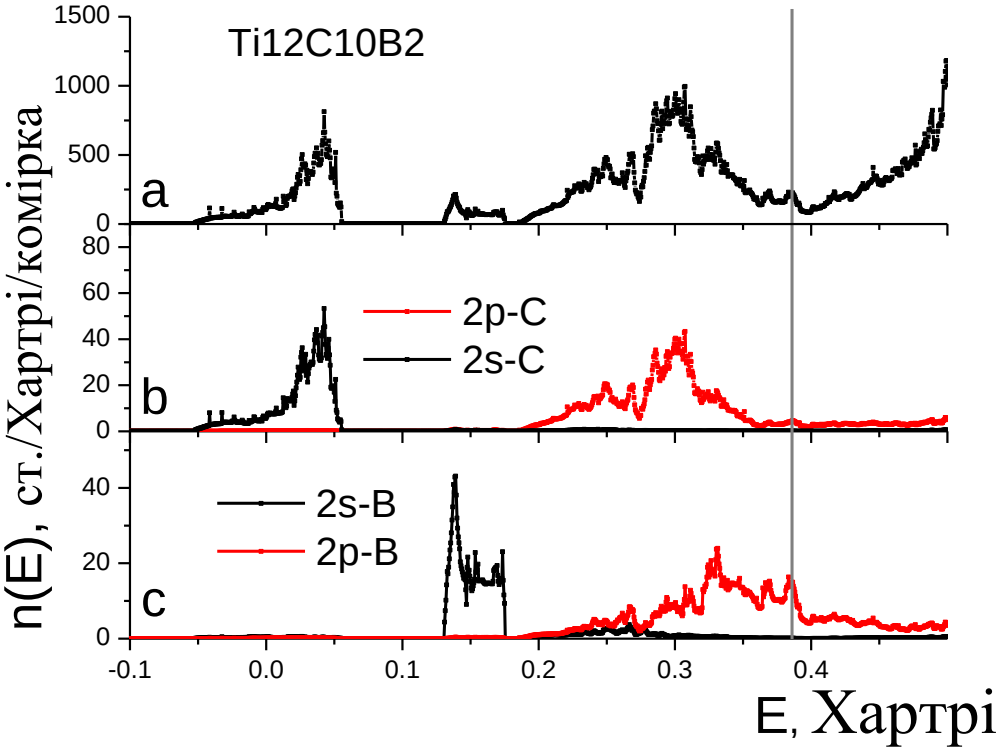

Рис.12 Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки Ti12C10B2: a- повний спектр, b - 3d локальні спектри Ti, c - 2s та 2p локальні спектри B.

Аналогічна картина спостерігається і у випадку домішок бору в карбіді титану (рис.12). На рис. 12 представлені електронні спектри надкомірки карбіду титану Ti12C10B2, в якій два атоми вуглецю замінені на два а томи бору. В цілому електронні спектри подібні до таких для карбіду титану (рис.5), але рівень Фермі зміщений в бік менших енергій (з локального мінімуму), що пояснюється зменшенням загальної кількості електронів при заміні двох атомів вуглецю на два атоми бору. 2s та 2p – електронні смуги атомів вуглецю та домішкових атомів бору якісно подібні. Що знову ж таки пояснюється однаковим локальним атомним оточенням для атомів бору, що займають положення заміщення атомів вуглецю. Але електронні спектри домішкових атомів бору зміщені в бік більших енергій (менших енергій зв'язку), що вочевидь пояснюється меншим зарядом ядра заміщуючих атомів бору.

В цілому можна зробити висновок, що так як особливості електронної структури розглянутих атомних систем в околі рівня Фермі формуються

переважно 3d-станами титану, то, як показують наші розрахунки, незначна дифузія атомів вуглецю та бору в композиті TiC-TiB_2 не повинна сильно впливати на густину електронних станів в околі рівня Фермі (яка і визначає переважним чином властивості матеріалу пов'язані з електронною підсистемою).

ВИСНОВКИ

1. Проведене першопринципне моделювання електронних спектрів дибориду титану. Показано, що основною особливістю електронної структури дибориду титану є розміщення рівня Фермі в околі локального мінімуму енергетичної залежності густини станів, що формується переважно 3d-електронними станами атомів титану.

2. Проведене першопринципне моделювання впливу домішок вуглецю в дибориді титану на електронні спектри виявило, що заміна двох атомів бору на два атоми вуглецю в дибориді титану призводить до змішення рівня Фермі в бік більших енергій. Локальні електронні спектри домішкових атомів вуглецю в дибориді титану якісно подібні до таких для бору, але зсунуті в бік менших енергій (більшої енергії зв'язку), що пояснюється більшим зарядом ядра атому вуглецю в порівнянні з бором.

2. Проведене першопринципне моделювання впливу домішок бору в карбіді титану на електронні спектри виявило, що заміна двох атомів вуглецю на два атоми бору в карбіді титану призводить до змішення рівня Фермі в бік менших енергій. Локальні електронні спектри домішкових атомів бору в карбіді титану якісно подібні до таких для вуглецю, але зсунуті в бік більших енергій (меншої енергії зв'язку), що пояснюється меншим зарядом ядра атому бора в порівнянні з вуглецем.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides (Eds. R. Freer) (Manchester, England: 1989) https://doi.org/10.1007/978-94-009-2101-6

2. C.Cui, B.Hu, L.Zhao, S.Liu, Mater. Des., 32: 1684 (2011); https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.09.011

3. D. Vallauri, I.C.Adrian, A.Chrysanthou, Journal of the European Ceramic Society, 28: 1697 (2008); doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011

4.Hohenberg P, Kohn W Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136 B864-B871 (1964)

5. M. Born and J.R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Physik, 84:457, 1927.

6. Hohenberg P, Kohn W Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136 B864-B871 (1964)

7. W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev, 140:A1133, 1965.

8. R. M. Martin. Electronic Structure. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004.

9. J. Nocedal. Theory of algorithms for unconstrained optimization. Acta Num.,

10. Singh, M., Rai, K. N. and Upadhyaya, G. S., Sintered porous cermets based on TiB2 and TiB2–TiC–Mo2C. Mater. Chem. Phys., 2001, 67, 226–233.

11. Sacks, M., Bozkurt, N. and Schieffele, G., Fabrication of mullite and mullitematrix

composites by transient viscous sintering of composite powders. J.

Am. Ceram. Soc., 1991, 74(10), 2428–2437.

11. Henager Jr., C. H., Brimhall, J. L. and Hirth, J. P., Synthesis of a MoSi2–SiC

composite in-situ using a solid state displacement reaction. Mater. Sci. Eng.

A-Struct. Mater. Propr. Microstr., 1992, 155, 109–114.

12. Hyun, Y. C., Miyamoto, Y., Takano, Y., Koizumi, M. and Yamada, O.,

Fabrication of TiB2–TiC ceramic composites by high pressure combustion sintering. In Proceedings of the First MRS International Meeting on Advanced Materials, Sunshine City, Ikebukuro, Tokyo, Japan (1988), vol. 5, Structural Ceramics Fracture Mechanics. Material Research Society, Pittsburgh, 1989, pp.119–124.

13. Lee, S. K., Kim, D. and Kim, C. K., Fabrication of TiC/TiB2 composites by the directional reaction of titanium with boron carbide. J. Mater. Sci., 1994, 29, 4125–4130.

14. Gutmanas, E. Y. and Gotman, I., Reactive synthesis of ceramic matrix composites under pressure. Ceram. Int., 2000, 26, 699–707.

15. Hong, F. and Lewis, M. H., Ceramic matrix composites via in-situ reaction sintering. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1993, 14, 699–706.

16. Li, W.-J., Tu, R. and Goto, T., Preparation of directionally solidified TiB2–TiC eutectic composites by a floating zone method. Mater. Lett., 2006, 60, 839–843.

17. Miracle, D. and Lipsitt, H., Mechanical properties of fine-grained substoichiometric TiC. J. Am. Ceram. Soc., 1983, 66(8), 592–596.

18. Munir, Z. A. and Anselmi-Tamburini, U., Self propagating high temperature synthesis of hard materials. In Handbook of Ceramic Hard Materials, ed. R. Riedel. Wiley-VCH, New York, 2003, pp. 322–338.

19. Moore, J. J. and Feng, H. J., Combustion synthesis of advanced materials. Part I: Reaction parameters. Progr. Mater. Sci., 1995, 39, 243–273.

20. Ouabdesselam, M. and Munir, Z. A., The sintering of combustionsynthesized titanium diboride. J. Mater. Sci., 1987, 22, 1799–1807.

21. Agrafiotis, C. C., Hlavacek,V. and Puszynski, J. A., Direct synthesis of composites

and solid solutions by combustion reactions. Combust. Sci. Technol.,

1992, 88, 187–199.

22. Contreras, L., Turrillas, X.,Vaughan, G. B. M., Kvick, A. and Rodriguez, M.

A., Time-resolved XRD study of TiC–TiB2 composites obtained by SHS.

Acta Mater., 2004, 52, 4783–4790.

23. І. В. Плющай, Т. Л. Цареградська, О. О. Каленик, О. І. Плющай, Металофіз. NoveishieTekhnol., 38№ 9, 1233 (2016).

24. Abinit [Online] Application, http://www.abinit.org [Ac- cessed: 2004-2015] (2014).

25. C. Cui, B. Hu, L. Zhao, S. Liu, Mater. Des. 32, 1684 (2011).