

УДК 536.46+541.124

ДВУХСТАДИЙНЫЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИЛИЦИДОВ НИОБИЯ В РЕЖИМЕ ПОСЛОЙНОГО ГОРЕНИЯ

О. В. Лапшин, О. А. Шкода

Томский научный центр СО РАН, 634055 Томск, overlap@mail.ru

Проведены экспериментальные исследования и в макроскопическом приближении построена математическая модель процессов механической активации и высокотемпературного синтеза в режиме горения в системе Nb—2Si. Определены режимы синтеза в зависимости от длительности совместной механоактивации реагентов. На основе экспериментальных данных методом обратной задачи найдены кинетические параметры измельчения исходной порошковой смеси и механохимического синтеза продукта реакции.

Ключевые слова: порошковая смесь, механическая активация, силициды, волна горения.

DOI 10.15372/FGV20230108

ВВЕДЕНИЕ

Синтез многокомпонентных безгазовых систем — перспективный способ получения композиционных материалов. Как правило, превращение исходных компонентов в продукты проходит в несколько реакционных стадий, а скорость этих реакций зависит от множества физико-химических факторов, что существенно осложняет анализ опытных данных и оптимизацию синтеза композитов с требуемым содержанием фазовых составляющих. Дополнительные возможности управления синтезом в многокомпонентных системах предоставляет механообработка отдельных реагентов, а также их смесей в энергонапряженной мельнице — механоактиваторе [1–9].

Метод механохимического синтеза относится к ресурсосберегающим и экологически чистым технологиям, позволяющим в безопасных условиях получать конечный продукт с заданным комплексом необходимых свойств и параметров, подобные технологии можно использовать для синтеза наночастиц и материалов из них [10–13]. Особую значимость данный метод приобретает в получении низкоэнергетических материалов, в том числе силицидов ниобия, широко применяющихся в авиационной, ракетной, ядерной промышленности, медицине и т. д. [14–17].

Экспериментальное и теоретическое изучение двухстадийного механохимического син-

теза силицида ниобия NbSi₂ в режиме теплового взрыва проведено в [18–20]. В [20] с использованием данных экспериментов [19] найдены кинетические и теплофизические константы, характеризующие механохимический синтез в гетерогенной системе Nb—2Si.

В настоящей работе, в развитие [19–21], экспериментальными методами и с помощью построенной в макроскопическом приближении математической модели исследуется двухстадийный механохимический синтез силицида ниобия NbSi₂ в режиме послойного горения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов использовали порошки кремния чистоты 99.7 % и ниобия (ТУ 48-4-334-75). Дисперсность частиц порошка ниобия составляла до 63 мкм, кремния — 40 ÷ 400 мкм.

Подготовку порошков ниобия и кремния к высокотемпературному синтезу проводили способом механической активации (МА), осуществляемой за счет обработки смеси реагентов в энергонапряженном измельчителе.

В мельнице отношение массы порошка к массе мелющих шаров во всех экспериментах равнялось 1 : 20. Масса загружаемой в барабаны мельницы смеси составляла 30 г. Перед проведением МА стенки стальных барабанов и шары диаметром 5 мм предварительно футеровали измельчаемым материалом для исключения натирания железа на их поверхность.

Порошковую смесь состава 62.3 % Nb + 37.7 % Si (по массе) (стехиометрия NbSi₂) обрабатывали в планетарной высоконапряженной

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00106).

© Лапшин О. В., Шкода О. А., 2023.

центробежной мельнице мощностью 60g с водяным охлаждением барабанов. МА проводили в среде аргона чистоты 99.99 %. Время МА варьировалось от 1 до 10 мин.

После МА порошковую смесь прессовали в цилиндрические образцы диаметром 20 мм и длиной 15 ± 2 мм на гидравлическом прессе при давлении $0.082 \div 0.324$ МПа. Данный диапазон давлений применялся для получения прессованных образцов с определенной исходной пористостью. Так как структурный и размерный факторы механоактивированной смеси после различного времени МА отличаются, то подбирали экспериментально давление прессования, при котором исходная пористость была бы одинаковой.

Синтез предварительно механоактивированной порошковой смеси Nb + 2Si реализовывали в режиме послойного горения.

Прессованный образец помещали в бомбу постоянного давления объемом 3 л. Возле верхнего торца образца устанавливали вольфрамовую спираль для поджигания. Для иницирования горения с торца использовали порошковую смесь состава TiB_2 массой 2.0 г. Бомбу несколько раз продували и затем заполняли аргоном. Давление аргона составляло 1 МПа. На спираль подавали ток 20 мА в течение $0.5 \div 1$ с. Под спиралью на поверхности образца возникала зона химических реакций с выделением тепла. Выделившееся тепло инициировало химические реакции в следующем слое образца. В результате возникала волна горения, которую наблюдали через смотровое окно бомбы в виде светящейся реакционной зоны. Температура горения определялась вольфрам-вольфрамоморениевой термопарой диаметром $100 \div 200$ мкм. Сигнал с термопары через 12-разрядный аналоговый цифровой преобразователь записывался в память компьютера. С помощью прикладных программ (Mathcad) сигнал переводился в графический вид, где по оси X откладывали время, а по оси Y — температуру. После сгорания образец выдерживали до полного остывания и после сброса аргона извлекали для дальнейших исследований. Погрешность измерений характеристик горения термопарным методом в данных экспериментах не превышала 6 %.

Измерения удельной поверхности порошковых смесей проводили методом БЭТ. Статистическая погрешность измерений не превышала 5 %. Эксперименты выполнялись серия-

ми из 7–10 опытов и показали хорошую воспроизводимость результатов. Экспериментальные графики построены по осредненным данным всех проведенных опытов.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим цилиндрический реакционный образец, сформованный из порошковой смеси Ni + 2Si, на первом этапе механохимического синтеза подвергшейся предварительной механической обработке. Длина образца H . Пусть a_{Nb} — массовая доля тугоплавкого компонента (Nb) в смеси и продукте реакции (в случае стехиометрической смеси). На втором этапе механохимического синтеза к одному из торцов образца приложен тепловой импульс (горячая стенка температурой T_w), который инициирует в реакционной смеси волну горения. Время действия теплового импульса t_w .

Примем следующие допущения:

между горячей стенкой и торцевой поверхностью образца осуществляется идеальный теплообмен;

разность плотностей исходной смеси и продукта не учитывается. Это позволяет не рассматривать движение вещества за счет химического превращения;

максимальная температура горения предварительно механообработанной смеси Ni + 2Si меньше температур плавления компонента Nb и фазы NbSi₂;

конечный продукт $F \equiv NbSi_2$ образуется в одностадийной необратимой реакции в адиабатических условиях.

УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

С учетом вышеперечисленных допущений уравнения распространения тепла по длине образца и химического превращения можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} & [\bar{c} + (1 - a_{Nb})L(1 - \alpha)\delta(T - T_L)] \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \\ & = [Q + (1 - a_{Nb})Lh(T - T_L)] \rho \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = F(S)f(\alpha)k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2)$$

Здесь t — время; x — пространственная координата; T — температура; c_{Nb} , $c_{\text{Si}} = c_{\text{Si}}^0 + L\delta(T - T_L)$ — теплоемкость компонентов Nb и Si (с учетом фазового перехода); c_{Si}^0 — часть теплоемкости компонента Si, не зависящая от фазового перехода; T_L , L — температура и теплота плавления Si; $\bar{c} = (1 - a_{\text{Nb}})c_{\text{Si}}^0 + a_{\text{Nb}}c_{\text{Nb}}$; ρ_{Nb} , ρ_{Si} — плотность компонентов Nb и Si; $\rho = \rho_{\text{Nb}}\rho_{\text{Si}}/[a_{\text{Nb}}\rho_{\text{Si}} + (1 - a_{\text{Nb}})\rho_{\text{Nb}}]$ — плотность смеси; Q — тепловой эффект реакции; α — глубина химического превращения, определенная как массовая доля продукта в реагирующей смеси; $\lambda = (1 - a_{\text{Nb}})\lambda_{\text{Si}} + a_{\text{Nb}}\lambda_{\text{Nb}}$, λ_{Si} , λ_{Nb} — теплопроводность смеси, кремния и ниобия; φ_{Si} , φ_{Nb} , φ — запасенная избыточная энергия в компонентах Si, Nb и смеси; соотношение $\varphi_{\text{Si}} = \varphi_{\text{Si}}^0[1 - h(T - T_L)]$ выражает отсутствие избыточной энергии в расплавленном кремнии; $f(\alpha)$ — кинетический закон; k_0 — предэкспонент; E — эффективная энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; $F(S)$ — относительная площадь межфазной поверхности; $\delta(T - T_L) = \begin{cases} 0, & T \neq T_L, \\ \infty, & T = T_L, \end{cases}$ — δ -функция Дирака; $h(T - T_L) = \begin{cases} 0, & T < T_L, \\ 1, & T \geq T_L, \end{cases}$ — функция Хэвисайда. Функция Хэвисайда и δ -функция Дирака связаны между собой условием нормировки:

$$\int_{T_0}^T \delta(T - T_L) dT = h(T - T_L). \quad (3)$$

Использованные для вычисления $\bar{c}$ величины c_i ($i = \text{Si}, \text{Nb}$) — средние значения теплоемкости, которые находятся из соотношения

$$c_i = \frac{1}{T_m - T_0} \int_{T_0}^{T_m} c_i(T) dT, \text{ где } T_0 \text{ — начальная}$$

температура смеси, T_m — максимальная температура продукта синтеза (температура горения), $c_i(T)$ — зависимость теплоемкости от температуры.

Влияние избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах реагентов, на введенную в (2) эффективную энергию активации химической реакции выразим в виде [22]

$$E = E_0 - \varphi_E, \quad (4)$$

где E_0 — энергия активации химической реакции без МА, φ_E — доля избыточной энергии,

влияющая на энергию активации химической реакции, которую можно определить из соотношения $\varphi_E = a_{\text{Nb}}\varphi_{\text{Nb}} + (1 - a_{\text{Nb}})\varphi_{\text{Si}}^0$. Для используемой в (1) избыточной энергии φ , содержащейся в единице объема реагирующей порошковой смеси, можно записать выражение

$$\varphi = (1 - a_{\text{Nb}})(1 - \alpha)\varphi_{\text{Si}} + a_{\text{Nb}}(1 - \alpha)\varphi_{\text{Nb}} + \alpha_0\varphi_F, \quad (5)$$

где α_0 — начальная глубина химического превращения в порошковой смеси после МА (величина продукта механохимического превращения), φ_F — запасенная избыточная энергия в продукте реакции.

Начальные и граничные условия имеют вид:

$$t = t_a : \quad T(x) = T_0, \alpha(x) = \alpha_0, \varphi(x) = \varphi_0; \quad (6)$$

$$x = 0 : \quad T = T_w \quad (t < t_w), \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (t \geq t_w); \quad (7)$$

$$x = H : \quad T = T_0,$$

где t_a — время механической активации.

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СМЕСИ

Полагаем, что непосредственно перед синтезом известны все параметры механообработанной смеси: относительная площадь межфазной реакционной поверхности $F(S)$, удельная площадь внешней поверхности частицы s , начальная глубина превращения α_0 , удельная избыточная энергия φ_i .

Определим структурные параметры смеси и ее составляющие от интенсивности механической обработки.

Будем пренебрегать начальной стадией образования механокомпози́тов при МА порошковой смеси ниобия с кремнием. В этом случае можно полагать, что порошковая смесь состоит из подобных друг другу круглых частиц механокомпози́тов одинакового размера и состава, которые в процессе МА непрерывно измельчаются, агломерируют между собой, тем самым увеличивается межфазная поверхность и усложняется внутренняя структура механокомпози́тов: в ней появляются продукты химического взаимодействия исходных реагентов.

Согласно [20] соотношения для нахождения параметров смеси к моменту завершения совместной МА будут следующие:

$$F(S) = K\mu_{0Nb}\mu_{0Si}\frac{t_a^2}{2}, \quad \alpha_0 = \sqrt{Mt_a + B},$$

$$\varphi_{Nb} \approx \varphi_{Si} \approx \Psi t_a, \quad \varphi_F \approx \frac{\Psi t_a}{4} \left(1 + \frac{3B}{Mt_a + B} \right), \quad (8)$$

$$\varphi_0 = (1 - a_{Nb})(1 - \alpha_0)\varphi_{Si} + a_{Nb}(1 - \alpha_0)\varphi_{Nb} + \alpha_0\varphi_F.$$

Здесь K — константа, определяющая скорость образования механокомпозигов; μ_{0Nb} , μ_{0Si} — относительные исходные объемные доли соответственно ниобия и кремния в смеси; M , B — коэффициенты; Ψ — константа скорости накопления избыточной энергии. Удельную поверхность частиц механокомпозигов оценим из формулы [22]

$$s = s_m - (s_m - s_0) \exp(-k_m t_a), \quad (9)$$

где s_m — максимальная удельная поверхность механокомпозигов, достигаемая при измельчении, s_0 — исходная удельная площадь поверхности, k_m — константа измельчения механокомпозигов.

Размер частиц механокомпозигов определяется выражением

$$r = 3/s. \quad (10)$$

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химическое превращение будем рассматривать в диффузионном приближении через слой продукта, представляя кинетический закон в виде $f(\alpha) = 1/\alpha$. Значения исходных параметров [20, 23, 24]: $c_{Nb} = 263$ Дж/(кг·К), $c_{Si}^0 = 717.9$ Дж/(кг·К), $\lambda_{Nb} = 53.7$ Вт/(м·К), $\lambda_{Si} = 149$ Вт/(м·К), $\rho_{Nb} = 8570$ кг/м³, $\rho_{Si} = 2330$ кг/м³, $T_L = 1688$ К, $L = 1.8 \cdot 10^6$ Дж/кг, $\mu_{0Nb} = 0.3$, $\mu_{0Si} = 0.7$, $a_{Nb} = 0.62$, $B = 0.098$, $M = 0.049$ мин⁻¹, $E = 132214.3$ Дж/моль, $Kk_0 = 2.5 \cdot 10^6$ мин⁻³.

Система уравнений (1)–(4) с начальными и граничными условиями (5), (6) и дополнительными соотношениями (7)–(9) решалась с

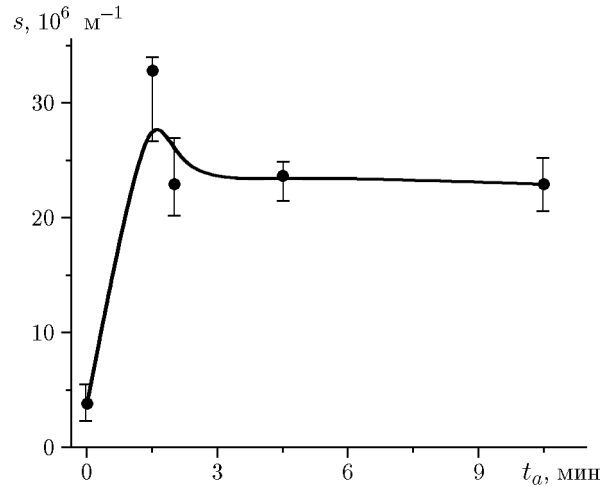


Рис. 1. Экспериментальная зависимость удельной площади поверхности механокомпозигов от времени механической активации

использованием неявной разностной схемы методом прогонки. Скорость горения вычислялась по скорости перемещения поверхности химического превращения, на которой $\alpha = 0.9$. Аппроксимационная сходимость проверялась сгущением узлов расчетной сетки. Консервативность разностной схемы контролировалась выполнением закона сохранения энергии во всей расчетной области.

На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость удельной площади поверхности частиц механокомпозигов от времени МА. Как показывают расчеты, в начальный период МА наблюдается интенсивный рост удельной площади поверхности s . Затем происходит некоторое ее уменьшение, после чего она практически не меняется и перестает зависеть от времени МА.

Оценим константу измельчения механокомпозигов из начальной стадии МА. Для этого разложим экспоненту из (9) в ряд Тейлора и получим следующее выражение:

$$k_m \approx \frac{1}{t_a} = 0.35 \text{ мин}^{-1}. \quad (11)$$

Из установленной экспериментально зависимости температуры горения от времени предварительной МА можно оценить параметры Q и Ψ , определяющие тепловые эффекты реакции образования продукта и нормализации его структуры. Для этого преобразуем (1) к виду

$$\bar{c} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} [(1 - a_{Nb})(1 - \alpha)Lh(T - T_L)] =$$

$$= Q \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\lambda}{\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (12)$$

Интегрируя (12), получаем, что после учета завершения химического превращения ($\alpha = 1$), релаксации избыточной энергии ($\varphi = 0$) и выравнивания температур ($\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$) формула для расчета температуры горения принимает вид

$$T_m = T_0 + \frac{(1 - \alpha_0)[Q + (1 - a_{\text{Nb}})Lh(T_0 - T_L)] + \varphi_0}{\bar{c}}. \quad (13)$$

Так как $T_0 < T_L$, то в (13) $h(T_0 - T_L) = 0$. Учитывая (8), соотношение (13) перепишем в виде

$$T_m \approx T_0 + (1 - \alpha_0) \left(\frac{Q}{\bar{c}} + \frac{\Psi}{\bar{c}} t_a \right). \quad (14)$$

Соотношение (14) не учитывает вклад теплоты отжига структурных несовершенств в образовавшемся на стадии МА продукте в общий тепловой эффект реакции. Этой величиной можно пренебречь в случае $\varphi_F/\bar{c} < \alpha_0 \Psi t_a$. Отметим, что в более общем виде формула для вычисления температуры горения в предварительно механоактивированных системах с учетом фазового перехода в одном из компонентов получена в [22].

Далее запишем (14) в виде уравнения прямой с координатами ($t_a; \Delta T/(1 - \alpha_0)$):

$$\frac{\Delta T}{1 - \alpha_0} = \frac{Q}{\bar{c}} + \frac{\Psi}{\bar{c}} t_a. \quad (15)$$

На рис. 2 представлены результаты обработки данных экспериментов в координатах прямой (15). Тепловой эффект реакции Q находили по точке пересечения прямой с осью ординат, по тангенсу угла прямой с осью абсцисс определяли скорость накопления избыточной энергии Ψ . В конечном итоге получили $Q = 1.45 \cdot 10^6$ Дж/кг, $\Psi = 7.1 \cdot 10^4$ Дж/(кг·мин). Эти значения параметров Q , Ψ превышают найденные в [20] для механохимического синтеза NbSi_2 в режиме теплового взрыва. Основная причина этого — неучет в математической модели теплотер в окружающую среду, которые для используемых в [19] образцов малого диаметра (10 мм) могли быть существенными.

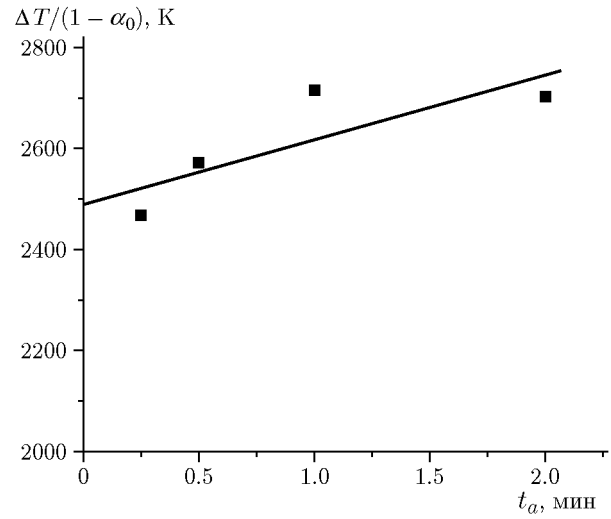


Рис. 2. Определение параметров Q и Ψ по результатам обработки экспериментальных данных механохимического синтеза смеси $\text{Nb} + 2\text{Si}$ методом наименьших квадратов (точки)

На рис. 3 представлены зависимости основных структурных параметров смеси ниобия с кремнием от времени механической обработки. При МА порошковой смеси происходит измельчение состоящих из ниобия и кремния частиц механокомпозитов (кривая 1) и рост их удельной поверхности (кривая 2). При этом размер частиц уменьшается до предельного значения. В ходе циклов измельчение — агломерация внутренней структура механокомпозитов постоянно усложняется, повышается однородность распределения компонентов в них, увеличивается дефектность структуры. Вследствие этого в процессе МА площадь межфазной поверхности возрастает и продолжает увеличиваться даже после того, как достигнут предел измельчения частиц (кривая 3), повышается содержание в механокомпозитах избыточной энергии (линия 4). Отметим, что на рис. 3 изменение межфазной поверхности представлено комплексом $F(S)k_0$, для вычисления которого использовано произведение констант Kk_0 , ранее найденное методом обратной задачи в [20]. Определить в [20] константы K и k_0 по отдельности не удалось. Также можно констатировать, что механическая обработка приводит к появлению продукта механохимического превращения в структуре механокомпозитов, количество которого возрастает с продлением времени МА (линия 5).

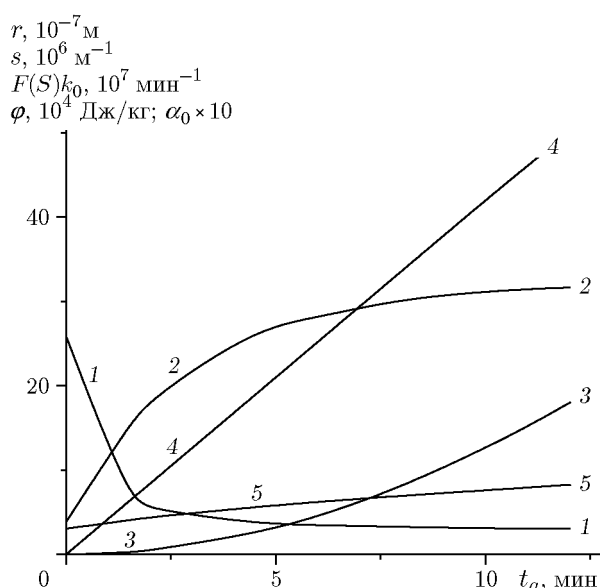


Рис. 3. Зависимости размера r (кривая 1), удельной площади поверхности s (кривая 2) частиц механокомпозигов, параметра $F(S)k_0$ (кривая 3), запасенной избыточной энергии φ (кривая 4) и глубины химического превращения α_0 (кривая 5) в порошковой смеси Nb + 2Si от времени МА

Зависимость параметров горения предварительно механоактивированной порошковой смеси Nb + 2Si от времени МА демонстрирует рис. 4. Линия 1 соответствует теоретическим расчетам параметров горения, точки — данным экспериментов. Вертикальные линии 2 и 3 отделяют области различных режимов синтеза, пунктирной линией 4 обозначена температура образования жидкой фазы.

Как показывает рис. 4, с продлением времени МА на втором этапе механохимического синтеза происходит снижение температуры (а) и увеличивается скорость горения (б) порошковой смеси. Уменьшение температуры горения T_m с ростом времени МА обусловлено частичным превращением исходных реагентов на первом этапе механохимического синтеза, вследствие чего снижается общий тепловой эффект от реакции образования продукта реакции NbSi₂ на стадии горения.

Рост скорости горения с продлением МА можно объяснить двумя причинами. Во-первых, запасенная в реагентах на этапе МА избыточная энергия снижает активационный барьер реакции химического взаимодействия. Во-вторых, создание в процессе МА высоко-

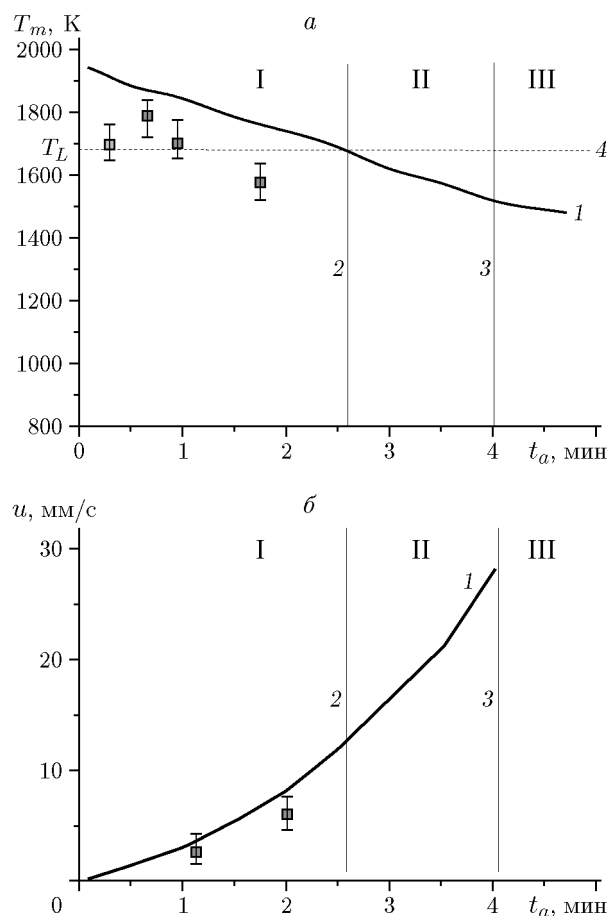


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры синтеза (а) и скорости горения (б) от продолжительности предварительной механической активации (точки — эксперимент)

развитой межфазной поверхности увеличивает скорость химической реакции.

Из представленных на рис. 4 расчетов максимальной температуры синтеза и скорости горения от времени МА следует, что предварительная МА способствует переходу процесса послойного горения в системе Nb—2Si от реакции взаимодействия с участием жидкой фазы (область I) в твердофазный режим (область II). Подобный режим горения, названный авторами [25, 26] истинно твердофазным горением, ранее был экспериментально обнаружен для предварительно механоактивированных систем Ni—Ti, Ni—Si, Fe—Si, Ni—Al [25–28] и теоретически подтвержден в работе [29] для системы 3Ni + Al.

Изображенная на рис. 4 область III соответствует вырожденным режимам горения, при которых за счет прогрева широкой зоны

исходной смеси инициирование реакции осуществляется в приближении объемного синтеза.

Анализируя рис. 4, можно констатировать, что теоретические зависимости на качественном уровне соответствуют результатам экспериментов.

ВЫВОДЫ

1. В макроскопическом приближении построена математическая модель послыонного горения в предварительно механоактивированной системе Nb—2Si. Модель позволяет учесть основные физико-химические параметры процесса: температуру, глубину химического превращения, избыточную энергию, размер, а также площадь внешней и внутренней (межфазной) поверхностей частиц механокомпозитов.

2. Теоретическими и экспериментальными методами показано, что предварительная механоактивация исходной порошковой смеси уменьшает температуру синтеза, способствует росту скорости волны горения и переводит химическое взаимодействие в режим истинно твердофазного горения.

3. Методом обратной задачи определены константы, характеризующие процесс механохимического синтеза силицида ниобия NbSi₂.

4. Качественное соответствие теоретических оценок и данных экспериментальных исследований двухстадийного механохимического синтеза в системе Nb—2Si свидетельствует об адекватности модельных представлений опытным результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reddy B. S. B., Das K., Das S. A review on the synthesis of in situ aluminum based composites by thermal, mechanical, and mechanical-thermal activation of chemical reactions // *J. Mater. Sci.* — 2007. — V. 42. — P. 9366–9378. — DOI: 10.1007/s10853-007-1827-z.
2. Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решении экологических задач. — Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006.
3. Mukasyan A. S., Khina B. B., Reeves R. V., Son S. F. Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects // *Chem. Eng. J.* — 2011. — V. 174. — P. 677–686. — DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.028.
4. Cabouro G., Chevalier S., Gaffet E., Grin Y., Bernard F. Reactive sintering of molybdenum disilicide by spark plasma sintering from mechanically activated powder mixtures: processing parameters and properties // *J. Alloys Compd.* — 2008. — V. 465, N 1-2. — P. 344–355. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.10.141.
5. Рогачев А. С. Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях (Обзор) // *Успехи химии.* — 2019. — Т. 88, № 9. — С. 875–900. — DOI: 10.1070/RCR4884.
6. Лапшин О. В., Болдырева Е. В., Болдырев В. В. Роль смешения и диспергирования в механохимическом синтезе (Обзор) // *Журн. неорг. химии.* — 2021. — Т. 66, № 13. — С. 402–424. — DOI: 10.31857/S0044457X21030119.
7. Вадченко С. Г., Бусурина М. Л., Суворова Е. В., Мухина Н. И., Ковалёв И. Д., Сычёв А. Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механоактивированных смесей в системе Co—Ti—Al // *Физика горения и взрыва.* — 2021. — Т. 57, № 1. — С. 58–64. — DOI: 10.15372/FGV20210106.
8. Кочетов Н. А. Влияние содержания титана и механической активации на горение в системе Ni—Al—Ti // *Физика горения и взрыва.* — 2021. — Т. 57, № 6. — С. 32–41. — DOI: 10.15372/FGV20210604.
9. Кочетов Н. А., Сеплярский Б. С. Влияние начальной температуры и механической активации на режим и закономерности синтеза в системе Ti + Al // *Физика горения и взрыва.* — 2020. — Т. 56, № 3. — С. 69–77. — DOI: 10.15372/FGV20200307.
10. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in SHS research // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2001. — V. 10, N 2. — P. 109–132.
11. Liu G., Yang K., Li J., Yang K., Du J., Hon X. Combustion synthesis of nanosized β -SiC powder on a largescale // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — V. 112. — P. 6285–6292. — DOI: 10.1021/jp710942m.
12. Gusev A. I., Rempel A. A. Nanocrystalline Materials. — Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 2004.
13. Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // *KONA Powder Particle J.* — 2002. — V. 20. — P. 144–158. — DOI: 10.14356/kona.2002017.
14. Chen Y.-I., Gao Y.-X., Chang L.-Ch., Ke Y.-E., Liu B.-W. Mechanical properties, bonding characteristics, and oxidation behaviors of Nb—Si—N coatings // *Surf. Coat. Technol.* — 2018. — V. 350. — P. 831–840. — DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.042.
15. Guo Y., Jia L., Zhang H., Zhang F., Zhang H. Enhancing the oxidation resistance of Nb-Si based alloys by yttrium addition // *Intermetallics.* — 2018. — V. 10. — P. 165–172. — DOI: 10.1016/j.intermet.2018.08.004.

16. Pollock T. M. Alloy design for aircraft engines // Nat. Mater. — 2016. — V. 15. — P. 809–815. — DOI: 10.1038/nmat4709.
17. Yazdani Z., Karimzadeh F., Abbasi M. H. Formation mechanism of NbSi₂–Al₂O₃ nanocomposite subject to mechanical alloying // Adv. Powder Technol. — 2014. — V. 25, N 4. — P. 1357–1361. — DOI: 10.1016/j.apt.2014.03.019.
18. Shkoda O. A., Lapshin O. V. Mechanical activation and thermal explosion in Ti–Ni and Nb–Si systems // J. Phys.: Conf. Ser. — 2018. — V. 1115, N 4. — 042015. — DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042015.
19. Шкода О. А., Лапшин О. В. Механохимическая активация и термическая обработка низкокалорийной порошковой смеси Nb + 2Si. I. Эксперимент // Изв. вузов. Физика. — 2018. — Т. 61, № 11. — С. 3–7.
20. Лапшин О. В., Шкода О. А. Механохимическая активация и термическая обработка низкокалорийной порошковой смеси Nb + 2Si. II. Математическая модель // Изв. вузов. Физика. — 2018. — Т. 61, № 12. — С. 57–64.
21. Shkoda O. A., Terekhova O. G. SHS in the Nb–Si system: Influence of mechanical alloying // Int. J. Self-Propag. High Temp. Synth. — 2016. — V. 25, N 1. — P. 14–16. — DOI: 10.3103/S106138621601012X.
22. Смоляков В. К., Лапшин О. В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. — Томск: ИОА СО РАН, 2011.
23. Смитлз К. Дж. Металлы: справочник. — М.: Металлургия, 1980.
24. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Физические величины: справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
25. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.
26. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.
27. Korchagin M. A., Grigorieva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2000. — V. 9, N 3. — P. 307–320.
28. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. — 2000. — Т. 372, № 1. — С. 40–42.
29. Лапшин О. В., Смоляков В. К. Математическое моделирование горения механически активированной смеси 3Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 120–127. — DOI: 10.15372/FGV20190112.

Поступила в редакцию 17.02.2022.

После доработки 05.03.2022.

Принята к публикации 25.05.2022.