

УДК 536.46

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ Hf + 0.5C В АЗОТЕ: ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

А. А. Непапушев¹, С. Г. Вадченко², В. С. Суворова¹¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Москва, aperapushev@gmail.com²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН, 142432 Черноголовка

Исследовано горение в азоте прессованных из смесей порошков гафния с сажей цилиндрических образцов состава Hf + 0.5C. Изучались неактивированные смеси и составы, прошедшие предварительную механическую активацию в планетарной мельнице. Давление азота в экспериментах составляло 0.2 ÷ 4 МПа. Установлено, что режим горения образцов из неактивированной смеси зависит от давления азота. При давлении ниже 2 МПа распространение фронта происходит в автоколебательном режиме, при больших давлениях — в стационарном. Горение образцов из механоактивированной смеси протекает стационарно во всем интервале исследованных давлений, при этом скорость горения в 50 ÷ 100 раз превышает скорость горения образцов из неактивированной смеси. Это связано с различием микроструктур этих смесей и, соответственно, с различными механизмами протекания реакции. При механической активации смеси образуются композитные частицы, площадь контакта углерода и гафния в которых на порядки превышает площадь контакта между ними в случае неактивированной смеси. В результате ведущую роль в горении образцов из механоактивированных смесей играет взаимодействие гафния с углеродом, которое приводит к улучшению газопроницаемости образца и последующему азотированию. В образцах из неактивированной смеси ведущую роль играет азотирование гафния, протекающее с небольшой скоростью из-за фильтрационных затруднений.

Ключевые слова: горение, CBC, карбонитрид гафния, высокотемпературные материалы, механическая активация.

DOI 10.15372/FGV2023.9346

EDN SCVFGR

ВВЕДЕНИЕ

Предварительное механическое активирование (МА) является широко используемым методом влияния на реакционную способность экзотермических порошковых смесей [1–5]. Воздействие размольных тел на обрабатываемый материал во время процесса приводит к измельчению частиц и увеличению площади контакта между ними, очистке поверхности от оксидных плёнок и примесей. Предполагается, что повышение реакционной способности смеси происходит благодаря появлению промежуточных неравновесных структурных составляющих, способствующих образованию новых фаз во время реакции [6]. В недавних работах [7–9] показано, что с помощью предварительной механической обработки в мельнице можно контролировать структуру конечного

продукта, получаемого в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC), путем приготовления композиционных частиц. При горении таких частиц, зачастую состоящих из чередующихся тонких слоев реагентов, процессы плавления и коагуляции реагентов не оказывают существенного влияния на конечную морфологию порошка.

Несмотря на то, что в большинстве случаев влияние МА на реакционную способность изучается в системах твердое — твердое, положительный эффект также обнаружен для систем твердое — газ [10–13]. Например, в [10, 11] было показано положительное влияние механической обработки в мельнице на повышение реакционной способности исходных компонентов, а также на повышение степени превращения при синтезе β -SiAlON. Авторы [12] также отмечали интенсификацию процесса синтеза и расширение пределов горения при получении

порошка ферросилиция. Предварительная механическая активация смеси титана с углеродом позволила реализовать синтез карбонитрида титана в режиме горения смеси при атмосферном давлении [13]. При этом благодаря предварительной механической обработке был получен однофазный продукт в процессе СВС смеси в азоте. Можно заключить, что, как и для систем твердое — твердое, после предварительной обработки смесей в мельнице повышается их химическая активность при горении в среде газообразного окислителя. Однако закономерности горения МА-смесей в азоте пока еще остаются малоизученными.

Исследование механизма горения смесей гафния с углеродом и азотом составляет часть проблемы получения материалов с аномально высокими температурами плавления [14, 15]. Среди таких соединений, наряду с карбидами и нитридами переходных металлов, а также их более сложными твердыми растворами, можно отметить карбонитрид гафния, температура плавления которого достигает 4 400 К [16, 17]. При синтезе карбонитрида гафния, как и в случае с более изученными двойными системами, имеющими неограниченную растворимость [18–21], за счет высокой энталпии образования HfN ($-\Delta H_{298} = 369.4 \text{ кДж/моль}$) и HfC ($-\Delta H_{298} = 251.5 \text{ кДж/моль}$) [22] при горении протекают два конкурирующих процесса — азотирования и карбидизации гафния. Относительно медленная фильтрация азота и выделение водорода, содержащегося в гафнии, препятствуют равномерному азотированию образца по всему сечению. Возможным решением данной проблемы может служить использование механически активированных частиц для процесса синтеза.

Целью работы являлось изучение механизма и сравнение особенностей горения неактивированных и активированных смесей $\text{Hf} + 0.5\text{C}$ при различных давлениях азота.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали порошок гафния (ГФМ-1, 98.7 %, размер частиц менее 50 мкм), углерод П804Т (99.5 %), газообразный азот (99.99 %). Порошки гафния и углерода смешивали в молярном соотношении 2 : 1. Для сравнения было подготовлено две смеси гафния с углеродом ($\text{Hf} + 0.5\text{C}$). Неактивированную смесь приготавливали путем смешения в

мельнице типа Turbula в течение 1 ч при соотношении масс смеси и стальных шаров 1 : 30. Активированную смесь получали в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S» (Новосибирск, Россия). Скорость вращения барабанов активатора составляла 347 об/мин, коэффициент $K = 1$, соотношение масс смеси и стальных шаров 1 : 20 (18 : 360 г), время смешивания 60 мин. Процесс проводили в среде аргона.

Из смесей прессовали цилиндрические образцы диаметром 5.2 мм, высотой 6 \div 10 мм. Из части смеси прокатывали ленты толщиной 0.2 мм и относительной плотностью до 0.9 (расчетная плотность смеси $\text{Hf} + 0.5\text{C}$ составляет 12.2 г/см³). Образцы помещали в реактор, который вакуумировали и заполняли азотом до давления 0.1 \div 4 МПа. Часть смеси разбавляли конечным продуктом состава $\text{HfC}_{0.5}\text{N}_{0.35}$. Образцы взвешивали на весах GR-202 (Япония).

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-4-07 (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) с излучением $\text{Co}-K_\alpha$ ($\lambda = 0.17902 \text{ нм}$) в режиме шагового сканирования (шаг съемки 0.1°) в интервале углов $30 \div 110^\circ$ с экспозицией 2 с.

Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV («JEOL Ltd», Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA SDD 61 X-MAX («Oxford Instruments», Великобритания).

Схема эксперимента показана на рис. 1. Горение образцов инициировали вольфрамовой спиралью. Чтобы избежать влияния нагрева образца от спирали, между ней и образцом помещали таблетки из смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ и $\text{Hf} + 0.5\text{C}$. Скорость горения определяли как отношение расстояния между термопарами или фотодатчиками к времени прохождения волны горения между ними.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка реакционноспособных составов в шаровых мельницах в зависимости от режима работы мельницы может приводить как к механохимическому синтезу, так и к механической активации (МА) реагентов. Зачастую для формирования конечного продукта при механохимическом синтезе необходима обработка смеси при высоких скоростях вращения размольных барабанов, благодаря чему за счет истирающего и ударного действия шаров реакция между реагентами будет проходить непо-

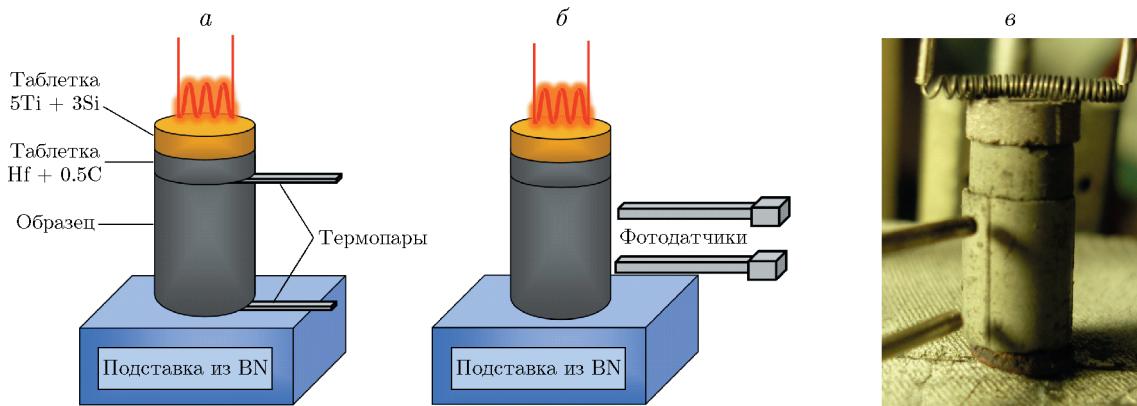


Рис. 1. Схема проведения эксперимента с использованием фотодатчиков (а) и термопар (б), фотография образца перед испытанием (в)

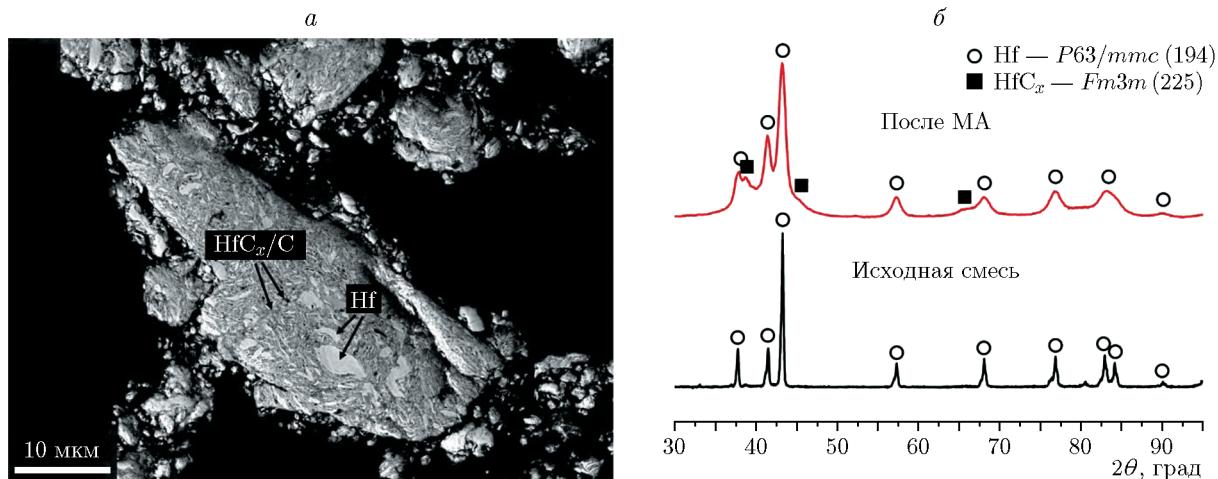


Рис. 2. Поперечное сечение (а) и дифрактограммы реакционных смесей Hf + 0.5C (б) до и после обработки в мельнице в течение 60 мин

средственено в барабане. Например, в нашей предыдущей работе [23] при обработке смеси Hf + 0.5C в среде азота при скорости вращения барабанов 694 об/мин после 10 мин на рентгенограммах отмечалось начало формирования фазы карбонитрида гафния, а после 30 мин реакция в барабане протекала полностью. Для активации порошков в данной работе скорость вращения барабанов была снижена до 347 об/мин для перехода от ударного и истирающего воздействия к более «мягкому», при котором шары бы перекатывались относительно стенки и друг друга, не приводя к формированию продукта в барабане. На рис. 2,а представлено поперечное сечение частиц смеси Hf + 0.5C после MA в течение 60 мин в мельнице. Использованный режим обработки позволил сформировать композицион-

ные частицы размером 1–60 мкм, состоящие из тонких слоев гафния (рис. 2,а, светлые области) и углерода (рис. 2,а, темные области). Механическая обработка способствовала измельчению исходных компонентов смеси, их многократному расплющиванию, очистке поверхности от оксидных пленок и образованию атомно-чистых плоскостей, которыми расплющенные частицы контактировали друг с другом, образуя слоистые композиты Hf/C. На рентгенограмме (рис. 2,б), помимо пиков гафния, обнаруживаются небольшие пики твердого раствора, начавшего формироваться под действием мельющих тел. Также стоит отметить, что, несмотря на длительность обработки 60 мин, удается снизить загрязнение смеси железом за счет более «мягкого» режима обработки. Содержание железа согласно дан-

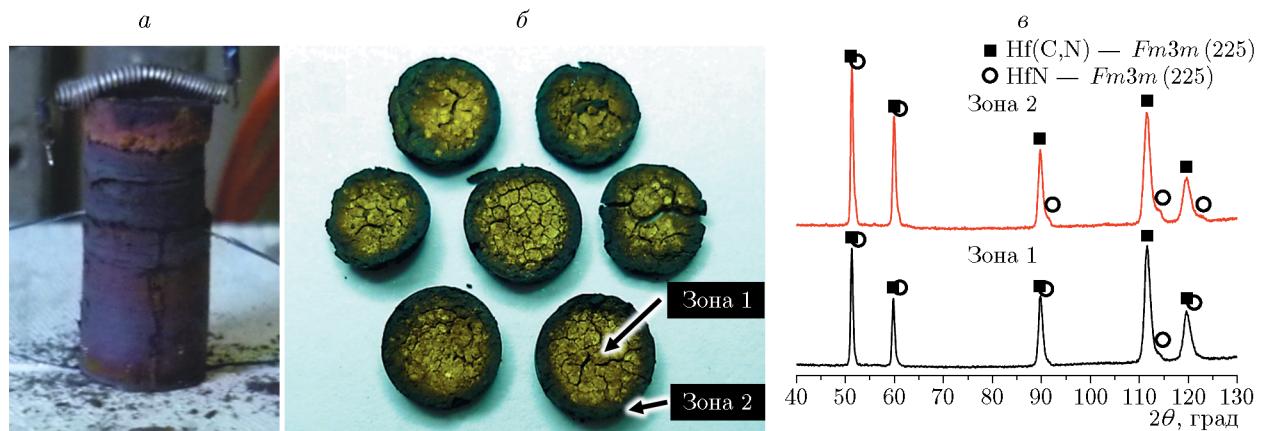


Рис. 3. Общий вид сгоревшего образца из неактивированной смеси (а), продукты реакции неактивированной смеси Hf + 0.5C после горения в автоколебательном режиме при давлении азота менее 2 МПа (б), рентгенограммы центра и края сгоревших образцов (в)

ным энергодисперсионного анализа не превышает 2 ÷ 5 (ат.) %.

На рис. 3 представлены фотографии сгоревших в среде азота образцов, спрессованных из неактивированной смеси (рис. 3, а). Установлено, что для этой смеси режим горения зависит от давления азота: стационарный режим реализовывался при $p_{\text{N}_2} \geq 2$ МПа, при меньших давлениях стационарный режим переходил в автоколебательный, в результате чего продукты разделялись на пластины толщиной 0.2 ÷ 0.5 мм (рис. 3, б). Поскольку центр и края образцов после синтеза визуально различались по цвету, с этих областей были сняты дифрактограммы (см. рис. 2, в). Установлено, что обе области состоят из фазы карбонитрида, при этом на дифрактограммах как центра, так и края образца наблюдаются пики нитрида гафния HfN. Из [24] известно, что горение гафния в азоте начинается на поверхности образца и ведущей является реакция образования фазы нитрида HfN_x. По-видимому, присутствие фазы HfN в продуктах синтеза может быть связано с закалкой промежуточных продуктов.

В диапазоне исследованных давлений азота при горении МА-смесей не обнаружено смены режимов процесса: реакция инициировалась даже при низких давлениях (0.2 МПа) и волна распространялась в стационарном режиме. При этом для МА-смесей была установлена зависимость фазового состава от давления азота (рис. 4). При давлениях меньше 8 МПа на рентгенограммах прореагировавших образцов, кроме пиков основной фазы карбонитрида Hf(C,N), наблюдались пики нитрида га-

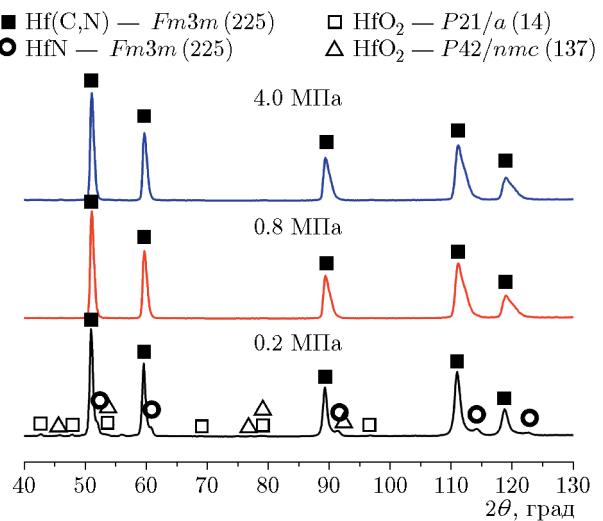


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов горения МА-смеси в интервале давлений азота $p_{\text{N}_2} = 0.2 \div 4$ МПа

ния (HfN), а также следы оксида гафния двух модификаций. Повышение давления до 8 МПа приводило к формированию однофазного продукта карбонитрида с параметром решетки 0.4601 нм. Дальнейшее повышение давления (4 МПа) не влияло на состав продуктов реакции. Можно предположить, что СВС при относительно низких давлениях азота (до 0.8 МПа) приводит к его недостатку в центральной части.

На рис. 5 представлены фотография сгоревшего образца из МА-смеси и соответствующая дифрактограмма продукта. Прессовка из МА-порошка имела после горения золотистый

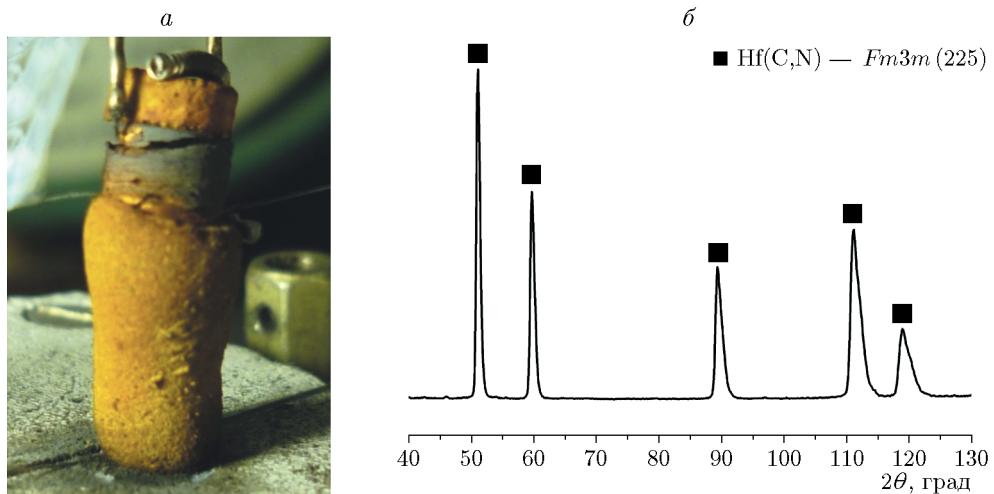


Рис. 5. Фотография прессовки из МА-смеси после горения при $p_{\text{N}_2} > 0.8$ МПа (а) и соответствующая дифрактограмма продуктов синтеза (б)

цвет, характерный для нитридных и карбонитридных фаз, в то время как у сгоревших образцов из неактивированной смеси цвет поверхности — коричневый (см. рис. 3, а). Во время горения наблюдалось сильное расширение образцов из МА-смесей в верхней части, где инициировалось горение. Необходимо отметить, что удлинение образцов ограничивалось спиралью, инициирующей горение.

Еще одно различие между активированной и неактивированной смесями наблюдалось в скорости распространения волны горения. Горение МА-смеси происходит с довольно высокой скоростью ($150 \div 270$ мм/с), которая имеет тенденцию слабо увеличиваться с ростом давления азота. На рис. 6, а показаны зависимости скорости горения образцов при двух относительных плотностях ρ_{rel} . Скорость горения активированных образцов определяется взаимодействием гафния с углеродом, и на химическую кинетику этой реакции азот не оказывает существенного влияния. При высокой плотности образцов (кривая 1, $\rho_{rel} = 0.5 \pm 0.1$) скорость горения выше из-за лучшего контакта между частицами, но давление примесных газов стремится расслоить образец. Поэтому повышение внешнего давления азота компенсирует этот эффект, и скорость горения растет. При меньшей плотности образца (кривая 2, $\rho_{rel} = 0.4 \pm 0.1$) скорость горения меньше, а из-за его лучшей проницаемости примесные газы и внешнее давление азота оказывают слабое влияние на скорость горения. Скорости горения в азоте образцов из неактивированной смеси по-

ти на два порядка ниже, чем у образцов из МА-смеси (рис. 6, б), и близки к скоростям горения образцов из порошка гафния [24]. При этом наблюдалась слабая зависимость скорости горения от плотности образцов (см. рис. 5, б).

На основе полученных выше закономерностей горения смесей сделано предположение, что такое большое различие скоростей горения образцов из неактивированной и активированной смесей обусловлено различием реакций, ответственных за распространение фронта. В образцах из неактивированной смеси $\text{Hf} + 0.5\text{C}$ скорость горения в азоте определяется распространением реакции азотирования по поверхности образца и сопоставима со скоростью горения образцов из гафния в азоте, в то время как ключевую роль в образовании карбонитрида гафния в процессе горения МА-смеси играет реакция гафния с углеродом с образованием карбида и его последующим азотированием. Скорость горения также зависит от плотности образцов, которая при аксиальном прессовании меняется по длине образца, приводя к наблюдаемому разбросу в значениях скорости горения. Для подтверждения предположения о ведущей роли карбидообразования в МА-смеси были проведены эксперименты по горению активированных образцов в среде азота и аргона. На рис. 7 показаны термограммы горения отрезков лент толщиной 0.2 мм с относительной плотностью 0.85, вырезанных из одной ленты, прокатанной на вальцах из МА-смеси $\text{Hf} + 0.5\text{C}$. Как видно, скорости горения лент в аргоне и азоте совпадают, из чего можно за-

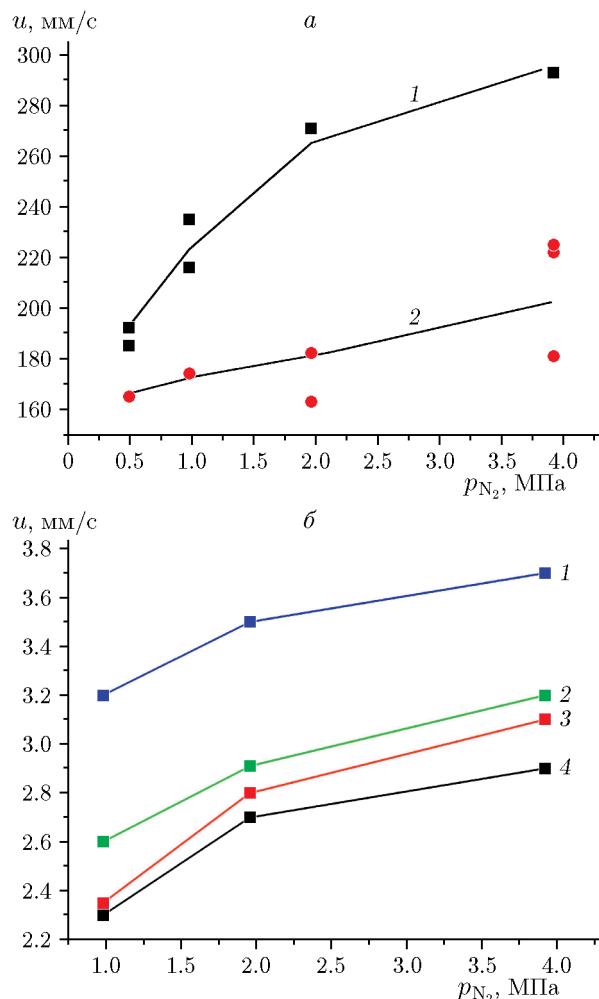


Рис. 6. Зависимость скорости горения механоактивированной (а) и неактивированной (б) смеси $\text{Hf} + 0.5\text{C}$ от давления азота:

а — $\rho_{rel} = 0.5$ (кривая 1), 0.4 (2); б — $\rho_{rel} = 0.38$ (кривая 1), 0.42 (2), 0.45 (3), 0.49 (4)

ключить, что скорость горения в азоте определяется реакцией взаимодействия гафния с углеродом, а не с азотом.

Наблюдаемое изменение ведущей реакции горения может быть объяснено микроструктурой реакционных смесей. Так как неактивированная смесь в большей степени представляет собой совокупность крупных частиц гафния (50 мкм) с распределенными по их границам мелкими частицами сажи (0.2 мкм), после инициирования реакции на ее первой стадии гафний начинает взаимодействовать с азотом, поскольку такая реакция термодинамически более выгодна ($\Delta G_{\text{HfN}} = -325 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_{\text{HfC}} = -155 \text{ кДж/моль}$ [25]). За счет вы-

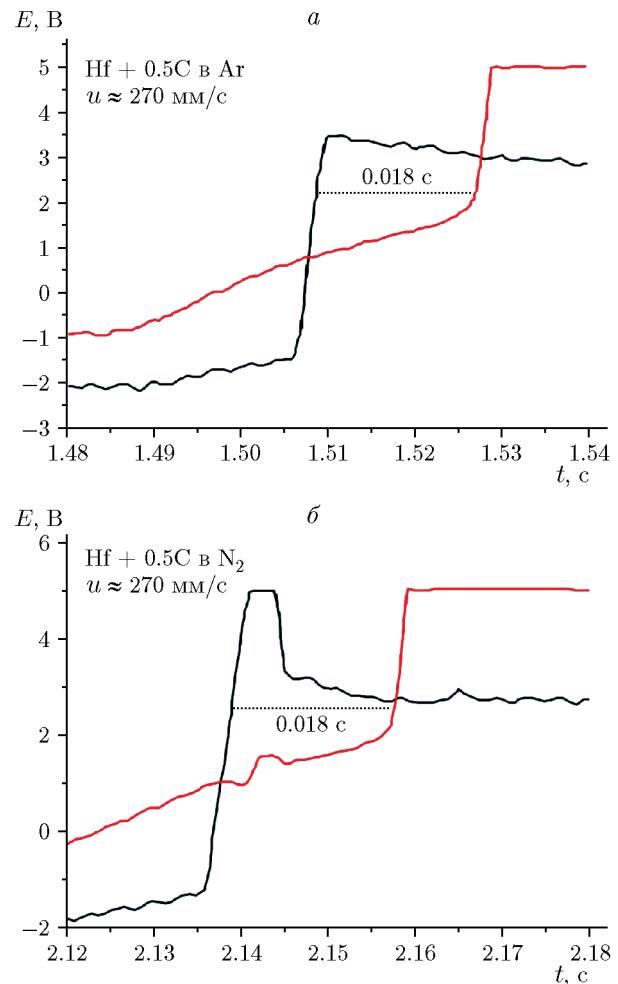


Рис. 7. Термограммы горения МА-смеси $\text{Hf} + 0.5\text{C}$ в среде аргона (а) и азота (б) (0.5 МПа)

ской реакционной способности гафний реагирует на поверхности прессовки с образованием HfN_x . Измеренные значения температуры горения в азоте образцов из неактивированной и механоактивированной смесей составили $2200 \div 2850^\circ\text{C}$. Однако измерение температуры в высокотемпературных быстрогорящих смесях осложнено необходимостью надежной электроизоляции термопары, так как на нее могут влиять токи от поджигающей спирали, поэтому полученные данные очень приближенны. При таких температурах возможно частичное плавление гафния, которое, однако, не влияет значительно на проницаемость образца. На второй стадии под влиянием высокой температуры взаимодействия гафния с азотом углерод диффундирует в решетку HfN_x с образованием карбонитрида $\text{Hf}(\text{C}, \text{N})$. При этом из-за

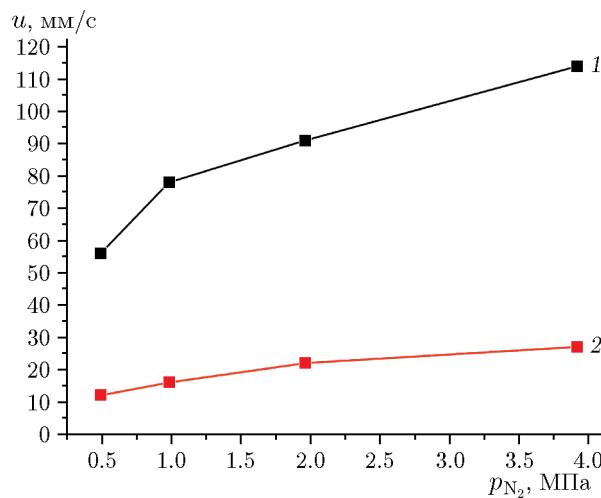


Рис. 8. Зависимость скорости горения от давления при разбавлении МА-смеси $Hf + 0.5C$ конечным продуктом:

1 — 20 % $HfC_{0.5}N_{0.35}$, $\rho_{rel} = 0.59$; 2 — 40 % $HfC_{0.5}N_{0.35}$, $\rho_{rel} = 0.55$

высоких скоростей охлаждения не весь углерод успевает взаимодействовать с нитридом, за счет чего на рентгенограмме (см. рис. 3, б) наблюдается наличие первичного HfN_x .

В случае МА-смеси реагирующие частицы представляют собой композит Hf/C с толщиной структурных составляющих порядка нескольких микрометров. Как было показано ранее [26], на границе между слоями металла и неметалла формируются нанокристаллические промежуточные фазы, позволяющие повысить взаимодействие компонентов и снизить энергию активации реакции между ними. При инициировании реакции за счет наличия nanoструктурных составляющих и увеличенной площади контакта между компонентами ведущую роль в случае МА-смеси играет реакция взаимодействия гафния с углеродом, что также подтверждается равенством скоростей горения в азоте и аргоне и отсутствием влияния давления азота на режим горения МА-смеси. Вследствие быстрой реакции гафния с углеродом в МА-смеси на начальном этапе в волне образуется нестехиометрический карбид гафния $HfC_{0.5}$. При этом проницаемость образца не снижается, и тем самым не создается препятствие для фильтрации азота. Таким образом, на втором этапе происходит азотирование нестехиометрического карбида и формирование однофазного продукта карбонитрида в зоне догорания. Схожий результат получен при

горении МА-смеси $Ti + 0.5C$ в среде азота [13].

Стоит отметить, что степень азотирования МА-смеси после синтеза при 0.8 МПа составляет $\approx 70\%$ и не повышается с увеличением давления. В смеси без механической активации содержание азота в продукте не превышает 50 %. Известным способом повышения степени азотирования является разбавление исходной смеси продуктами реакции. На рис. 8 показана зависимость скорости горения разбавленных смесей от давления. Скорость горения ожидаемо снижается с увеличением содержания продукта. Химический анализ показал, что при разбавлении 40 % и давлении 20 МПа удается получить карбонитрид, близкий к стехиометрическому составу $Hf(C_{0.5}N_{0.5})$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнение особенностей горения механически активированных и неактивированных реакционных смесей $Hf + 0.5C$ при различных давлениях азота. Для неактивированных смесей установлена зависимость режима горения от давления азота в реакторе: стационарный режим реализуется при $p_{N_2} > 2$ МПа. Механоактивированная смесь горит в стационарном режиме во всем диапазоне исследованных давлений (0.2–4 МПа). Обнаруженное сильное различие скоростей горения образцов из механически активированных и неактивированных смесей обусловлено микроструктурой реакционных порошков и различием механизмов реакции. Для неактивированных смесей главную роль играет процесс азотирования и ведущей реакцией является формирование фазы нитрида гафния. У активированных смесей за счет предварительно сформированных композиционных частиц Hf/C ведущим является быстропротекающий процесс карбиообразования. Таким образом, показано, что предварительная механическая обработка позволяет влиять на процессы, протекающие не только в системах твердое — твердое, но и твердое — газ и изменять механизм горения в гибридных смесях твердое — твердое — газ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10280). Часть работы по измерению скорости горения выполнена по теме государственного

задания Институту структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мережанова РАН (№ 122032900050-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kochetov N. A. SHS in the Ni—Al—Mn system: influence of mechanical activation // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2022. — V. 31. — P. 138–143. — DOI: 10.3103/S1061386222030050.
2. Filimonov V. Yu., Loginova M. V., Sobachkin A. V., Ivanov S. G., Sitenikov A. A., Yakovlev V. I., Negodyaev A. Z., Myasnikov A. Yu. Structure formation during high-temperature synthesis in an activated Ti + Al powder mixture // Inorg. Mater. — 2019. — V. 55. — P. 1097–1103. — DOI: 10.1134/S0020168519110049.
3. Kuskov K. V., Nepapushev A. A., Aydinyan S., et al. Combustion synthesis and reactive spark plasma sintering of non-equiautomic CoAl-based high entropy intermetallics // Materials. — 2023. — V. 16, N 4. — 1490. — DOI: 10.3390/ma16041490.
4. Potanin A. Yu., Vorotilo S., Pogozhev Yu. S., Rupasov S. I., Lobanova T. A., Levashov E. A. Influence of mechanical activation of reactive mixtures on the microstructure and properties of SHS-ceramics MoSi₂—HfB₂—MoB // Ceram. Int. — 2019. — V. 45, N 16. — P. 20354–20361. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.009.
5. 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. — EDN: HRLQED.
6. Рогачев А. С. Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях // Успехи химии. — 2019. — Т. 88, № 9. — С. 875–900. — DOI: 10.1070/RCR4884. — EDN: OFLDZU.
7. Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Aruna S. T. Combustion synthesis in nanosstructured reactive systems // Adv. Powder Technol. — 2015. — V. 26, N 3. — P. 954–976. — DOI: 10.1016/j.apt.2015.03.013.
8. Mukasyan A. S., Rogachev A. S. Combustion synthesis: mechanically induced nanostructured materials // J. Mater. Sci. — 2017. — V. 52. — P. 11826–11833. — DOI: 10.1007/s10853-017-1075-9.
9. Mukasyan A. S., Moskovskikh D. O., Nepapushev A. A., Pauls J. M., Roslyakov S. I. Ceramics from self-sustained reactions: Recent advances // J. Eur. Ceram. Soc. — 2020. — V. 40, N 7. — P. 2512–2526. — DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.028.
10. Yi X., Akiyama T. Mechanical-activated, combustion synthesis of β -SiAlON // J. Alloys Compd. — 2010. — V. 495, N 1. — P. 144–148. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.01.105.
11. Sivakumar R., Aoyagi K., Akiyama T. Effect of mechanically activated raw materials on β -SiAlON formation by combustion synthesis // J. Mater. Res. — 2007. — V. 22. — P. 2863–2867. — DOI: 10.1557/JMR.2007.0338.
12. Bolgaru K., Lapshin O., Reger A., Akulinkin A. Combustion of mechanically activated ferrosilicoaluminum in nitrogen: Experiment and theoretical estimates // Mater. Today Commun. — 2022. — V. 30. — 103080. — DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.103080.
13. Korchagin M. A., Dudina D. V., Gavrilov A. I., Bokhonov B. B., Bulina N. V., Panin A. V., Lyakhov N. Z. Combustion of titanium — carbon black high-energy ball-milled mixtures in nitrogen: Formation of titanium carbonitrides at atmospheric pressure // Materials. — 2020. — V. 13, N 8. — 1810. — DOI: 10.3390/ma13081810.
14. Andrievski R. A. Nanocrystalline high melting point compound-based materials // J. Mater. Sci. — 1994. — V. 29. — P. 614–631. — DOI: 10.1007/BF00445970.
15. Андреевский Р. А. Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты // Успехи физ. наук. — 2017. — Т. 187, № 3. — С. 296–310. — DOI: 10.3367/UFNr.2016.09.037972. — EDN: YSVEHZ.
16. Hong Q.-J., van de Walle A. Prediction of the material with highest known melting point from *ab initio* molecular dynamics calculations // Phys. Rev. B. — 2015. — V. 92, N 2. — 020104. — DOI: 10.1103/PhysRevB.92.020104.
17. Buinevich V. S., Nepapushev A. A., Moskovskikh D. O., Trusov G. V., Kuskov K. V., Vadchenko S. G., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. fabrication of ultra-high-temperature nonstoichiometric hafnium carbonitride via combustion synthesis and spark plasma sintering // Ceram. Int. — 2020. — V. 46, N 10, Pt B. — P. 16068–16073. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.158.

18. Eslamloo-Grami M., Munir Z. A. The mechanism of combustion synthesis of titanium carbonitride // *J. Mater. Res.* — 1994. — V. 9. — P. 431–435. — DOI: 10.1557/JMR.1994.0431.
19. Yeh C. L., Liu E. W. Preparation of tantalum carbonitride by self-propagating high-temperature synthesis of Ta–C system in nitrogen // *Ceram. Int.* — 2006. — V. 32, N 1. — P. 653–658. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.04.024.
20. Авакян А. Б., Баграмян А. Р., Боровинская И. П., Григорян С. Л., Мержанов А. Г. Синтез карбонитридов переходных металлов // Процессы горения в химической технологии и металлургии: сб. тр. — Черноголовка, 1975. — С. 98–113.
21. Agadzhanyan N. N., Dolukhanyan S. K. Interaction of Zr + Nb with carbon, nitrogen, and hydrogen in the combustion mode // *J. Eng. Phys. Thermophys.* — 1993. — V. 65. — P. 937–940. — DOI: 10.1007/BF00862760.
22. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing / A. W. Weimer (Ed.). — Dordrecht: Springer, 1997.
23. Buinevich V. S., Nepapushev A. A., Moskovskikh D. O., Trusov G. V., Kuskov K. V., Mukasyan A. S. Mechanochemical synthesis and spark plasma sintering of hafnium carbonitride ceramics // *Adv. Powder Technol.* — 2021. — V. 32, N 2. — P. 385–389. — DOI: 10.1016/j.apt.2020.12.018.
24. Боровинская И. П., Питюлин А. Н. Горение гафния в азоте // Физика горения и взрыва. — 1978. — Т. 14, № 1. — С. 137–140.
25. Турчанин А. Г., Турчанин М. А. Термодинамика тугоплавких карбидов и карбонитридов. — М.: Металлургия, 1991.
26. Rogachev A. S., Shkodich N. F., Vadchenko S. G., Baras F., Kovalev D. Yu., Rouvimov S., Nepapushev A. A., Mukasyan A. S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture // *J. Alloys Compd.* — 2013. — V. 577. — P. 600–605. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.06.114.

Поступила в редакцию 14.04.2023.

После доработки 05.07.2023.

Принята к публикации 23.08.2023.