

УДК 539.87+538.95

СИНТЕЗ НИТРИДА ТИТАНА В УСЛОВИЯХ ДВОЙНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ТИТАНА: В АРГОНЕ И В АЗОТЕ

О. В. Лапшин, О. А. Шкода

Томский научный центр СО РАН, 634050 Томск, ovlap@mail.ru

Представлено исследование процесса механохимического синтеза нитрида титана в условиях двойной механической активации порошка титана: в аргоне и в газообразном азоте. В экспериментах варьировали время механоактивации титана в аргоне и в азоте. Анализ морфологии порошковых смесей, данных рентгенофазового и микроанализа показал, что предварительная механоактивация титана в аргоне способствует ускорению механохимического синтеза нитрида титана. Получены аналитические соотношения и даны теоретические оценки, позволяющие прогнозировать процесс двойной механоактивации титана.

Ключевые слова: титан, азот, аргон, нитрид титана, механическая активация, синтез.

DOI 10.15372/FGV2023.9334

EDN DIOKFJ

ВВЕДЕНИЕ

Механохимический синтез в системе твердое — газ относится к перспективным способам получения ультрадисперсных частиц неорганических газосодержащих соединений: нитридов, оксидов и др. [1–3]. Применительно к системе титан — азот измельчение и активация титана в энергонапряженной мельнице позволяют интенсифицировать реакцию синтеза нитрида титана [4–9]. В этом случае измельчение приводит к созданию высокоразвитой межфазной поверхности, а активация способствует накоплению в твердых частицах структурных дефектов. В свою очередь, в дефектах аккумулируется необходимый запас избыточной энергии, снижающий кинетический барьер для более эффективного переноса массы.

Отметим, что выбор системы Ti—N в качестве объекта изучения имеет практический смысл, так как продукты механосинтеза в ней представляют собой ультрадисперсные порошки с нанокристаллической структурой, перспективной для создания на их основе новых материалов [4, 5, 9–15]. В частности, принципиальная возможность получения нитрида титана при измельчении титана в среде азота

продемонстрирована в [11]. Исследование механосинтеза нитрида титана во время шарового помола в течение 20 ч проведено в [5], а в [4] получен наноразмерный нитрид титана в условиях 60-часовой механической активации (МА) с последующим отжигом. В работе [14] выявлено, что синтез нитрида титана при МА титана в азоте осуществляется в режиме теплового взрыва.

Отметим, что взаимодействие в неактивированных системах твердое — газ, в том числе неактивированного титана с азотом, сравнительно хорошо изучено [16–20]. Это позволяет провести сопоставление химического взаимодействия в активированной и неактивированной системах. В этой связи рассмотрение с применением математической модели процесса синтеза в системе Ti—N, предварительно активированной в мельнице и не подвергавшейся МА, продемонстрировано в [21]. Выявлено качественное соответствие расчетных оценок и экспериментальных данных.

В работах [9, 15, 22] представлено теоретическое исследование макрокинетики неизотермического превращения измельчаемой порошковой смеси титана в активном газе азоте, была решена обратная задача и найдены оптимальные режимы механохимического синтеза, позволяющие получать порошок нитрида титана с заданными характеристиками.

Целью данной статьи является экспериментальное и теоретическое изучение процесса двойной механоактивации титана в энергона-

Работа выполнена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.

Доложено на 5-й Международной конференции «Новые материалы и наукоемкие технологии», 2–7 октября 2022, Томск.

© Лапшин О. В., Шкода О. А., 2024.

пряженной мельнице: сначала в инертном газе аргоне, затем в активном газе азоте.

Отметим, что ранее в работе [23] было показано, что двойная механоактивация, но только в системе твердых реагентов Ni—Al, повышала чувствительность механоактивированных композитов к воспламенению.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Механическую активацию порошка титана (ПТС, ТУ 14-22-57-92) с размером частиц менее 100 мкм проводили в планетарной мельнице М-3 (изготовлена в Институте геологии и геофизики, г. Новосибирск). Характеристики мельницы: частота вращения ротора — 7 с^{-1} ; частота вращения барабана — 16 с^{-1} ; центробежная сила относительно силы тяжести — 50; мощность привода — 2.8 кВт.

Среда активации — азот высшего сорта (ГОСТ 9293-74), давление которого в барабане мельницы составляло $4 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Объем стального барабана примерно 600 см^3 , диаметр стальных закаленных шаров $3 \div 4 \text{ мм}$. Соотношение массы шаров к массе порошка составляло 20 : 1. Продолжительность МА изменяли в интервале от 10 с до 40 мин. Использовали дискретный режим набора времени: 5 мин МА + 5 мин охлаждения, т. е. через каждые 5 мин мельницу останавливали и охлаждали барабаны до температуры окружающего воздуха. Было проведено две серии экспериментов. В первой серии меняли время МА в аргоне, оставляя неизменным время (5 мин) последующей МА в азоте. Во второй серии неизменным было время МА в аргоне (10 мин), а меняли время последующей МА в азоте.

Морфологию и дисперсность порошков изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием QUANTA 200 3d (США) и Philips SEM515 с приставкой EDAX.

Инструментальная погрешность при определении концентрации локальным микроанализом составляла 0.25 %. Для определения содержания вещества делали несколько замеров, находили среднее значение и доверительный интервал. Например, статистические данные по массовому содержанию азота по точке на рис. 5 при 5 мин МА: число замеров 23, среднее значение 10.2, стандартное отклонение 2.8, доверительный интервал $8.89 \div 11.31$.

Анализ гранулометрического состава порошков проводили с использованием электрон-

ной микроскопии методом секущих. Универсальным и простым методом нахождения распределения частиц по размерам является модификация метода случайных секущих — метод хорд А. Г. Спектора. При построении гистограмм распределения линейных размеров частиц определяли содержание частиц данного размера по отношению к общему числу их измерений. По полученным данным строили гистограммы распределения в виде зависимости числа частиц (в процентах), попадающих в интервал группировки (шага разбиения всех значений наблюдаемых размеров частиц), от размера частицы. Доверительный интервал для среднего размера агломератов не превышал $\pm 4 \text{ мкм}$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

Фотография исходного порошка титана представлена на рис. 1. Частицы титана разветвленные, кораллоподобные, с округлыми поверхностями. После МА частицы дробятся на обломки неправильной формы. С увеличением времени МА исходная структура титана разрушается сильнее. Под структурой в данном случае понимается размер, форма, пористость, т. е. в большей степени — внешний вид, фиксируемый микрофотографией.

На рис. 2 приведены типичные фотографии порошка титана после двойной МА при увеличениях 600 и 2500, а также гистограмма распределения частиц по размерам. В при-

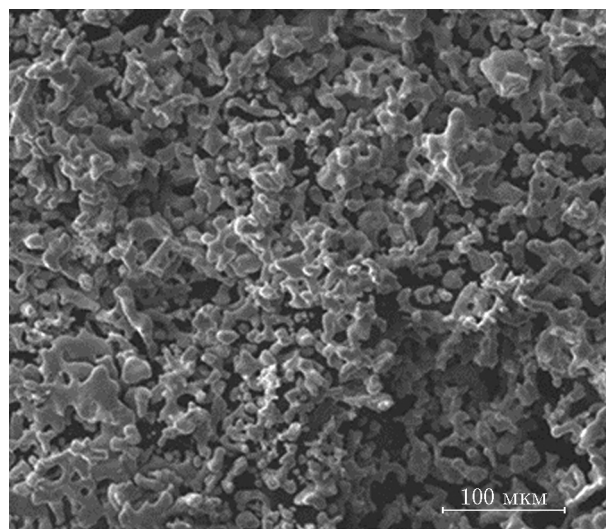


Рис. 1. Фотография исходного порошка титана ($\times 600$)

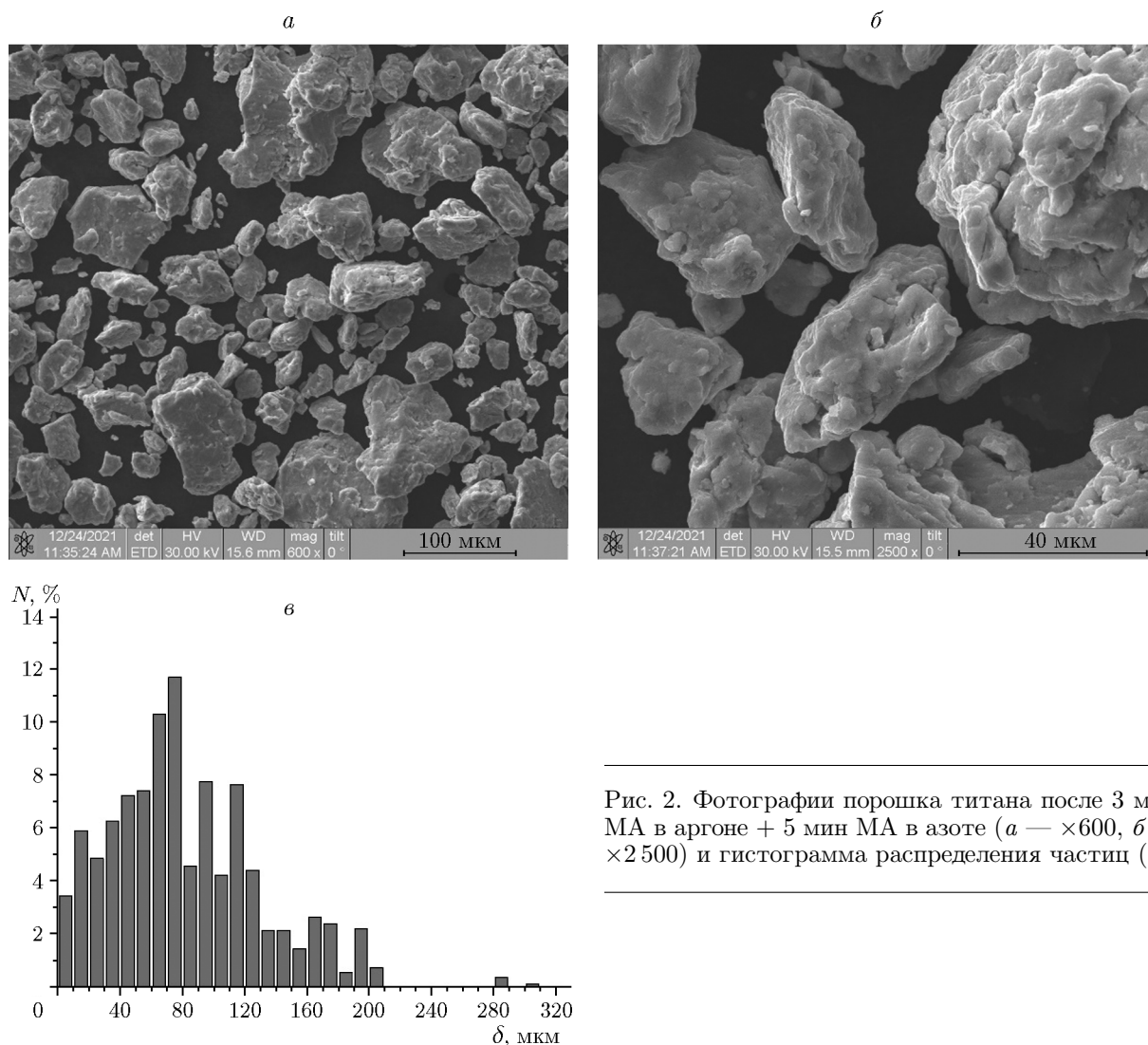


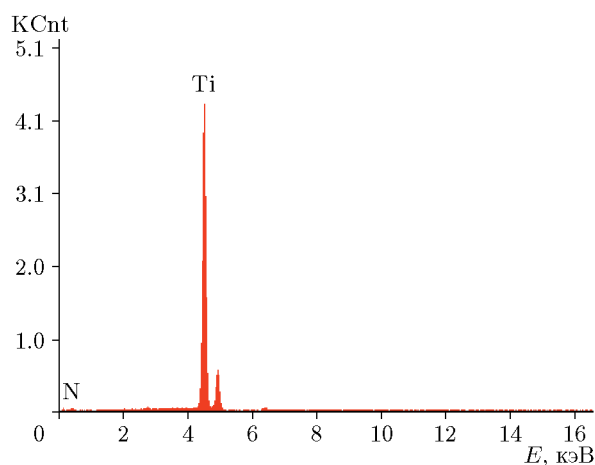
Рис. 2. Фотографии порошка титана после 3 мин МА в аргоне + 5 мин МА в азоте (*a* — $\times 600$, *б* — $\times 2500$) и гистограмма распределения частиц (*в*)

веденном примере механоактивация продолжалась 3 мин в аргоне и 5 мин в азоте. Виден большой разброс в размерах частиц: от крупных агломератов размером $280 \div 300$ мкм до очень мелких порядка 0.5 мкм. Самая большая фракция порошка (12 %) состоит из частиц размером $\delta = 70 \div 80$ мкм. Результат локального микроанализа частиц представленного на рис. 2 порошка показал, что вычисленное среднее значение массового содержания азота в титане близко к 10 % (рис. 3).

Зависимости среднего размера агломератов δ (сплошная линия) и количества усвоенного (по данным локального микроанализа) азота C_{N_2} (штриховая линия) от времени МА в азоте демонстрирует рис. 4. В данном случае время предварительной МА в аргоне не изменялось и

равнялось 10 мин. Можно констатировать, что с продлением МА средний размер агломератов монотонно уменьшается, в то время как количество усвоенного титаном азота растет. Полученный результат достаточно очевидный и не противоречит выводам большинства экспериментальных и теоретических исследований по механохимическому синтезу в системах твердый реагент — активный газ [15, 22, 24, 25]. В этом случае ожидаемое в ходе механообработки порошка диспергирование частиц приводит к увеличению доступной для взаимодействия с газом реакционной поверхности и способствует росту доли прореагировавшего вещества.

Наиболее примечательный результат для двойной МА получен при варьировании времени МА в аргоне + 5 мин МА в азоте (рис. 5).



Элемент	Концентрация	
	мас. %	ат. %
NK	2.96	9.45
TiK	97.04	90.55
Метод	Коррекция	ZAF

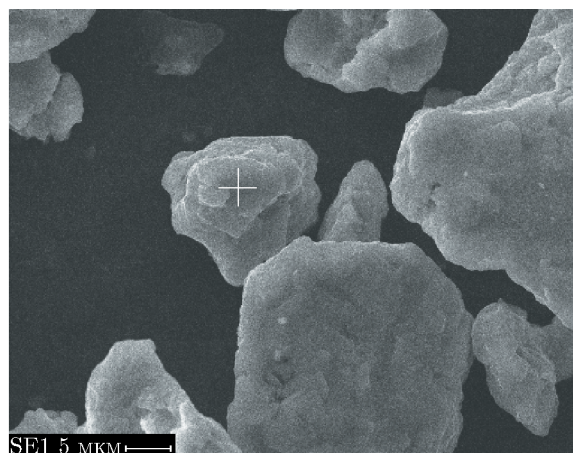


Рис. 3. Результат микроанализа порошка титана после 3 мин МА в аргоне + 5 мин МА в азоте: KCnt — количество единиц импульсов, ZAF — поправка, учитывающая влияние эффекта атомного номера (Z), эффекта поглощения (A), возбуждения флуоресценции (F) на интенсивность излучения

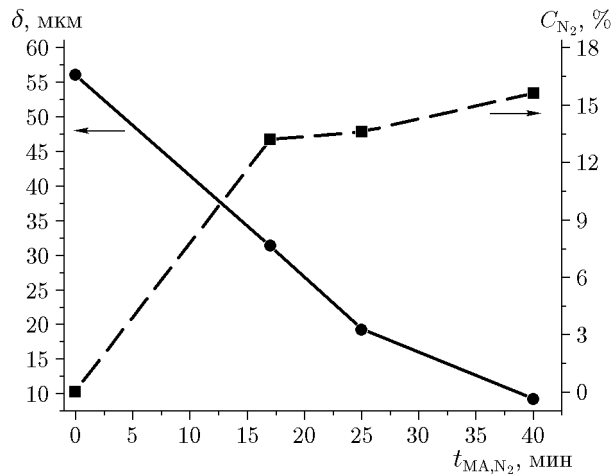


Рис. 4. Экспериментальные зависимости среднего размера агломератов порошка титана (сплошная линия) и концентрации азота (штриховая линия) от времени МА в азоте при неизменной (10 мин) предварительной МА в аргоне

Из рисунка видно, что на раннем этапе МА (до 30 с) процессы консолидации частиц преобладают над их дроблением, поэтому размер титановых агломератов быстро увеличивается с 55 до 95 мкм. На данном этапе наблюдается наибольшая скорость механохимического азотирования титана.

В период МА порошка титана в аргоне от

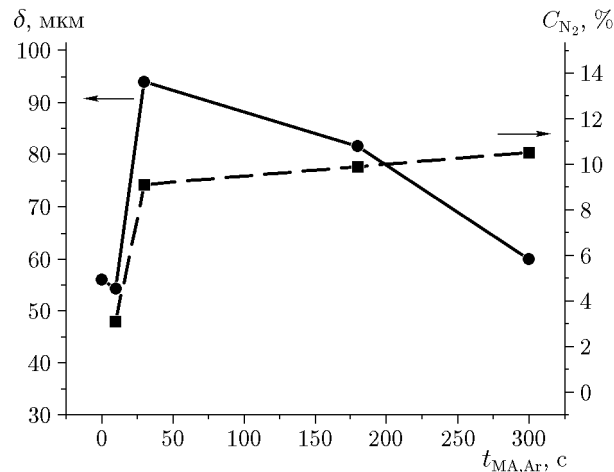


Рис. 5. Экспериментальные зависимости среднего размера агломератов порошка титана (сплошная линия) и концентрации азота (штриховая линия) от времени предварительной МА в аргоне при неизменной (5 мин) последующей МА в азоте

30 с до 5 мин процесс преимущественно контролируется дроблением агломератов, вследствие чего их размеры плавно уменьшаются до 60 мкм. На данном временном этапе концентрация азота в титане продолжает монотонно возрастать, но уже с гораздо меньшей скоростью.

Анализируя рис. 5, можно заметить, казалось бы, явное противоречие: почему в период,

когда размер частиц твердого реагента увеличивается, а следовательно, снижается величина межфазной поверхности, скорость механохимической конверсии максимальна? Этому явлению может быть дано следующее объяснение. В начальный период МА измельчение титана наиболее интенсивно, поэтому активная межфазная поверхность быстро растет и, несмотря на значительную консолидацию частиц, остается в большей части доступной для проникающего в агломераты газового реагента. В дальнейшем по достижении предела измельчения межфазная поверхность практически перестает изменяться, что приводит к заметному снижению скорости механохимического азотирования титана.

Проверим данное предположение, используя феноменологическую макрокинетическую модель, описывающую в изотермическом приближении процессы диспергирования и химического превращения в работающем измельчительном аппарате. Отметим, что изотермическое приближение хорошо выполняется в случае охлаждаемых измельчителей (например, при охлаждении барабанов мельницы проточной водой).

Зависимость удельной поверхности частиц от времени их диспергирования в инертном аргоне можно представить следующим уравнением [26, 27]:

$$S = S_m - (S_m - S_0) \exp(-kt). \quad (1)$$

Здесь t — время измельчения в мельнице, S_0 , S — начальные и текущие значения удельной поверхности частиц, S_m — максимально достижимая при измельчении удельная поверхность частиц, k — константа измельчения. Поясним, что введенные параметры удельной поверхности порошка определяются через соответствующие радиусы частиц r_0 , r , r_m следующим образом: $S_0 = 3/r_0$, $S = 3/r$, $S_m = 3/r_m$.

Механоактивация титана в азоте сопровождается не только диспергированием частиц титана, но и химической реакцией между титаном и азотом. В этом случае соотношение для удельной поверхности частиц принимает вид [27]

$$\frac{dS}{dt} = (1 - \alpha\mu)(S_m - S)k - \mu S \frac{d\alpha}{dt}, \quad (2)$$

где α — степень механохимического превращения, определенная как отношение массы продукта к общей массе конденсированной фазы,

μ — массовая доля азота в продукте TiN. Уравнение (2) записано в пренебрежении различием плотностей титана и нитрида титана.

Скорость химического превращения реагентов титана и азота в нитрид титана в диффузионном приближении (через слой продукта) записывается в виде [27]

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{S}{S_m} \frac{K}{\alpha} \left(\frac{p}{p_0} \right)^n - (1 - \alpha\mu) \left(1 - \frac{S}{S_m} \right) k \frac{p}{p_0} Y, \quad (3)$$

где K — константа скорости механохимической реакции в объеме вещества, Y — коэффициент, определяющий химическую реакцию на свежесформированной в результате измельчения активной поверхности, p_0 , p — начальное и текущее давление газа азота в барабане мельницы.

Входящее в (3) давление азота p связано с плотностью газа уравнением состояния

$$p = \frac{\rho_{N_2}}{M_{N_2}} RT, \quad (4)$$

где ρ_{N_2} , M_{N_2} — плотность и молекулярная масса азота, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

В свою очередь, плотность азота можно выразить формулой [27]

$$\rho_{N_2} = \frac{(1 - v_0)(1 - \alpha\mu)\rho_{N_2,0} - v_0\rho_{Ti}\alpha\mu}{(1 - v)(1 - \alpha\mu)}, \quad (5)$$

где v_0 , v — начальная и текущая объемные доли конденсированной фазы в барабане мельницы, $\rho_{N_2,0}$ — начальная плотность азота в барабане мельницы, ρ_{Ti} — плотность титана.

Если положить, что объем конденсированной фазы намного меньше объема барабана мельницы, то, используя (4) и (5), в конечном итоге для входящей в (3) величины p/p_0 можно записать соотношение

$$\frac{p}{p_0} \approx 1 - \frac{\alpha\mu}{1 - \alpha\mu} \frac{v_0 R \rho_{Ti} T}{p_0 M_{N_2}}. \quad (6)$$

В результате математической обработки представленных на рис. 4 и 5 экспериментальных данных с применением соотношений (1)–(3) и (6) установлен следующий результат для использованной в эксперименте планетарной мельницы М-3: $k = 0.2 \text{ мин}^{-1}$, $K =$

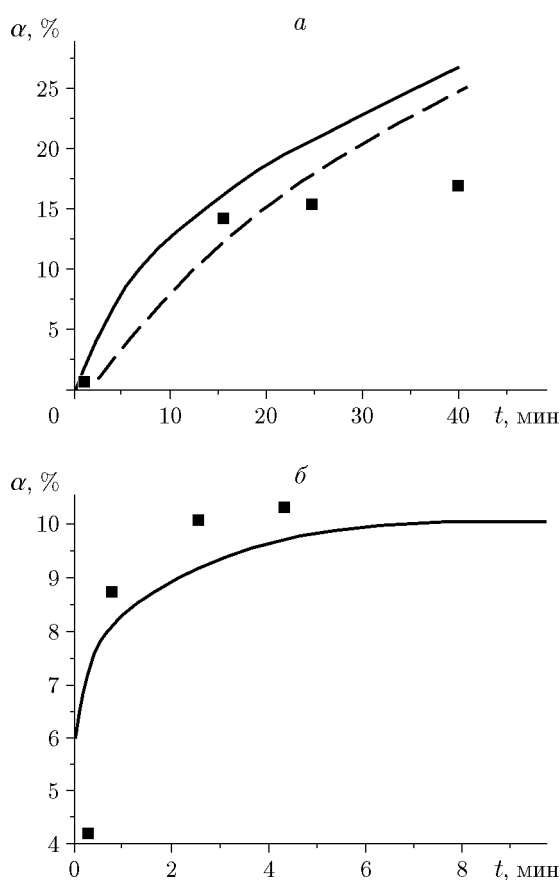


Рис. 6. Теоретические зависимости степени механохимического превращения титана без МА в аргоне (штриховая линия) и в условиях двойной МА (сплошные линии) в двух режимах: при варьировании времени МА в азоте + 10 мин в аргоне (а) и варьировании времени МА в аргоне + 5 мин в азоте (б) (точки — эксперименты, см. рис. 4 и 5)

0.003 мин^{-1} . Значения остальных входящих в (1)–(3) параметров были взяты из работ [15, 27, 28]: $r_m = 10 \text{ мкм}$, $\mu = 0.23$, $M_{N_2} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $Y = 0.5$, $n = 1$, $\rho_{Ti} = 4500 \text{ кг/м}^3$, $T = 300 \text{ К}$, $v_0 = 0.0037$. Отметим, что найденная константа измельчения в целом соответствует характерным скоростям измельчения металлических порошков в планетарных мельницах [26, 29]. Значение константы K сравнить с данными других авторов сложнее, так как она зависит как от типа применяемой математической модели, так и от параметров, которые использовались при записи уравнения для скорости механохимической реакции.

На рис. 6 приведены рассчитанные по уравнениям (1)–(3) в изотермическом прибли-

жении теоретические зависимости степени механохимического азотирования титана α в условиях двойной механоактивации при варьировании времени МА в азоте + 10 мин МА в аргоне (а) и варьировании времени МА в аргоне + 5 мин МА в азоте (б). Данные экспериментов взяты из рис. 4 и 5. Для сравнения на рис. 6,а штриховой линией нанесен теоретический расчет величины α без предварительной МА титана в аргоне. Видно, что с ростом времени МА в азоте степень механохимического превращения возрастает. При этом можно заключить, что предварительная механообработка порошка титана в аргоне способствует его активации. Последнее дополнительно интенсифицирует скорость механохимической реакции на стадии азотирования. Из рисунка также следует, что при достаточно большом времени МА титана в азоте действие предварительной МА в аргоне на механохимическую реакцию ослабевает. Значительное различие между теоретическим расчетом и данными экспериментов при длительном времени МА в азоте ($> 25 \text{ мин}$) можно объяснить, в частности, возникающей при механообработке пассивацией поверхности частиц, снижающей реакционную способность титанового порошка. Влияние пассивации не учитывалось в предлагаемой математической модели.

Теоретический расчет показывает, что с увеличением времени предварительной МА порошка титана в аргоне степень механохимического азотирования увеличивается (рис. 6,б). Самые высокие скорости азотирования наблюдаются при малом времени предварительной МА (до $\approx 4 \text{ мин}$). С продлением МА титана в аргоне действие активации на порошок снижается и величина α практически перестает изменяться. Можно констатировать, что теоретический расчет достаточно хорошо соответствует данным экспериментов. Максимальная погрешность между теорией и экспериментом составляет 25 % (без МА в аргоне), в случае предварительной МА в аргоне погрешность не превышает 7 %.

Прогностическая диаграмма, рассчитанная в координатах время МА в аргоне — время МА в азоте, определяющая различные режимы двойной МА в системе Ti—(Ar, N), представлена на рис. 7. Диаграмма разделена сплошной линией на три области. В областях I и II двойная МА ускоряет механосинтез нитрида титана. В области III двойная МА не оказыва-

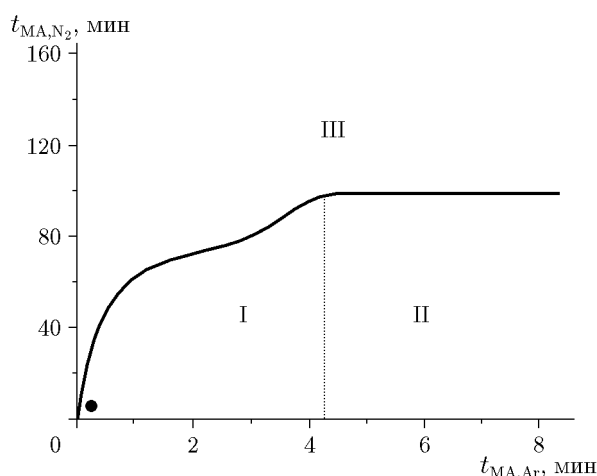


Рис. 7. Расчетная диаграмма время МА в аргоне — время МА в азоте, определяющая различные режимы двойной механоактивации в системе Ti—(Ar, N):

точка — результат обработки экспериментальных данных, приведенных на рис. 5

ет влияния на скорость нитридации титана. Видно, что в области I с продлением МА титана в аргоне увеличивается период МА титана в азоте, на протяжении которого сохраняется действие предварительной МА, ускоряющей реакцию азотирования титановых частиц. В области II величина указанного выше периода не зависит от времени МА в аргоне, поэтому здесь предварительная МА титана становится неэффективной, если МА в аргоне длится более 4.3 мин. Значение времени 4.3 мин соответствует точке, в которой расчетная кривая на диаграмме переходит в практически горизонтальную линию.

На рис. 7 нанесена экспериментальная точка, полученная в результате анализа рис. 5. Она соответствует времени 25 с МА в аргоне + 5 мин МА в азоте. Можно констатировать удовлетворительное соответствие между теоретическими расчетами и данными экспериментов.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментальными методами и с помощью теоретических оценок исследован процесс двойной механоактивации в системе Ti—(Ar, N). Установлено, что при малом времени МА титана в аргоне (до 3 мин) синтез нитрида титана ускоряется примерно в 2.5 раза при последующей МА титана в азоте.

2. С использованием построенной феноме-

нологической макрокинетической модели выявлено, что путем варьирования времени МА титана в аргоне и в азоте можно реализовать различные режимы механохимического синтеза нитрида титана. Теоретически рассчитана область существования режимов, оптимальных для проведения синтеза нитрида титана в условиях двойной механоактивации титана. Показано, что при использованных в модели параметрах механообработка титана в аргоне не должна длиться более 4.3 мин.

3. Определены кинетические константы, характеризующие измельчение частиц титана (константа скорости измельчения) и механохимический синтез нитрида титана (константа скорости механохимической реакции) в энергонапряженной планетарной мельнице М-3.

Авторы выражают благодарность В. И. Итину, К. Л. Чуче за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рогачев А. С., Мукасян А. С.** Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2012.
2. **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, N 22. — P. 9366–9378. — DOI: 10.1007/s10853-007-1827-z.
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, N 2-3. — P. 677–686. — DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.028.
4. **Calka A., Williams J. S.** Synthesis of nitrides by mechanical alloying // *Mater. Sci. Forum.* — 1992. — V. 88-90. — P. 787–794. — DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.88-90.787.
5. **El-Eskandarany M. S.** Reactive ball milling to fabricate nanocrystalline titanium nitride powders and their subsequent consolidation using SPS // *J. Mater. Eng. Perform.* — 2017. — V. 26, N 6. — P. 2954–2962. — DOI: 10.1007/s11665-017-2709-4.
6. **Sherif El-Eskandarany M., Sumiyama K., Aoki K., Suzuki K.** Morphological and structural evolutions of nonequilibrium titanium-nitride alloy powders produced by reactive ball milling // *J. Mater. Res.* — 1992. — V. 7, N 4. — P. 888–893. — DOI: 10.1557/JMR.1992.0888.
7. **Zhang H., Kisi E. H., Myhra S.** A solid solution pumping mechanism for the nitrogenation of titanium during mechanical deformation in air // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1996. — V. 29, N 5. — P. 1367–1372. — DOI: 10.1088/0022-3727/29/5/037.

8. **Ding Z. H., Yao B., Qiu L. X., et al.** Formation of titanium nitride by mechanical milling and isothermal annealing of titanium and boron nitride // *J. Alloys Compd.* — 2005. — V. 391, N 1-2. — P. 77–81. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.08.051.
9. **Calka A.** Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying // *Appl. Phys. Lett.* — 1991. — V. 59, N 13. — P. 1568–1569. — DOI: 10.1063/1.106285.
10. **Молчанов В. В., Гойдин В. В., Буянов Р. А., Ткачев А. В., Лукашевич А. И.** Механохимические реакции в условиях высокого давления газовой фазы // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 2002. — Т. 10, № 1-2. — С. 175–184. — EDN: YSXATP.
11. **Criado J. M., Alcalá M. D., Real C.** Influence of the atmosphere control during the grinding of titanium powder on its reactivity towards the conversion into titanium nitride // *Solid State Ionics.* — 1997. — V. 101-103, Pt 2. — P. 1387–1391. — DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00389-5.
12. **Gotor F. J., Alcalá M. D., Real C., Criado J. M.** Combustion synthesis of TiN induced by high-energy ball milling of Ti under nitrogen atmosphere // *J. Mater. Res.* — 2002. — V. 17, N 7. — P. 1655–1663. — DOI: 10.1557/JMR.2002.0244.
13. **Oghenevweta J. E., Wexler D., Calka A.** Understanding reaction sequences and mechanisms during synthesis of nanocrystalline Ti₂N and TiN via magnetically controlled ball milling of Ti in nitrogen // *J. Mater. Sci.* — 2017. — V. 53, N 4. — P. 3064–3077. — DOI: 10.1007/s10853-017-1734-x.
14. **Itin V. I., Shkoda O. A., Chucha K. L., Volkovnyak N. N., Terekhova O. G.** Synthesis of the nanosized titanium nitride by thermal explosion during mechanical activation // *31st Int. Symp. on Combustion, Univ. of Heidelberg, Pittsburgh, Germany.* — 2006. — P. 554.
15. **Lapshin O., Shkoda O., Ivanova O., Zelepugin S.** Discrete one-stage mechanochemical synthesis of titanium-nitride in a high-energy mill // *Metals.* — 2021. — V. 11, N 11. — 1743. — DOI: 10.3390/met11111743.
16. **Глазунов А. А., Максимов Ю. М., Чухломин Л. Н., Браверман Б. Ш., Аврамчик А. Н.** Горение ферротитана в азоте // *Физика горения и взрыва.* — 2020. — Т. 56, № 2. — С. 17–21. — DOI: 10.15372/FGV20200203. — EDN: YYKTBB.
17. **Силяков С. Л., Юхвид В. И., Сачкова Н. В.** Структурная схема химического превращения в волне горения смеси Fe₂O₃ + Al + AlN в среде азота // *Физика горения и взрыва.* — 2021. — Т. 57, № 4. — С. 73–79. — DOI: 10.15372/FGV20210408. — EDN: NCSSHE.
18. **Глотов О. Г., Белоусова Н. С., Суродин Г. С.** Горение крупных монокристаллических частиц титана в воздухе. I. Экспериментальные методики, время горения и режимы фрагментации // *Физика горения и взрыва.* — 2021. — Т. 57, № 6. — С. 20–31. — DOI: 10.15372/FGV20210603. — EDN: CFUON.
19. **Концепция** развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / под ред. А. Г. Мержанова. — Черноголовка: Территория, 2003.
20. **Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособие. — М.: Машиностроение-1, 2007.
21. **Смоляков В. К., Итин В. И., Голобоков Н. Н., Касацкий Н. Г., Лапшин О. В., Максимов Ю. М., Терехова О. Г., Шкода О. А.** Макрокинетика механосинтеза в системе «твердое — газ». II. Экспериментальные исследования. Анализ результатов // *Физика горения и взрыва.* — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 92–99. — EDN: NXVFZR.
22. **Lapshin O., Ivanova O.** Modeling of the mechanical treatment of a solid reactant under active gas in the high-energy mill on the example of the titanium-gaseous nitrogen system // *Adv. Powder Technol.* — 2022. — V. 33, N 12. — 103852. — DOI: 10.1016/j.appt.2022.103852.
23. **Mason B. A., Sippel T. R., Groven L. J., Gunduz I. E., Son S. F.** Combustion of mechanically activated Ni/Al reactive composites with microstructural refinement tailored using two-step milling // *Intermetallics.* — 2015. — V. 66. — P. 88–95. — DOI: 10.1016/j.intermet.2015.06.009.
24. **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. — EDN: OFLDZU.
25. **Takacs L.** Self-sustaining reactions induced by ball milling // *Prog. Mater. Sci.* — 2002. — V. 47, N 4. — P. 355–414. — DOI: 10.1016/S0079-6425(01)00002-0.
26. **Ходаков Г. С.** Физико-химическая механика измельчения твердых тел // *Коллоид. журн.* — 1998. — Т. 60, № 5. — С. 684–697.
27. **Смоляков В. К., Лапшин О. В.** Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. — Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2011.
28. **Smithells Metals Reference Book** / Gale W. F., Totemeier T. C. (Eds). — 8th ed. — Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Inc., 2004.
29. **Аввакумов Е. Г.** Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986.

Поступила в редакцию 16.03.2023.
Принята к публикации 05.04.2023.