

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Nb–Si

© 2017 г. В.И. Юхвид, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, Н.В. Сачкова

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),
Московская обл., г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 09.06.17 г., доработана 18.09.17 г., подписана в печать 26.09.17 г.

Композиционные материалы (КМ) на основе ниобия с функциональными и легирующими добавками (Si, Hf, Ti, Al и др.) имеют перспективу промышленного освоения в авиационном двигателестроении. Ранее авторами было показано, что такие КМ можно синтезировать в автоволновом режиме (режиме горения), используя высокоэкзотермические смеси Nb₂O₅ с Al, Si, Hf и Ti. Было обнаружено, что в волне горения гафний активно участвует в восстановлении Nb₂O₅, что усложняет его введение в КМ. Настоящая работа направлена на изучение возможности синтеза методами центробежной СВС-металлургии композиционных материалов на основе Nb с высоким содержанием Hf. В экспериментальных исследованиях, проведенных на центробежной установке под воздействием перегрузки 40 g, было показано, что замена активного Hf на менее активные его соединения Hf–Al или Hf–Ti–Si–Al в составе смесей Nb₂O₅/Al позволяет перевести горение смеси из взрывоподобного режима в режим стационарного горения. С увеличением размера гранул Hf–Al от 0–40 до 160–300 мкм в смеси содержание Hf в КМ возрастает от 1,3 до 3,8 мас.%. Введение в исходную шихту гранул Hf–Ti–Si–Al с размером частиц от 1 до 3 позволяет получать литые КМ на основе силицидов ниобия с содержанием Hf до 8,1 мас.%. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа определены интегральный состав и распределение базовых и примесных элементов в структурных составляющих литых КМ, а также их фазовый состав. Композиционные материалы с максимальным содержанием Hf (8,1 мас.%) содержат 3 структурных составляющих: (1) – основу, которая включает Nb, Si, Ti; (2) – межзеренные границы, содержащие Nb, Ti и Al; (3) – включения на основе оксида гафния. На рентгенограмме КМ выявлены 3 фазы: твердые растворы на основе Nb и Nb₃Si₃, а также небольшое количество Nb₃Si.

Ключевые слова: автоволновой синтез, СВС-металлургия, химическое превращение, композиционный материал, силицид ниобия.

Юхвид В.И. – докт. техн. наук, профессор, зав. лабораторией № 5 «Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы», гл. науч. сотрудник ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 8).
E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Андреев Д.Е. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории.
E-mail: ade@ism.ac.ru, demon_andreev@mail.ru.

Санин В.Н. – докт. техн. наук, вед. науч. сотр., зам. директора ИСМАН. E-mail: svn@ism.ac.ru.

Сачкова Н.В. – науч. сотрудник лаборатории № 8 «Физическое материаловедение» ИСМАН. E-mail: sem@ism.ac.ru.

Для цитирования: Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Сачкова Н.В. СВС-металлургия композиционных материалов на основе Nb–Si // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 31–39.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-31-39.

Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Sachkova N.V.

SHS metallurgy of Nb–Si composites

Niobium-based composites doped with functional and alloying additives (Si, Hf, Ti, Al, etc.) have prospects for industrial applications such as aircraft engine building. Previously the authors demonstrated that such composites can be synthesized in autowave mode (combustion mode) using highly exothermic Nb₂O₅ mixtures with Al, Si, Hf and Ti. It was shown that hafnium actively participates in Nb₂O₅ reduction, and this makes it difficult to introduce it into the composite. This paper focuses on the possibility to synthesize Nb composites doped with a high amount of Hf using centrifugal SHS metallurgy. Experiments on a centrifugal unit under 40 g force demonstrated that reactive Hf replaced by its less reactive compounds Hf–Al or Hf–Ti–Si–Al in Nb₂O₅/Al mixtures enabled combustion in a steady frontal mode rather than in an explosive one. With the increasing size of Hf–Al granules (from 0–40 to 160–300 μm), the Hf content of resultant composites was found to grow from 1,3 to 3,8 wt.%. In case of Hf–Ti–Si–Al granules 1–3 mm in size introduced to the charge, the Hf content of synthesized composites based on niobium silicides attained a value of up to 8,1 wt.%. Electron microscopy and X-ray diffraction analysis were used to determine the integral composition and distribution of basic and doping elements in the structural components of synthesized composites as well as their phase composition. Composites with a maximum content of Hf (8,1 wt.%) contain three structural constituents: (1) a metal Nb–Si–Ti matrix; (2) intergrain boundaries containing Nb,

Ti, and Al; and (3) hafnia-based inclusions. The XRD pattern showed the presence of three phases in the composite: Nb and Nb₃Si₃ solid solutions as well as minor amounts of Nb₃Si.

Keywords: autowave synthesis, SHS metallurgy, chemical transformation, composite, niobium silicide.

Yukhvid V.I. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of Laboratory № 5 «SHS melts and cast materials», Head researcher of ISMAN (142432, Russia, Moscow Region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Andreev D.E. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher of Laboratory № 5, ISMAN. E-mail: ade@ism.ac.ru.

Sanin V.N. – Dr. Sci. (Tech.), Deputy Director of ISMAN. E-mail: svn@ism.ac.ru.

Sachkova N.V. – Researcher of Laboratory № 8 «Materials science», ISMAN. E-mail: sem@ism.ac.ru.

Citation: Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Sachkova N.V. SVS-metallurgiya kompozitsionnykh materialov na osnove Nb–Si. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 31–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-31-39.

Введение

Основными методами получения композиционных материалов (КМ) на основе Nb для авиационного двигателестроения [1–8] являются сплавление или спекание компонентов материала в вакуумных высокотемпературных печах [9–18]. Для получения таких КМ может быть использована центробежная СВС-металлургия [19, 20]. Базовой частью исходной смеси для синтеза в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиционного материала на основе Nb является смесь Nb₂O₅/Al. Высокая температура горения (2700–3000 К) позволяет вводить в базовый состав значительное количество функциональных и легирующих элементов и получать литые КМ состава Nb–Si–Hf–Ti–Al. Однако высокая температура горения приводит к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении. Центробежное воздействие позволяет подавить разброс, поэтому СВС-металлургию осуществляют в центробежных установках.

В экспериментальных исследованиях было показано, что гафний активно участвует в восстановлении Nb₂O₅, что усложняет его введение в сплав [19]. Настоящая работа направлена на изучение возможности синтеза методами центробежной СВС-металлургии композиционных материалов на основе Nb с высоким содержанием Hf. Следует отметить, что центробежное воздействие на стадии горения обеспечивает интенсификацию конвективного движения расплава, которое приводит к увеличению полноты химического превращения в волне горения и образованию однородного по составу и структуре литого КМ.

Методики проведения экспериментов и анализа продуктов синтеза

Для синтеза литых КМ с заданным составом на основе ниобия с легирующими элементами (Si,

Hf, Ti и Al) использовали смеси порошков Nb₂O₅, Al, Si, Hf и Ti, а также смеси, в которые Hf вводили в виде гранул. Гранулы с заданным составом получали методами СВС-металлургии. Для приготовления базовой смеси использовали барабанный смеситель. Порошки смешивали в барабанах объемом от 1 до 5 л в течение 15–20 мин в присутствии смешивающих тел (алундовых или стальных шаров). В подготовленную базовую смесь добавляли гранулы различного фракционного состава и проводили смешивание вручную в контейнере объемом 1 л в течение 2–3 мин. Гомогенность распределения гранул в базовой смеси не влияет на целевой продукт (КМ) ввиду проведения экспериментов под действием поля центробежных сил. Характеристики порошков и гранул реагентов представлены в табл. 1. Заданный состав композита (КМ-Ц) и расчетные составы смесей приведены в табл. 2. Во всех образцах соотноше-

Таблица 1
Характеристики реагентов

Реагент	Марка, состав, мас. %	Дисперсность, мкм
Nb ₂ O ₅	ТС	≤50
Al	АСД-1	≤50
Si	КР-0	≤60
Ti	ПТС	≤45
Hf	ГФМ-1	≤180
G ₁	HfAl ₃	0–40
		100–160 160–300
G ₂	Hf – 46,9	(1±3)·10 ³
	Si – 13,4	
	Ti – 38,2	
	Al – 1,5	

Таблица 2
Целевой состав КМ-Ц и расчетные смеси для его получения

Образец	Содержание, мас.%							
	Nb	Si	Hf	Ti	Al	Nb ₂ O ₅	G ₁	G ₂
КМ-Ц	57,4	5,8	19,8	16,3	0,7	—	—	—
Смесь 1	—	3,9	—	10,2	13,1	54,6	18,2	—
Смесь 2	—	—	—	—	19,6	52,9	—	27,5

ние базовых элементов (Nb, Si, Hf, Ti и Al) было одинаково.

Для проведения экспериментов использовали метод центробежной СВС-металлургии. Эксперименты проводили на радиальной центробежной установке под воздействием перегрузки до $a = 40 g$. Смесь ($m = 100$ г) засыпали в графитовые формы и осуществляли уплотнение шихты на вибростоле. Формы со смесью помещали на ротор центрифуги и устанавливали заданную частоту вращения. Для управления режимами работы центрифуги и воспламенения смеси использовали дистанционное управление. Воспламенение смеси производили с помощью вольфрамовой спирали, погруженной в экзотермическую смесь, посредством омического нагрева автотрансформатором. После завершения горения и последующего охлаждения вращение центрифуги прекращали. Затем продукты горения извлекали из формы, отделяли слиток КМ от шлакового слоя и выполняли анализ химического и фазового составов, макро- и микроструктуры продуктов синтеза.

В экспериментах регистрировали относительную потерю массы смеси при горении (η_1) и относительную массу КМ (η_2):

$$\eta_1 = (\Delta m/m_1) \cdot 100 \%,$$

$$\eta_2 = (m/m_1) \cdot 100 \%,$$

где $\Delta m = m_1 - m_2$ — потеря массы смеси при горении, m_1 — исходная масса смеси, m_2 — масса продуктов горения.

Исследование микроструктуры и химического состава структурных составляющих продуктов синтеза осуществляли с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на дифрактометре ДРОН-3М. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Горение базовой смеси Nb₂O₅/Al с порошками легирующих элементов и гранулами протекает по-разному:

— смесь 1, состоящая из порошков Nb₂O₅, Al, Hf (ГФМ-1), Si и Ti, горит во взрывоподобном режиме с полным выбросом смеси из реакционной формы; при замене Hf (ГФМ-1) на гранулы Hf ($d = 1-3$ мм) горение протекает без разброса смеси;

— горение смеси 2 с гранулами HfAl₃ протекает в стационарном режиме со скоростью 0,8–1,5 см/с и небольшими потерями массы;

— горение смеси 3 с гранулами Hf—Si—Ti—Al протекает аналогично смеси 2.

В проведенных экспериментах продукты горения смесей 2 и 3 имели вид двухслойных литых образцов, у которых внизу был более «тяжелый» КМ, а сверху — более легкий оксидный (шлаковый) слой. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследовали влияние размера гранул HfAl₃ и их замены на гранулы Hf—Si—Ti—Al в смесях на интегральный состав и распределение базовых и примесных элементов в структурных составляющих литых КМ, а также на их фазовый состав. Интегральный состав КМ определяли на шлифах на площади 1 мм².

Установлено, что с увеличением размера гранул HfAl₃ содержание Hf в КМ возрастает, Nb и Ti убы-

Таблица 3
Влияние размеров гранул HfAl₃ в смеси 1 на интегральный химический состав КМ

d, мкм	Содержание, мас.%					
	Nb	Si	Hf	Ti	Al	O
0–40	71,9	6,9	1,3	9,5	6,7	3,7
100–160	69,6	7,1	2,8	9,8	7,2	3,5
160–300	69,1	7,0	3,8	9,1	7,3	3,7

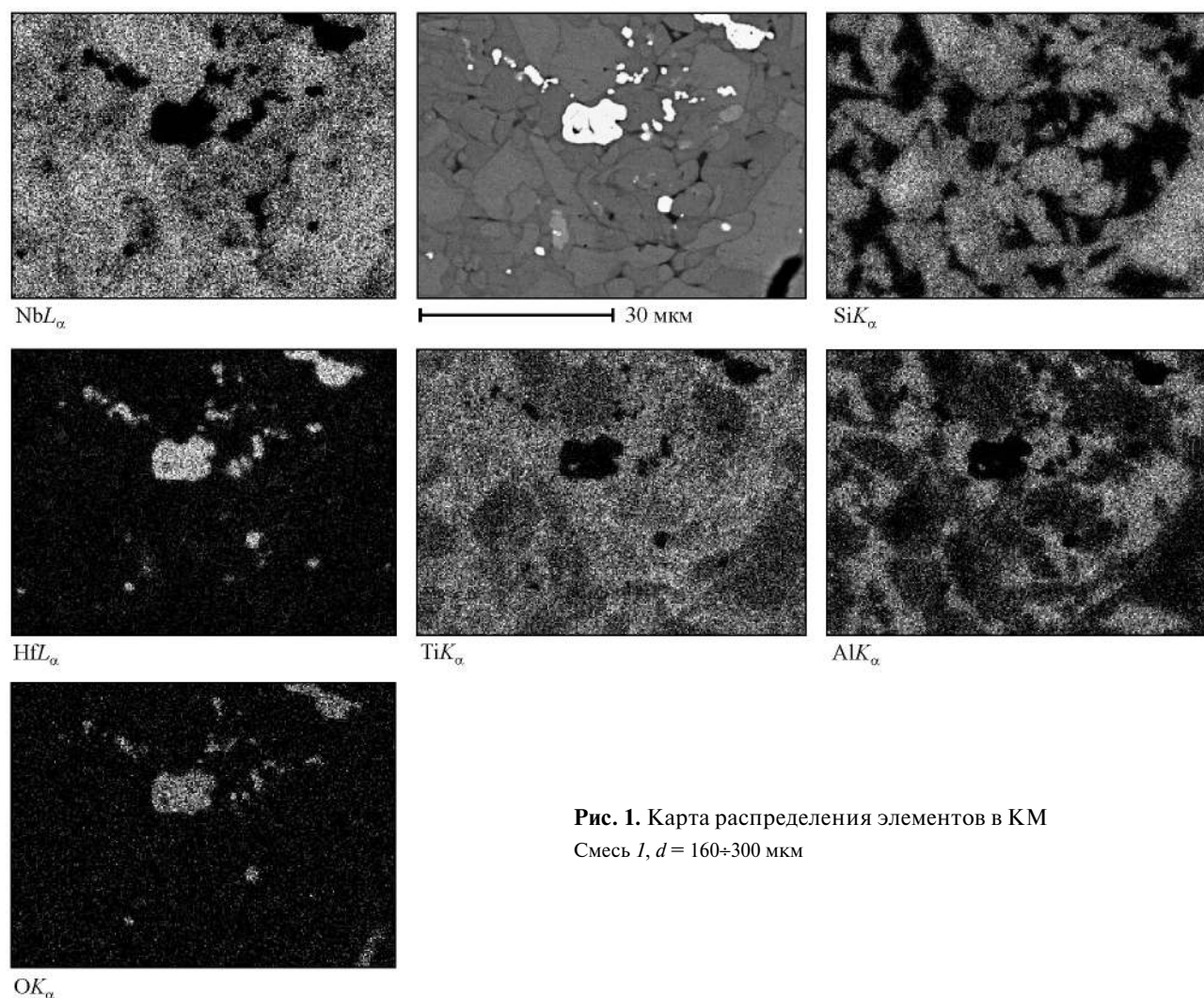


Рис. 1. Карта распределения элементов в КМ
Смесь 1, $d = 160 \div 300$ мкм

вает, а Si, Ti и Al в КМ изменяется незначительно (см. табл. 3). Также отмечено наличие примесного кислорода. Из сопоставления заданного (см. табл. 2) и интегрального (табл. 3) составов следует, что они заметно отличаются: экспериментальные образцы содержат избыток Nb, Si, Al и дефицит Hf и Ti.

На микроструктуре КМ (рис. 1) с максимальным содержанием Hf (3,8 мас.%) можно выделить 3 структурных составляющих:

- основу, включающую Nb, Si, Ti;
- межзеренные границы, содержащие Nb, Ti и Al;
- включения на основе оксида гафния.

На рентгенограмме КМ (рис. 2) выявлены 3 фазы: Nb (основа), Nb_5Si_3 и небольшое количество Nb_3Si . Других фаз на базе Hf, Ti и Al не обнаружено, несмотря на то, что они присутствуют в заметных количествах в химическом составе (см. табл. 3). Это позволяет предположить, что Hf, Ti и

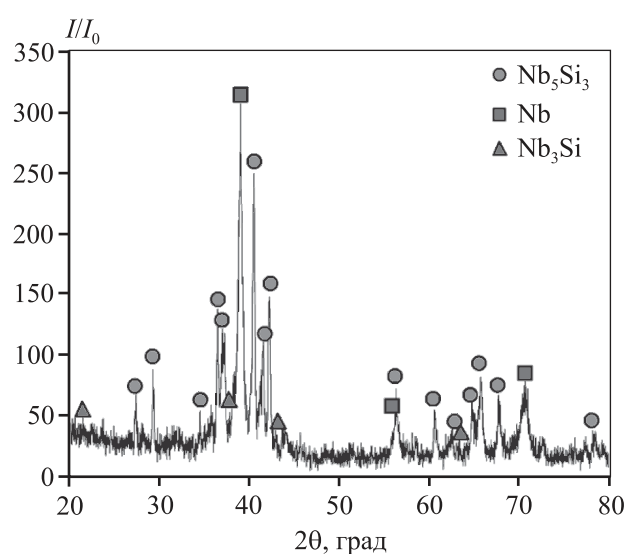


Рис. 2. Рентгенограмма КМ
Смесь 1, $d = 160 \div 300$ мкм

Al растворяются в установленных фазах и внедряются в их решетки.

Микроанализ структурных составляющих (рис. 3 и табл. 4) позволил детализировать локализацию Hf в КМ. Он входит в состав основы (зоны 3–10) и отдельных оксидных включений (зоны

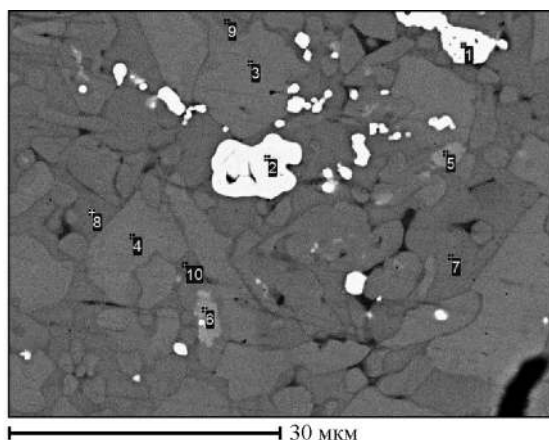


Рис. 3. Микроструктура КМ

Смесь 1, $d = 160 \div 300$ мкм

Таблица 4

Состав структурных составляющих в смеси 1 ($d = 160 \div 300$ мкм)

№ поз. на рис. 3	Содержание, мас.%					
	O	Al	Si	Ti	Nb	Hf
1	19,2	1,1	–	0,5	1,7	77,6
2	20,0	1,4	–	0,9	1,7	73,8
3	2,5	6,1	9,1	6,6	73,4	2,3
4	2,4	4,3	11,0	6,0	74,8	1,6
5	2,3	3,4	12,1	7,2	64,9	10,1
6	2,2	5,1	10,0	5,9	63,4	13,3
7	2,5	12,7	0,7	11,4	72,2	0,4
8	3,0	11,7	1,6	11,9	70,6	1,2
9	2,6	11,9	1,30	11,3	71,6	1,4
10	2,9	12,2	1,4	11,9	71,4	0,2

Таблица 5

Влияние замены гранул G_1 на G_2 в смеси на интегральный химический состав КМ

№ смеси	Содержание гранул, мас.%		Содержание, мас.%					
	G_1	G_2^*	Nb	Si	Hf	Ti	Al	O
1	18,2	–	69,1	7,0	3,8	9,1	7,3	3,7
2*	–	27,5	61,4	7,7	8,1	15,0	4,6	3,2

*В смесь 2 (см. табл. 2) дополнительно вводили 20 мас.% энергетической добавки CaO_2/Al .

1–2). Из табл. 4 следует, что основа и границы содержат одинаковые наборы элементов, но соотношение их различно.

В последующих экспериментах в состав исходной смеси 2 вводили 20 мас.% энергетической добавки (CaO_2/Al) для увеличения выхода КМ в слиток. Использование гранул из Hf–Si–Ti–Al для получения КМ позволяет повысить содержание Hf в сплаве до 8,1 мас.% (табл. 5, смесь 2).

Так же, как при синтезе КМ из смеси 1, на микроструктуре с максимальным содержанием Hf (8,1 мас.%) можно выделить 3 основных структурных составляющих (рис. 4):

- основу, которая включает Nb, Si, Ti;
- межзеренные границы, состоящие преимущественно из Nb, Ti и Al;
- включения на основе оксида гафния.

На рентгенограмме КМ (рис. 5) центральный пик, соответствующий твердому раствору на основе Nb, аналогичен полученному с использованием гранул G_1 (см. рис. 2).

Микроанализ структурных составляющих (рис. 6 и табл. 6) позволил детализировать локализацию Hf в сплаве. Он входит в состав КМ (зоны 2–7) и отдельных оксидных включений (зона 1).

Из сопоставления расчетного (КМ-Ц) и экспериментальных составов (табл. 5) следует, что в синтезированном КМ имеются дефицит Hf и Ti и избыток Al. Для определения причин потери этих элементов из целевого продукта синтеза был детально проанализирован шлаковый (верхний) слой. Из анализа интегрального химического состава (табл. 7) следует, что в состав шлака входят в основном Al и O, а также Ca (смесь 3) и значительное количество Hf.

Дополнительные исследования показали, что микроструктура шлакового слоя двухфазная (рис. 7). Одна из фаз (при большем увеличении она имеет темный цвет на шлифе) содержит главным образом Al и O, а другая (светлая) — значительное количество гафния (рис. 8 и 9). Локальный

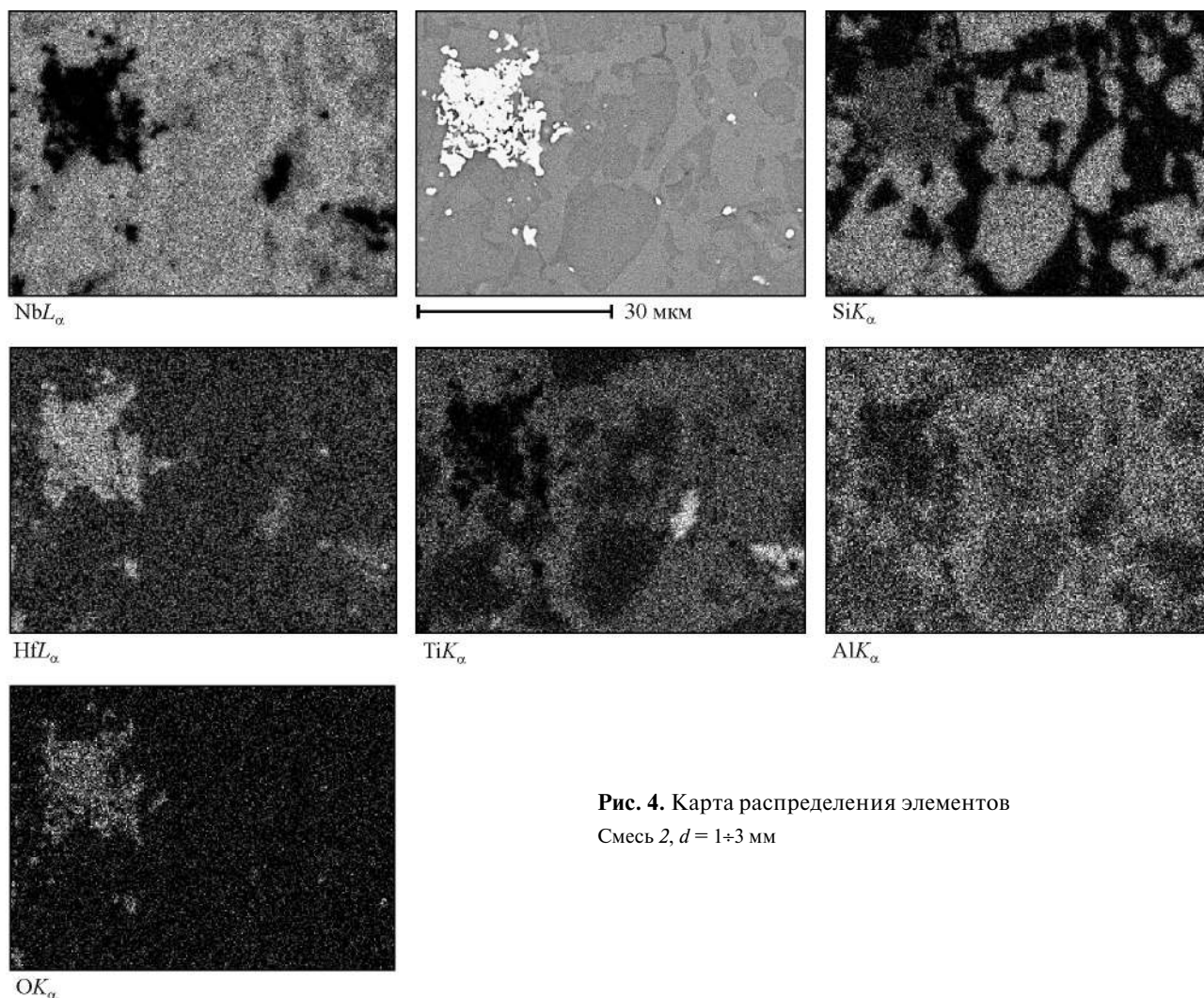


Рис. 4. Карта распределения элементов
Смесь 2, $d = 1+3$ мм

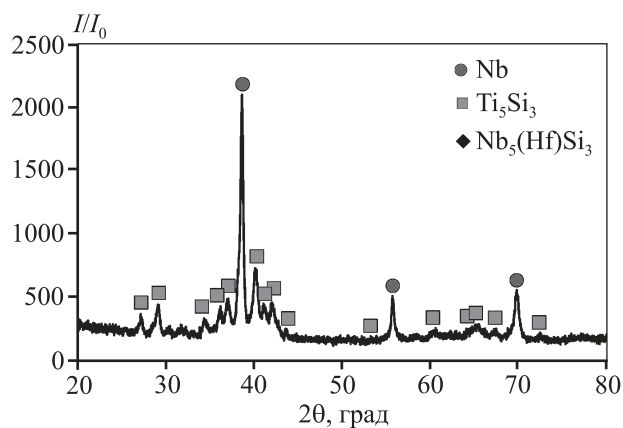


Рис. 5. Рентгенограмма КМ
Смесь 2, $d = 1+3$ мм

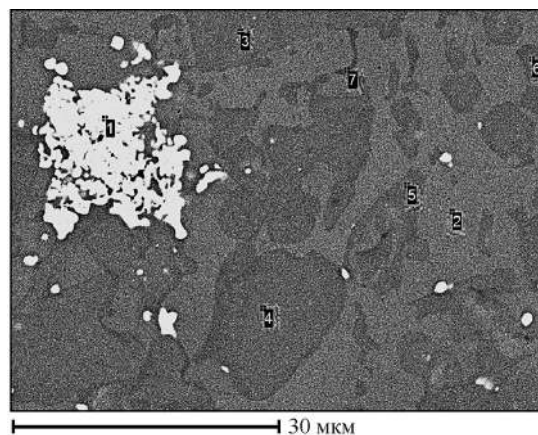


Рис. 6. Микроструктура КМ
Смесь 2, $d = 1+3$ мм

анализ структурных составляющих позволяет детализировать локализацию элементов (табл. 8 и рис. 9) и сделать заключение о том, что светлая фаза представляет собой твердый раствор на

основе оксидов Hf, Ti и Al, а темная — твердый раствор на основе Al_2O_3 . Следует отметить, что в шлаковом продукте оксиды Si и Nb, практически отсутствуют, т.е. кремний в восстановлении

Таблица 6
Состав структурных составляющих в смеси 2
($d = 1 \div 3$ мм)

№ поз. на рис. 6	Содержание, мас. %					
	O	Al	Si	Ti	Nb	Hf
1	13,3	0,8	0,2	3,4	7,2	75,1
2	1,9	5,8	0,6	17,8	71,3	2,7
3	0,7	3,5	12,0	7,1	74,5	2,2
4	1,6	3,3	12,4	9,2	70,4	3,2
5	1,8	3,9	12,5	14,8	57,4	9,6
6	2,0	3,5	13,1	15,8	55,6	10,0
7	2,4	4,3	9,8	21,3	52,8	9,4

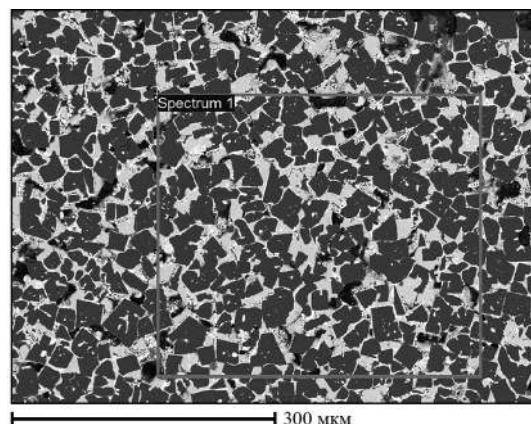


Рис. 7. Микроструктура шлаковой фазы смеси 2

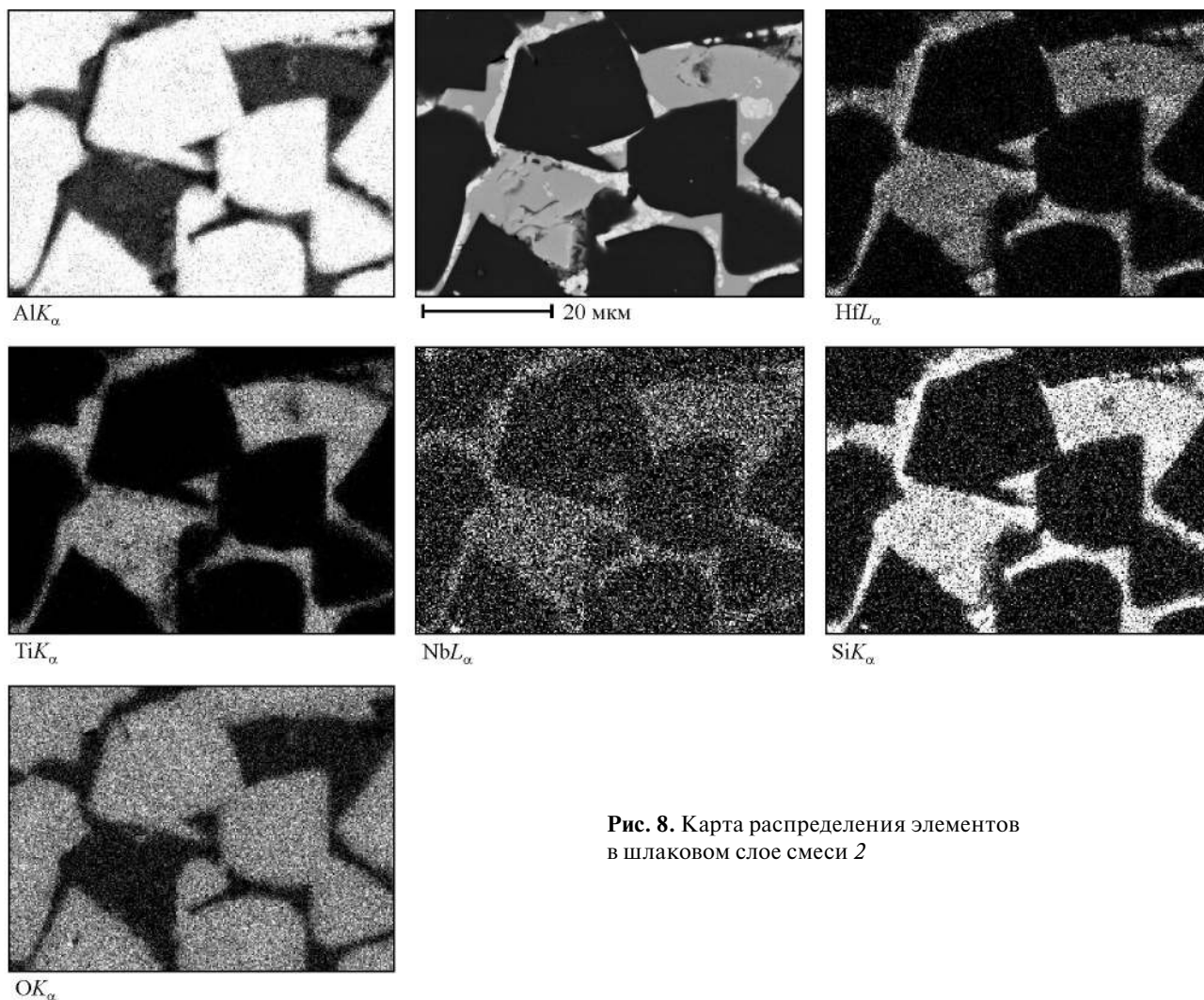


Рис. 8. Карта распределения элементов в шлаковом слое смеси 2

участия не принимает, а оксид ниобия полностью восстанавливается.

Из анализа картины горения и экспериментальных данных можно предположить следующие

схемы химического стадийного превращения смесей $Nb_2O_5/Al + Si + Hf + Ti$, $Nb_2O_5/Al + Si + Ti + G_1$ и $Nb_2O_5/Al + G_2$ в волне горения.

1. Для смеси $Nb_2O_5/Al + Si + Hf + Ti$ ведущей,

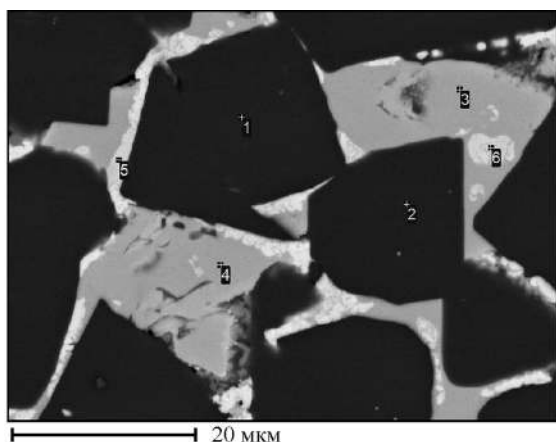


Рис. 9. Микроструктура шлакового слоя смеси 2

Таблица 7

Интегральный химический состав шлаковых слоев смесей 2 и 3

№ смеси	Содержание, мас.%						
	Al	Hf	Ca	Ti	Nb	Si	O
2	30,3	13,1	—	6,3	0,9	0,5	48,0
3	21,6	12,8	23,7	2,7	1,1	0,3	39,7

Таблица 8

Состав структурных составляющих в шлаковой фазе смеси 2

№ поз. на рис. 9	Содержание, мас.%					
	O	Al	Si	Ti	Nb	Hf
1	54,0	44,4	0,0	1,0	0,2	0,4
2	53,90	45,0	0,0	1,0	0,0	0,2
3	33,5	10,7	0,4	20,3	0,6	33,5
4	33,7	10,4	0,8	20,8	0,9	32,4
5	28,6	5,0	0,5	16,3	1,0	48,2
6	27,3	4,5	0,6	16,7	1,07	49,5

определяющей режим и закономерности горения является стадия $Nb_2O_5/Hf \rightarrow Nb-HfO_2$ ввиду кинетики процесса, сродства гафния к кислороду и расчетной адиабатической температуры горения 2970 К (против 2750 К для алюминия) [21].

Все другие стадии: $Nb_2O_5/Al \rightarrow Nb-Al_2O_3$, $Nb_2O_5/Ti \rightarrow Nb-Ti_2O_3$ и т.п. осуществляются в режиме слияния [22] с ведущей стадией. Вследствие высокой активности гафния и кинетики процесса горение протекает во взрывоподобном режиме и сопровождается выбросом продуктов горения из реакционной формы. Причиной этого является образование газообразных продуктов (паров ме-

таллов, субоксидов и др.) в реакционном объеме («эффект шампанского»).

2. При замене Hf на гранулы из Hf, $HfAl_3$ и $Hf-Ti-Si-Al$ ведущей, определяющей режим и закономерности горения является стадия $Nb_2O_5/Al \rightarrow Nb-Al_2O_3$. Все другие стадии осуществляются в режиме слияния с ней. Вследствие меньшей активности гранул $Hf-Al$ и $Hf-Ti-Si-Al$, чем у гафния, их конкуренция в восстановлении Nb_2O_5 снижена, что приводит к увеличению содержания Hf в КМ.

Выводы

1. Замена Hf на $HfAl_3$ и $Hf-Ti-Si-Al$ в составе смесей на основе Nb_2O_5/Al позволяет снизить активность автоволнового химического превращения и перевести горение смеси из взрывоподобного режима в режим стационарного горения.

2. С увеличением размера гранул $HfAl_3$ и замены на гранулы $Hf-Ti-Si-Al$ в смеси содержание Hf в КМ возрастает.

3. Реализация автоволнового химического превращения смеси Nb_2O_5/Al с гранулами $Hf-Ti-Si-Al$ размером 1–3 мм под воздействием перегрузки ≥ 40 г позволяет получать литые композиционные материалы на основе силицидов ниобия с содержанием гафния до 8 мас.%.
Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (грант № 15-08-01442).

Литература/References

1. Bewlay B.P., Jackson M.T., Zhao J.C., Subramanian P.R., Mendiratta V.G., Lewandowski J.J. Ultrahigh-temperature Nb silicide-based composites. *MRS Bulletin*. 2003. Vol. 28. No. 9. P. 646–653. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2003.192>.
2. Bewlay B.P., Jackson M.T., Gigliotti M.F.X. Niobium silicide-high-temperature in situ composite, in intermetallic compounds. Principles and practice (Eds. Fleischer R.L., Westbrook J.H.). NY.: Wiley J. & Sons, 2011. Vol. 3. P. 541–560. DOI: 10.1002/0470845856.ch26.
3. Zhao J.C., Westbrook J.H. Ultrahigh-temperature materials for jet engines. *MRS Bulletin*. 2003. Vol. 28. No. 9. P. 622–627. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2003.189>.
4. Jéhanno P., Heilmaier M., Saage H., Böning M., Kestler H., Freudenberger J., Drawin S. Assessment of the high temperature deformation behavior of molybdenum silicide alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 463. P. 216–223.

5. Jéhanno P., Heilmaier M., Kestler H., Böning M., Venskuto-nis A., Bewlay B.P., Jackson M.R. Assessment of a powder metallurgical processing route for refractory metal silicide alloys. *Metall. Mater. Trans.* 2005. Vol. 36A. P. 515—523.
6. Saage H., Krüger M., Sturm D., Heilmaier M., Schneibel J.H., George E., Heatherly L., Somsen Ch., Eggeler G., Yang Y. Ductilization of Mo—Si solid solutions manufactured by powder metallurgy. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. No. 13. P. 3895—390.
7. Li Z., Tsakirooulos P. Study of the effect of Ti and Ge in the microstructure of Nb—24Ti—18Si—5Ge in situ composite. *Intermetallics.* 2011. Vol. 19. No. 9. P. 1291—1297.
8. Kim J.H., Tabaru T., Hirai H., Kitahara A., Hanada S. Tensile properties of a refractory metal base in situ composite consisting of an nb solid solution and hexagonal Nb₅Si₃. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. No. 10. P. 1439—1444.
9. Bundschuh K., Schüze M., Muller C., Greil P., Heider W. Selection of materials for use at temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. Vol. 18. No. 23. P. 89—91.
10. Drawin S., Monchoux J.P., Raviart J.L., Couret A. Micro-structural properties of Nb—Si based alloys manufactured by powder metallurgy. *Adv. Mater. Res.* 2011. Vol. 278. P. 533—538. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.278.533.
11. Klemm H., Herrmann M., Schubert C. Silicon nitride composites materials with an improved high temperature oxidation resistance. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1997. Vol. 18. P. 615—623.
12. Sadananda K., Feng C.R., Mitra R., Deevi S.C. Creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 1999. Vol. 261. P. 223—238.
13. Subramanian P.R., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M., Stucke M.A. Advanced intermetallic alloys: Beyond gamma titanium aluminides. *Mater. Sci. Eng.* 1997. Vol. A239—A240. P. 1—13. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00555-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00555-8).
14. Saage H., Krüger M., Sturm D., Heilmaier M., Schneibel J.H., George E., Heatherly L., Somsen Ch., Eggeler G., Yang Y. Ductilization of Mo—Si solid solutions manufactured by powder metallurgy. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. No. 13. P. 3895—390.
15. Lawn B.R., Marshall D.B. Hardness, toughness and brittleness: an Indentation analysis. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1979. Vol. 62. P. 347—350.
16. Bewley B.P., Jackson M.R., Subramanian P.R. Processing high temperature refractory-metal silicide in situ composites. *J. Metals.* 1999. Vol. 51. No. 4. P. 32—36. DOI: 10.1007/s11837-999-0077-8.
17. Ma C.L., Kasama A., Tanaka H., Tan Y., Mishima Y., Hanada S. Microstructures and mechanical properties of Nb/Nb-silicide in-situ composites synthesized by reactive hot pressing of ball milled powders. *Mater. Trans. JIM.* 2000. Vol. 41. No. 3. P. 44—51.
18. Светлов И.Л., Бабич Б.Н., Власенко С.Я., Ефимочкин И.Ю., Тимофеева О.Б., Абузин Ю.А. Высокотемпературные ниобиевые композиты, упрочненные силицидами ниобия. *Журн. функц. материалов.* 2007. Т. 1. No. 2. С. 48—53; Svetlov I.L., Babich B.N., Vlasenko S.Ya., Efimochkin I.Yu., Timofeeva O.B., Abuzin Yu.A. Vysokotemperaturnye niobiyevye kompozity, uprochnennye silitsidami niobiya [High-temperature niobium composites reinforced niobium silicides]. *Zhurn. funktsionalnykh materialov.* 2007. Vol. 1. No. 2. P. 48—53.
19. Юхвид В.И., Алымов М.И., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Сачкова Н.В. Синтез композиционных материалов на основе силицидов ниобия методами СВС-металлургии. *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. No. 12. С. 1347—1354; Yukhvid V.I., Alymov M.I., Sanin V.N., Andreev D.E., Sachkova N.V. Sintez kompozitsionnykh materialov na osnove silitsidov niobiya metodami SVS-metallurgii [Synthesis of composite materials based on niobium silicides via SHS metallurgy]. *Neorganicheskie materialy.* 2015. Vol. 51. No. 12. P. 1347—1354. DOI: 10.7868/S0002337X15110159.
20. Алымов М.И., Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Санин В.Н. Химические превращения в волнах горения многокомпонентных смесей термитного типа. *Докл. АН. Физическая химия.* 2015. Т. 460. No. 2. С. 173—176; Alymov M.I., Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N. Khimicheskie prevrashcheniya v volnakh goreniya mnogokomponentnykh smesey termitnogo tipa [Chemical transformations in combustion waves of multicomponent mixtures of thermite type]. *Doklady Akademii Nauk. Fizicheskaya khimiya.* 2015. Vol. 460. No. 2. P. 173—176. DOI: 10.7868/S0869565215020140.
21. Yukhvid V.I., Vishnyakova G.A., Silyakov S.L., Sanin V.N., Kachin A.R. Structural macrokinetics of alumothermic SHS processes. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1996. Vol. 1. No. 1. P. 93—105.
22. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Мавиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980; Zeldovich Ya. B., Barenblatt G.I., Librovich V.B., Makhviladze G.M. Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva [Mathematical theory of combustion and explosion]. Moscow: Nauka, 1980.