

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.463

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРОШКАХ ТИТАНА  
ПРИ МЕХАНОСИНТЕЗЕ В СРЕДЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2022 г. В. В. Аксенова<sup>а,\*</sup>, О. М. Канунникова<sup>б</sup>, И. Н. Бурнышев<sup>а</sup>, В. И. Ладьянов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения  
Российской академии наук, Ижевск, Россия

<sup>б</sup> Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, Ижевск, Россия

\*e-mail: aksenova@udman.ru

Поступила в редакцию 10.09.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Серия нанокompозитных карбогидридов титана получена высокоэнергетическим механосинтезом в шаровой планетарной мельнице в среде жидких углеводородов (*n*-гептан, толуол). Методом рентгенофазового анализа установлено, что на начальной стадии механохимической обработки порошок титана представляет собой смесь ГЦК- и ГПУ-фаз с различным содержанием углерода и водорода. После 15 ч механосинтеза в результате завершения структурно-фазового перехода композит ГПУ → ГЦК становится однофазным как в гептане, так и в толуоле. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термодесорбции (ТДС) водорода проведен сравнительный анализ термостимулированной десорбции водорода в порошках, полученных в гептане и толуоле при разном времени механосинтеза. На основании экспериментальных данных установлено, что на больших временах обработки удается получить термически стабильные карбогидриды и карбиды титана; при этом их состав и скорость формирования зависят от среды механосинтеза.

*Ключевые слова:* карбогидриды титана, механосинтез, *n*-гептан, толуол, дифференциальная сканирующая калориметрия, термодесорбция водорода

DOI: 10.31857/S0044453722030037

В последнее время механическое легирование при высокоэнергетическом шаровом измельчении получает все большее применение в связи с возможностью получения новых наноразмерных материалов с набором универсальных функциональных свойств [1–6]. Помимо синтеза материалов, высокоэнергетическое измельчение позволяет изменить условия, в которых обычно протекают химические реакции, увеличить реакционную способность измельченных веществ, индуцировать в них структурно-фазовые превращения.

Титан и его сплавы вызывают интерес исследователей благодаря сочетанию в них различных функциональных свойств [7], таких как низкая плотность, высокая удельная прочность, пластичность, хорошая коррозионная стойкость и биосовместимость. Это позволяет использовать титановые сплавы в качестве конструкционных материалов в автомобильной и аэрокосмической областях промышленности, для работы в агрессивных средах, для разработки биомедицинских устройств. Титан также широко используется для создания, в частности, аккумуляторов водорода [8]. Обоснован интерес и к методам получения титана и его сплавов [9], в том числе к высоко-

энергетическому измельчению, как одному из наиболее перспективных методов синтеза наноструктурированных порошков титана. Вместе с тем структурная нестабильность и деформации, возникающие в процессе механосинтеза титана, могут приводить к различным структурно-фазовым превращениям в титане [10, 11]. Кроме того, известно [12], что механическое легирование повышает скорость диффузии при относительно низкой температуре.

При механосинтезе металлов часто используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) (process control agent – PCA) для того, чтобы предотвратить агломерацию частиц, вызванную холодной сваркой при атомной диффузии на свежих срезах [13]. В качестве ПАВ часто используют жидкие углеводороды. Однако при высокоэнергетическом воздействии углеводороды разлагаются, а металлический порошок насыщается водородом и углеродом [14, 15], оказывая влияние на физические и механические свойства полученных композитов. Зависимость упрочнения наночастиц карбидов железа и титана в процессе механосинтеза композитных порошков Cu–10Sn–15Ti/алмазы от концентрации стеариновой кис-

лоты была изучена в работе [16]. Влияние органической среды измельчения (парафин, полиэтилен, полистирол) на морфологию, фазовый состав, строение поверхности, магнитостатические и СВЧ-свойства порошков Fe исследовано в [17]. Авторы [18] рассматривали разложение стеариновой кислоты, которое приводит к загрязнению смеси порошка Al–TiO<sub>2</sub> углеродом при высокоэнергетическом шаровом измельчении. Зависимость размеров частиц и воспламенения композита Al–Ti от ПАВ при механосинтезе изучена в [19]. Модификация поверхности Ti при механоактивации с различными органическими растворителями исследована в [20]. При механосинтезе титана, который служит гидридо- и карбидообразующим элементом, в среде углеводородов образуются наноструктурированные ГПУ- и ГЦК-карбониды [21], а в результате отжига в вакууме при температурах 600–750°C из нестехиометрического карбонид титана TiC<sub>x</sub>C<sub>y</sub> можно получить нестехиометрический кубический карбид титана TiC<sub>x</sub> [22].

Однако при этом механизм и кинетика разложения углеводородов разной природы в условиях высокоэнергетического воздействия практически не рассматриваются. Между тем механокрекинг углеводородов в условиях измельчения в планетарной шаровой мельнице в значительной степени определяется особенностями химической структуры молекул углеводородов, их устойчивостью к температурным и деформационным воздействиям. Знание механизма структурно-химических превращений углеводородов позволяет значительно расширить представление об особенностях взаимодействия металла с ПАВ при механосинтезе.

В обзоре [23] предпринята попытка проанализировать практику применения различных ПАВ при механическом сплавлении/измельчении. Авторы рассматривают механизм адсорбции ПАВ на поверхности частиц порошка, связанный с природой измельчаемого материала и химической структурой ПАВ; обсуждают факторы, позволяющие выбрать оптимальное соотношение материал/ПАВ и время добавления ПАВ в процессе механосинтеза. Обсуждается влияние ПАВ на выход порошка, морфологию и размер частиц, а также на физико-химические свойства. При этом отмечается, что применение ПАВ может приводить не только к загрязнению порошка, но и давать положительный эффект, в частности, — получение дисперсионно упрочненных сплавов. По заключению авторов, несмотря на некоторые общие соображения, выбор подходящего ПАВ зависит от множества факторов: материала порошка, условий сплавления/измельчения, ожидаемых результатов.

Применительно к титану отсутствуют сравнительные данные о его механохимическом взаимодействии с различными органическими жидкостями. В связи с этим в настоящей работе проведено сравнительное исследование термостимулированного распада карбонидов титана, полученных при измельчении порошка титана в среде гептана и толуола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноструктурированные карбониды получали механосинтезом в планетарной шаровой мельнице АГО-2С порошка титана в среде жидких углеводородов (*n*-гептане, толуоле) [24, 25]. Порошок титана (98.92%, марка ТПП) и *n*-гептан (99.8%, “х.ч.”, Экос-1) или толуол (99.5%, “ч.д.а.”, Экос-1) загружали в два барабана мельницы объемом 150 мл каждый. Барабаны изготовлены из стали марки 20Х13, шары диаметром 6 мм — из стали ШХ15. Время измельчения варьировали от 50 мин до 15 ч при скорости вращения водила 890 об./мин, а барабанов вокруг своей оси — 1820 об./мин. При массе порошка титана 30 г объем жидкой фазы составлял 50 мл.

Структуру порошка на последовательных стадиях механосинтеза исследовали методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker) с монохроматическим излучением CuK<sub>α</sub>.

Термический анализ карбонидов титана осуществляли с помощью дифференциального сканирующего калориметра Diamond DSC (Perkin Elmer) при нагревании до 700°C в корундовых (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) тиглях при скорости нагрева 10 К/мин в потоке аргона. Масса навески составляла 4 мг.

Термодесорбцию (ТДС) водорода из образцов порошка исследовали на газоанализаторе G8 Galileo H (Bruker). В качестве газа-носителя использовали азот (99.996%). При анализе образцы массой 0.19–0.22 г нагревали в инфракрасной трубчатой печи в диапазоне температур 200–950°C, затем выдерживали 10 мин при 950°C, скорость нагрева составляла 21.3 К/мин. Инструментальная ошибка определения концентрации водорода составляла 1%. Статистическая погрешность определения водорода не превышала 0.2 мас. %.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены данные рентгеновской дифракции образцов порошка титана в зависимости от времени механосинтеза. На начальной стадии измельчения (50 мин) фазовый состав порошка не изменяется и представляет собой ГПУ-структуру α-Ti как в случае добавления *n*-гептана, так и при использовании толуола. Однако на дифрактограмме образца, полученного в толуоле,

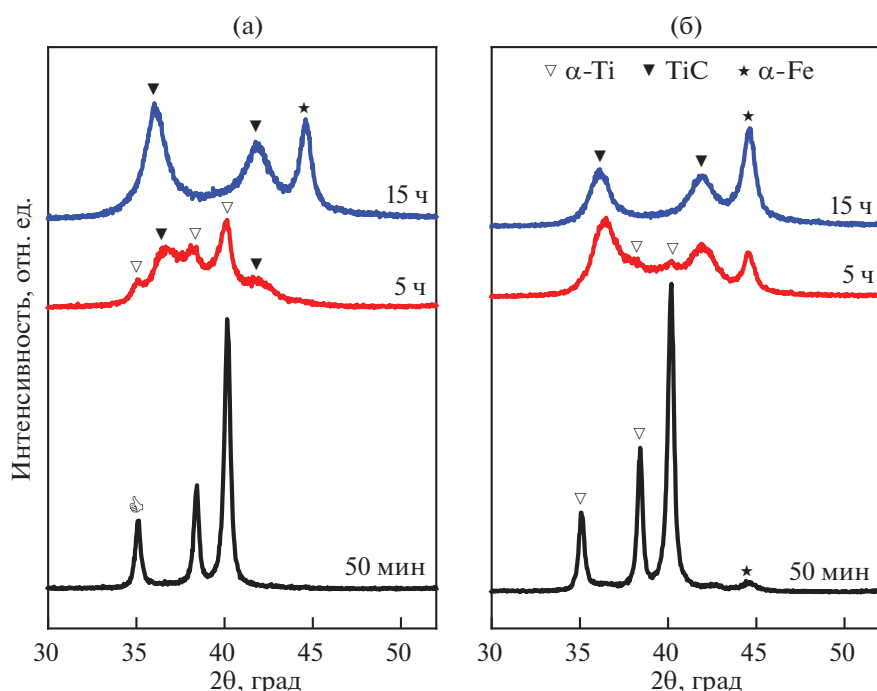


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков титана после механосинтеза в *n*-гептане (а) и толуоле (б); ( $\alpha$ -Ti: JCPDS 44-1294; TiC: JCPDS 32-1383;  $\alpha$ -Fe: JCPDS 6-696).

наблюдаются слабые рефлексы кубической структуры  $\alpha$ -Fe, (по-видимому, в результате износа измельчающих тел: шаров и барабана мельницы). После 5 ч механосинтеза на дифрактограммах порошков наряду с остающимися рефлексами фазы  $\alpha$ -Ti появляются линии, соответствующие метастабильной ГЦК-фазе карбогидридов Ti, аналогичной структуре TiC [15, 21, 26]. Таким образом, к 5 ч механосинтеза происходит полиморфное превращение ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК (по терминологии авторов [27] – концентрационный полиморфизм, поскольку последнее связано с повышением концентрации атомов внедрения). Соотношение интенсивностей линий ГПУ- и ГЦК-фаз позволяет сделать вывод, что в толуоле превращение ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК протекает быстрее, чем в *n*-гептане (рис. 1а и 1б). Заметное уширение дифракционных пиков может быть связано с совместным влиянием деформации решетки, появлением дефектов упаковки, а также уменьшением размеров кристаллитов. После 15 ч обработки в обеих средах (*n*-гептан, толуол) превращение ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК завершается полностью, порошок становится однофазным. Дифрактограммы образцов характеризуются линиями метастабильной ГЦК-фазы Ti(C,H) (рис. 1а и 1б). При этом дифракционные пики  $\alpha$ -Fe заметно интенсивнее в образцах порошка после механосинтеза в толуоле, чем в *n*-гептане. Следовательно, карбогидриды в системе Ti + толуол содержат больше углерода, чем в системе Ti + *n*-гептан. Это подтвержда-

ется оценками, сделанными ранее на образцах после 50 мин обработки [21]. Таким образом, выбор среды при механосинтезе титана в значительной степени определяет состав полученных карбогидридов.

С учетом результатов работ [24, 25] можно представить особенности крекинга молекул *n*-гептана и толуола при высокоэнергетическом измельчении следующим образом (рис. 2). Деструкция *n*-гептана начинается на малых временах механосинтеза преимущественно в середине углеводородной цепочки (рис. 2а), где наиболее слабые связи C–C. Продуктами разложения *n*-гептана являются алканы и алкены с меньшей молекулярной массой. При этом возрастает выход газообразных продуктов:  $H_2$ , низкомолекулярных алканов и алкенов. Далее при ароматизации алкенов содержание водорода в реакционной среде увеличивается. У молекул толуола в силу устойчивости ароматического кольца крекинг начинается с элиминирования метильных групп ( $CH_3$ ) (рис. 2б) и образования низкомолекулярных алканов и алкилбензолов. Последующее гидрирование ароматического кольца приводит к обеднению реакционной смеси водородом. Лишь на больших временах измельчения увеличивается доля циклических алканов, а, значит, и концентрация продуктов распада. Таким образом, при малых временах механосинтеза создаются условия, при которых в реакционной среде с толуолом относительное содержание водорода меньше, чем

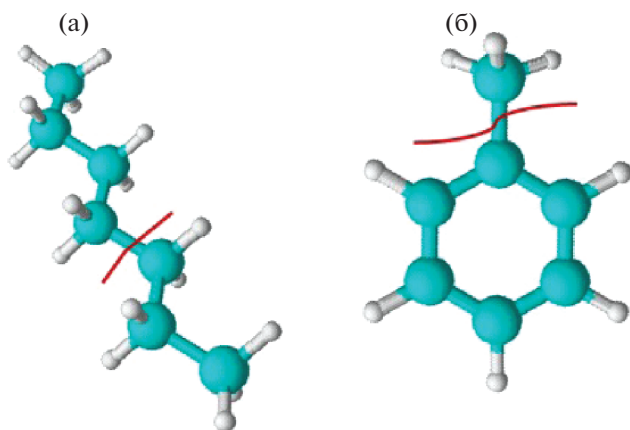


Рис. 2. Схематичное изображение начальной стадии крекинга молекул *n*-гептана (а) и толуола (б) при механосинтезе с титаном.

в среде гептана. Это оказывает заметное влияние на процесс адсорбции углерода и водорода частицами титана.

Рассмотрим особенности десорбции водорода из карбогидридов, синтезированных в разных средах. На рис. 3 представлены кривые ДСК и ТДС на разных стадиях механосинтеза в *n*-гепта-

не и толуоле. При термическом анализе выполнялись два нагрева: первый – со скоростью 10 К/мин и затем охлаждение, второй повторный нагрев с той же скоростью. Это позволило разделить обратимые и необратимые тепловые эффекты. При сравнении кривых ДСК и данных ТДС следует иметь в виду, что скорость нагрева в ТДС-экспериментах составляет 21 К/мин, и это в ~2 раза превышает показатели в экспериментах ДСК.

На термограммах образцов порошков, измельченных в течение 50 мин, наблюдается интенсивный обратимый эндотермический эффект выше температуры 700°C, связанный с распадом ГПУ карбогидридов титана и структурно-фазовым переходом  $Ti\ \alpha \rightarrow \beta$  (рис. 3а и 3б). С этим согласуются пики на спектрах термодесорбции водорода при ~800°C. Слабый необратимый эндотермический пик в диапазоне 370–480°C, который также появляется на кривых ДСК в обеих системах ( $Ti + n$ -гептан и  $Ti +$  толуол), соответствует структурно-фазовому переходу  $Ti\ \alpha \rightarrow \beta$ . Известно [27], что водород служит  $\beta$ -стабилизатором, и при легировании водородом температура фазового перехода может снижаться вплоть до комнатной. При втором нагреве после десорбции водорода термоэффектов в этом диапазоне температур не наблюдается. Небольшой необратимый экзотер-

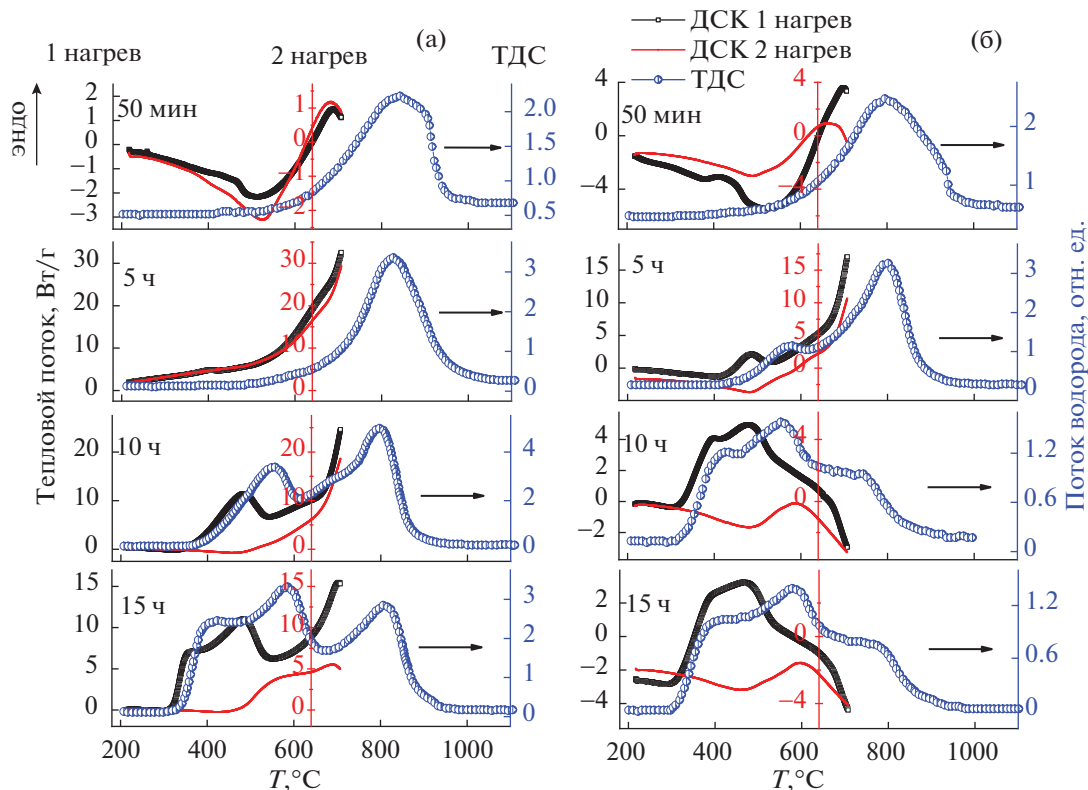


Рис. 3. Кривые ДСК (первый и второй нагревы) и ТДС для процесса термического разложения продуктов механосинтеза в системах  $Ti + n$ -гептан (а) и  $Ti +$  толуол (б).

мический процесс при  $\sim 500^\circ\text{C}$  наблюдается на ДСК-кривых в обеих системах ( $\text{Ti} + n$ -гептан и  $\text{Ti} + \text{толуол}$ ) и относится, по-видимому, к релаксации дефектов: росту зерен за счет минимизации энергии межзеренных границ, уменьшению решеточной деформации и плотности дислокаций порошка  $\text{Ti}$ . Тепловой эффект релаксации дефектов в этом диапазоне температур наблюдали авторы в [28] при исследовании механически легированных порошков  $\text{Ni}$  и  $\text{Al}$ .

После 5 ч механосинтеза обратимый эндоэффект выше температуры  $700^\circ\text{C}$  на термограммах ДСК и интенсивный пик на спектрах термодесорбции в диапазоне  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  соответствуют распаду ГПУ карбогидридов титана и структурно-фазовому переходу  $\text{Ti } \alpha \rightarrow \beta$ . Слабые необратимые эндотермические пики в диапазоне температур  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  на термограммах образцов, полученных в обеих системах, обусловлены разложением промежуточной фазы, которая представляет собой пересыщенный твердый раствор  $\text{C}$  и  $\text{H}$ , стабилизирующий дефектную ГПУ-структуру титана. В работе [29] для объяснения механизма формирования гидридов в сплавах титана используется модель мартенситного фазового превращения ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК. Реализацию этого механизма наблюдали авторы работы [15] при механосинтезе  $\text{Ti}$  в среде  $n$ -гептана. При этом промежуточная метастабильная фаза, аналогичная  $\text{TiC}$ , в результате нагревания до  $477^\circ\text{C}$  разлагалась, возвращаясь к исходному ГПУ- $\text{Ti}$ , что сопровождалось десорбцией водорода.

Наблюдаемые нами эндотермические пики при  $400^\circ\text{C}$  ( $\text{Ti} + n$ -гептан) и  $485^\circ\text{C}$  ( $\text{Ti} + \text{толуол}$ ) (рис. 3а и 3б соответственно) обусловлены разложением промежуточной ГЦК-фазы и образованием стабильной ГПУ-структуры. В соответствии с рентгеноструктурными данными в системе  $\text{Ti} + \text{толуол}$  содержание ГЦК-фазы больше, чем в системе  $\text{Ti} + n$ -гептан. Эндоэффекты на кривых ДСК коррелируют с выделением газовой фазы на спектрах ТДС (рис. 3а, 3б).

При нагревании 10-часовых образцов картина разложения карбогидридов усложняется. Многостадийность термического разложения карбогидридов титана, связанная с различным положением (октаэдрическое и тетраэдрическое) примесных атомов, отмечается в монографии [27]. На термограммах наших образцов после 10 ч механосинтеза температура распада ГЦК-карбогидридов сдвигается в сторону более низких температур ( $400\text{--}500^\circ\text{C}$ ). В порошке, полученном в  $n$ -гептане, необратимый эндоэффект при  $485^\circ\text{C}$  связан со структурно-фазовым превращением ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ и десорбцией водорода, а обратимый эндоэффект при  $\sim 800^\circ\text{C}$  – с распадом ГПУ-карбогидрида и структурно-фазовым переходом  $\text{Ti } \alpha \rightarrow \beta$  (рис. 3а). При нагревании порошка, полученного

в толуоле, наблюдается серия эндоэффектов, из которых наиболее интенсивные при  $\sim 400$  и  $\sim 500^\circ\text{C}$  имеют отношение к перераспределению водорода из тетраэдрических пор в октаэдрические и превращению ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ соответственно. При этом обратимый высокотемпературный при  $\sim 700^\circ\text{C}$  отсутствует (рис. 3б). Можно предположить, что при нагревании, сопровождающемся десорбцией водорода, образуются термически стабильные карбогидриды и карбиды титана. Известно [30], что присутствие углерода смещает переход  $\text{Ti } \alpha \rightarrow \beta$  в сторону более высоких температур.

Температура распада ГЦК-карбогидридов, полученных после 15 ч механосинтеза в  $n$ -гептане на ДСК-кривой (рис. 3а) сдвигается в область более низких температур: эндоэффекты при  $\sim 380$  и  $\sim 420^\circ\text{C}$  соответствуют перераспределению водорода из тетраэдрических пор в октаэдрические и разложению ГЦК-карбогидридов соответственно. Эндотермический пик выше  $700^\circ\text{C}$  связан с распадом ГЦК-карбогидридов и переходом  $\text{Ti } \alpha \rightarrow \beta$ . Все эндотермические процессы сопровождаются десорбцией водорода и отмечены пиками на кривой ТДС. Тепловые эффекты на ДСК и пики на ТДС кривых порошков, полученных после 10- и 15-часовой обработки в толуоле аналогичны (рис. 3б).

Следует отметить, что интерпретация спектров ТДС представляет существенные трудности, поскольку термическая десорбция атомов из объема и с поверхности твердых тел – довольно сложный процесс, затрагивающий существенные изменения электронного и структурного состояния системы. Отдельные пики могут быть связаны не только с эвакуацией водорода с различными энергиями связи (в тетра- и октаэдрических позициях), но и с изменением структуры поверхности в процессе нагрева.

На рис. 4 приведены количественные значения параметров термодесорбции водорода на разных стадиях механосинтеза. При малых временах механосинтеза (50 мин и 5 ч) порошки титана адсорбируют из реакционной среды приблизительно одинаковое количество водорода, независимо от используемого углеводорода. Однако при увеличении времени обработки различие в адсорбции водорода становится значительным: 10- и 15-часовые образцы порошков, полученных в  $n$ -гептане, содержат в  $\sim 2$  раза больше водорода, чем в толуоле.

Результаты проведенных исследований показывают, что на первой стадии механосинтеза в результате разложения ПАВ образуется фаза внедрения – ГПУ-карбогидрид титана. Далее, вследствие мартенситного превращения система становится двухфазной: ГПУ- и ГЦК-фазы карбогидрида титана. При этом, поскольку в реакци-

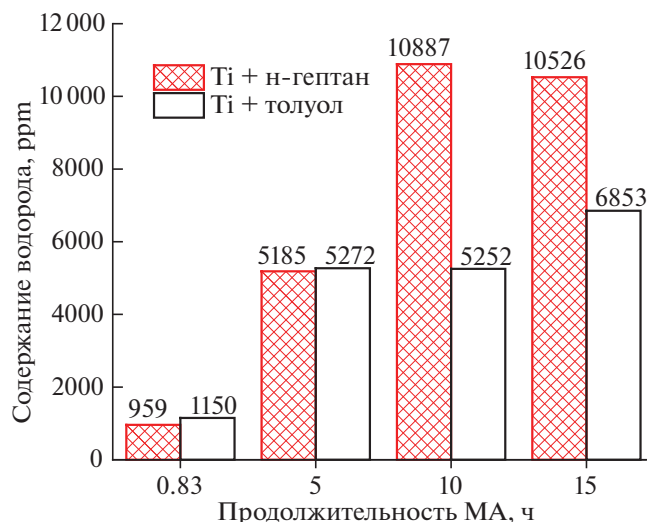


Рис. 4. ТДС порошков титана после механосинтеза в среде *n*-гептана и толуола.

онной среде с толуолом содержание углерода (более крупное по сравнению с водородом атома) больше, то деформация кристаллической структуры и структурно-фазовое превращение ГПУ → ГЦК проходит интенсивнее. По мере углубления процесса механосинтеза, сопровождающегося уменьшением размера кристаллитов и увеличением степени деформации, содержание водорода и углерода в карбогибридах увеличивается. К 15 ч механосинтеза полиморфное превращение заканчивается в обеих системах. Однако следует отметить, что структурно-химические превращения углеводородов идут циклически через гидрирование, дегидрирование, ароматизацию и т.д. индивидуально для каждого из химических соединений. Поэтому содержание углерода и водорода в реакционной среде, а значит, и содержание атомов внедрения в кристаллической решетке карбогидридов на последовательных временах механосинтеза обеих систем, отличаются.

При термостимулированной десорбции водорода наблюдаются различия в кинетике процесса, обусловленные разным фазовым составом композитов. Поскольку водород в гексагональной структуре занимает преимущественно октапоры, то десорбция его на ТДС-кривых отображается одним широким пиком. В кубической структуре и водород, и углерод находятся преимущественно в октапорах, а в тетрапорах содержание водорода не превышает 10% [27]. При высокой подвижности водорода, свойственной фазам внедрения, увеличение температуры приводит к перераспределению водородных атомов, переход их из тетрапор в октаэдрические позиции. На кривых термодесорбции (рис. 3) наблюдается широкий раздвоенный пик. По мере увеличения объема

кубической фазы температурный максимум термодесорбции смещается в область меньших температур, что позволяет сделать вывод о более высокой термической стабильности гексагонального карбогидрида по сравнению с кубическим. Кроме того, в карбогибридах, полученных при механосинтезе в среде гептана, содержание водорода больше, чем в карбогибридах, синтезированных в толуоле.

При нагревании до ~700°C 10-часового образца, полученного в толуоле, образуется карбид титана (на ДСК-кривой исчезает высокотемпературный эндотермический пик  $Ti \alpha \rightarrow \beta$ -перехода). При измельчении титана в *n*-гептане высокотемпературный эндотермический пик отмечается на ДСК-кривых образцов даже после 15 часов измельчения.

Таким образом, полученные результаты показывают, что состав реакционной среды механосинтеза при использовании разных углеводородов связан с особенностями их механокрекинга. Вследствие этого, содержание углерода в порошке зависит от кинетики и особенностей структурно-химических превращений углеводородов при механосинтезе. Использование толуола позволяет получить карбогидриды с большим содержанием углерода, а использование *n*-гептана увеличивает сорбцию водорода.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают свою благодарность Д.Г. Калюжному за получение данных ТДС измельченных порошков.

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sánchez H.M., Hadjipanayis G., Alcázar G.A.P. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 13. P. 3854. <https://doi.org/10.3390/molecules26133854>
2. Кузьмич Ю.В., Герасимова Л.Г., Шукина Е.С. // *Неорганич. матер.* 2020. Т. 56. № 2. С. 165. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020098>
3. Zhang J., Lee Y.J., Wang H. // *J. Mater. Sci. & Technology*. 2021. V. 69. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.08.024>
4. Калинин А.М., Кузьмич Ю.В., Залкинд О.А., Неведомский В.Н. // *Журн. общ. химии*. 2019. Т. 89. № 12. С. 1949. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19120205>
5. Fan X., Du P., Ma X. et al. // *Materials* 2021. V. 14. P. 2426. <https://doi.org/10.3390/ma14092426>

6. Ланшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 402. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030119>
7. Fang Z.Z., Paramore J.D., Sun P., K.S.R. et al. // Int. Mater. Rev. 2018. V. 63. № 7. P. 407. <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1366003>
8. Suryanarayana C. // Research. 2019. V. 2019. Article ID 4219812. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>
9. Florkiewicz W., Malina D., Tyliczszak B., Sobczak-Kupiec A // Sustainable Production: Novel Trends in Energy, Environment and Material Systems. Studies in Systems, Decision and Control / Ed. by G. Królczyk, M. Wzorek, A. Królet 2020. V. 198. P. 61–74. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-11274-5\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-11274-5_5)
10. Manna I., Chattopadhyay P.P., Nandi P. et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 3. P. 1520. <https://doi.org/10.1063/1.1530718>
11. Chatterjee P., Gupta S.P.S. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 182. P. 372. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00451-2](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00451-2)
12. Lu L., Lai M.O. // Materials & Design. 1995. V. 16. № 1. P. 33. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(95\)00005-J](https://doi.org/10.1016/0261-3069(95)00005-J)
13. Suryanarayana C. // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1 / [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
14. Arias A. // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1976. V. 15. № 2. P. 142.
15. Suzuki T.S., Nagumo M. // Scripta Metall. Mater. 1995. V. 32. № 8. P. 1215.
16. Frutos E., Sanguino P., Trindade B. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V. 95. 105433. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105433>
17. Ломаева С.Ф., Сюгаев А.В., Маратканова А.Н. и др. // Хим. физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 3. С. 431.
18. Kleiner S., Bertocco F., Khalid F.A. et al. // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 89. P. 362. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.09.014>
19. Musalat M., Schoenitz M., Dreizin E.L. // Adv. Powder Technol. 2019. V. 30. P. 1319. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.04.007>
20. Shinzato K., Nakagawa Y., Hamamoto S. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 53. P. 7237. <https://doi.org/10.1039/d0cc03023f>
21. Dorofeev G.A., Lad'yanov V.L., Lubnin A.N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 18. P. 9690. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.101>
22. Хидиров И. // Журн. неорганической химии, 2017. Т. 62. С. 498. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17040080>
23. Nouri A., Wen C. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2014. V. 39. № 2. P. 81. <https://doi.org/10.1080/10408436.2013.808985>
24. Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Dorofeev G.A. // Mater. Sci. Forum. 2019. V. 946. P. 351. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.351>
25. Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Dorofeev G.A. // Mater. Sci. Forum. 2020. V. 989. P. 532. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.532>
26. Bolokang A.S., Motaung D.E., Arendse C.J. et al. // Adv. Powder Technol. 2015. V. 26. P. 632. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.01.013>
27. Лаврененко В.А., Антонова М.М., Шемет В.Ж. Кинетика процессов в гидридных системах. Киев: Наук. думка, 1992. 188 с.
28. Lu L., Lai M.O., Zhang S. // J. Mat. Res. Bull. 1994. V. 29. № 8. P. 889. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5509-4\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5509-4_8)
29. Xiao H.Z. // Scripta Metall. Mater. 1992. V. 27. P. 571. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(92\)90342-C](https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90342-C)
30. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 217 с.