

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УДК 621.763: 669.715

ФОРМИРОВАНИЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_2AlC В ГИДРИДНОМ ЦИКЛЕ ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ КАРБОГИДРИДОВ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. С. К. Долуханян^{1*}, А. Г. Алексанян¹, О. П. Тер-Галстян¹, Г. Н. Мурадян¹,
Н. Л. Мнацаканян¹, К. В. Асатрян¹, А. С. Мнацаканян¹

¹Институт химической физики Национальной Академии наук Армении им. А.Б. Налбандяна, Ереван, Армения

*E-mail: seda@ichph.sci.am

Поступила в редакцию 16.12.2020;

после доработки 12.01.2021;

принята в печать 20.01.2021

Создание и разработка новых методов и технологий получения МАХ-фаз – пресепективных материалов на основе бескислородной керамики, востребованных в современном материаловедении в качестве конструкционных материалов, является актуальной задачей. Существующие методы их получения довольно сложны, энергоемки и многостадийны. Разработка жизнеспособных коммерческих предложений, обеспечивающих меньшую стоимость и создающих возможность изготовления МАХ-фаз в большем количестве, представляет научный и практический интерес. В настоящей работе представлены результаты исследований процессов формирования МАХ-фазы Ti_2AlC в гидридном цикле (ГЦ) при использовании в качестве исходных компонентов карбогидридов титана $TiC_{0.45}H_{1.07-1.17}$ (содержание H_2 – 1.97–2.17 вес.%) с ГПУ-структурой и $TiC_{0.5}H_{0.22-0.73}$ (содержание H_2 – 0.44–1.48 вес.%) с ГЦК-структурой. Изучалась реакция $TiC_{0.45-0.5}H_{0.22-1.17} + 0.5Al \rightarrow Ti_2AlC + H_2 \uparrow$. В задачу работы входило установление влияния температур и времени нагрева на фазовый состав и структуру МАХ-фазы Ti_2AlC . Для аттестации образцов использовался следующий набор методов анализа: химический, дифференциально-термический, рентгенофазовый. Микроструктуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM Prisma E. В результате исследований в ГЦ была синтезирована однофазная МАХ-фаза Ti_2AlC ($a = 3.0553 \text{ \AA}$, $c = 13.6459 \text{ \AA}$, $c/a = 4.466$; группа симметрии $R\bar{6}_3/mmc$). Формирование МАХ-фазы Ti_2AlC в ГЦ происходит по твердофазному механизму, в одну технологическую стадию при температуре нагрева до $1000^\circ C$ в течение 0.5–1 ч. Показаны преимущества метода гидридного цикла при синтезе МАХ-фазы Ti_2AlC относительно традиционных методов, которые позволяют упростить технологический процесс, снизить энергозатраты и повысить качество.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, тугоплавкие соединения, гидриды и карбогидриды титана, “гидридный цикл”, МАХ-фазы.

DOI: 10.31857/S0207401X22010046

ВВЕДЕНИЕ

Растущий интерес к МАХ-фазам связан с уникальным набором свойств, которые обусловлены природой их особого кристаллического строения. Это многослойные химические соединения с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл, A – элемент подгруппы “А” таблицы Менделеева, X – углерод или азот. Слоистая гексагональная элементарная ячейка МАХ-фаз относится к пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$, в которой шестиугольные (hexagonal) слои $M_{n+1}X_n$ расположены между слоями A (Si, Al, Ga и т.д.) [1–3]. Они (МАХ-фазы) были исследованы в Дрексельском университете (США) в лаборатории профессора М. Барсоума на протяжении более десяти лет, где и были синтезированы десятки слоистых карбидов, нитридов и карбонитридов. Эти карбиды и

нитриды сочетают в себе достоинства как керамических, так и металлических материалов, и в некоторых публикациях их называют “металлическая керамика”. Подобно металлам, МАХ-фазы обладают высокой прочностью, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до $1000^\circ C$ и выше, высокой электрической и тепловой проводимостью, превосходной жаростойкостью, а также легко подвергаются механической обработке. С другой стороны, как керамические материалы, они стойки к окислению, к усталостным нагрузкам, жаростойкие, сохраняют прочность при высоких температурах, имеют небольшой удельный вес (низкую плотность),

обладают высоким модулем упругости, характеризуются низким коэффициентом трения и низким тепловым коэффициентом расширения [1–4].

Потенциальные области применения МАХ-фаз: термоустойчивые огнеупоры, высокотемпературные нагревательные элементы, покрытия для электрических контактов, а также МАХ-фазы, устойчивые к радиационному (особенно нейтронному) облучению [4] и поэтому пригодные для ядерных применений. Кроме того, МАХ-фазы являются исходным материалом для получения МХenes-семейства двумерных карбидов, нитридов и карбонитридов переходных металлов. Удаление слоя А из МАХ-фаз приводит к образованию двумерных слоев, которые маркируются как МХenes. Известно, что двумерные (2D) материалы, такие как графен, обладают уникальными свойствами, что может потенциально привести к некоторым перспективным их применениям [5–7].

Известны около пятидесяти МАХ-фаз, соответствующих стехиометрической формуле M_2AX ($M_{n+1}AX_n$, т.е. $n = 1$). Их принято обозначать как 211. В кристаллической решетке M_2AX параметр c должен быть примерно в 4 раза больше параметра a . Композиты алюминий–МАХ-фаза обладают способностью улучшать пластичность и ударную вязкость. Среди них фаза Ti_2AlC является одной наиболее интересной с типичной структурой 211. Она обладает самой низкой плотностью среди всех соединений этого класса, отличной электропроводностью, небольшим коэффициентом трения [8], имеет высокую температуру плавления ($1625^\circ C$) и стабильна при высоких температурах [5].

Наиболее известными способами получения МАХ-фаз являются: индукционная, электродуговая или электронно-лучевая плавки; порошковая металлургия – горячее изостатическое прессование (ГИП), реактивное спекание, такое как горячее прессование, искровое плазменное спекание, спекание с импульсным разрядом; химическое осаждение из паровой фазы при различных температурах; самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и др.

Процесс синтеза МАХ-фаз Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 и других методом ГИП из смеси тонкодисперсных порошков (размер частиц – 2–10 мкм) титана, углерода, алюминия и карбида кремния хорошо отработан в Дрексельском университете (США) М. Барсоу с сотр. [1, 3, 4]. Горячее изостатическое прессование требует больших затрат энергии, времени и большого числа технологических операций, характерных для порошковой металлургии: прессование, вакуумное спекание или горячее прессование, отжиг пластификатора и др.

Фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 были получены методом искрового плазменного спекания с использованием порошков Ti , Al и графита [9]. Был также

использован метод СВС в сочетании с ГИП [10–14]. Авторами работы [14] было показано, что МАХ-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 возможно синтезировать, используя СВС с восстановительной стадией при горении системы $TiO_2-Mg-Al-C$ в среде аргона под давлением 3 МПа. Синтез проводили при нагревании порошков до температуры $1500^\circ C$ в течение 2 ч. В синтезированных таким образом МАХ-фазах кроме основных фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 содержались фазы $MgAl_2O_4$ и TiC .

Почти при всех перечисленных выше методах наряду с МАХ-фазами, например Ti_2AlC , всегда наблюдались второстепенные фазы, такие как TiC_x , $TiAl_x$ и Ti_3AlC_2 [1–15]. Существующие методы их получения довольно сложны, энергоемки и многостадийны и не являются практическими методами для массового промышленного производства изделий из МАХ-фаз. Недавние исследования и разработки выявили потенциал для практического применения МАХ-фаз. Задачи на ближайшее будущее состоят в том, чтобы продолжить изучение известных на сегодняшний день МАХ-фаз и добиться дальнейшего прогресса в облегчении их промышленного применения [16]. Таким образом, создание и разработка новых методов и технологий получения МАХ-фаз, материалов, востребованных в современном материаловедении в качестве конструкционных материалов для авиакосмической, оборонной, химической, пищевой промышленности, медицины (имплантанты) и других областей является актуальной задачей.

В этой связи наиболее актуальной проблемой в исследовании МАХ-фаз является разработка жизнеспособных коммерческих предложений, обеспечивающих меньшую стоимость, создающих возможность изготовления МАХ-фаз сложной геометрии в большом количестве.

В настоящее время исследования по МАХ-фазам финансируются агентствами, научными фондами и оборонной промышленностью в России, США, Китае, Европе, Австралии и др. В Лаборатории высокотемпературного синтеза и технологии неорганических соединений ИХФ НАН РА был разработан новый высокоэффективный метод получения сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов – метод гидридного цикла [17–23]. Сущность метода заключается в использовании в качестве исходных материалов гидридов переходных металлов. В процессе нагрева компактированной смеси двух и более гидридов и удалении водорода при температурах чуть выше температур диссоциации гидридов происходит формирование прочных, беспористых сплавов. В настоящей работе метод ГЦ использован для синтеза МАХ-фазы состава Ti_2AlC .

Таблица 1. Параметры процесса ГЦ и характеристики МАХ-фаз

Карбогидриды титана; кристаллическая структура; параметры в Å	Условия ГЦ	МАХ-фаза; кристаллическая структура; параметры в Å
Ti; ГПУ ($P6_3/mmc$); $a = 2.95, c = 4.686$	—	—
$TiC_{0.45}H_{1.07-1.17}$ (содержание H_2 – 1.97–2.15 вес.%); основная фаза – ГПУ ($P6_3/mmc$), $a = 3.0442, c = 5.0930$; + 1–5% ГЦК-фазы, $a = 4.3101$	$P_{пр} = 20000$ кГс $T_H = 1000^\circ C$ $t = 1$ ч	Ti_2AlC ; гексагональная ($P6_3/mmc$); $a = 3.0553, c = 13.6459, c/a = 4.466$
$TiC_{0.5}H_{0.22-0.73}$ (содержание H_2 – 0.4–1.48 вес.%); основная фаза – ГЦК, $a = 4.3165$; + до 5% ГПУ-фазы	$P_{пр} = 20000$ кГс $T_H = 1000^\circ C$ $t = 0.5-1$ ч	Ti_2AlC ; гексагональная ($P6_3/mmc$); $a = 3.0614, c = 13.663, c/a = 4.466$

Примечание: $P_{пр}$ – усилие прессования образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали титан марки ПТМ-1, алюминий чистотой 99.7% и ламповую сажу. Для проведения настоящих исследований предварительно методом СВС были синтезированы карбогидриды титана $TiC_{0.45}H_{1.07-1.17}$ с ГПУ-структурой (содержание H_2 – 1.97–2.17 вес.%) и $TiC_{0.5}H_{0.22-0.73}$ с ГЦК+ (5–10%) ГПУ-структурой (содержание H_2 – 0.4–1.48 вес.%); см. табл. 1 [24, 25]. Карбогидриды измельчались до фракции <7.5 мкм. Тщательно перемешанная смесь карбогидридов с порошком алюминия прессовалась в цанговых прессформах в цилиндрические таблетки диаметром 22 мм и высотой 20 мм на гидравлическом прессе (усилие прессования – до 20000–45000 кГс).

Исследования проводили в герметичной установке, состоящей из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума и температур в реакторе. Таблетки устанавливали в реактор, вакуумировали до 10^{-3} Торр и включали нагрев. Процесс ГЦ проводили при температурах 600–1000°C.

Для аттестации образцов использовали следующие анализы: химический, дифференциально-термический (ДТА, дериватограф Q-1500) и рентгенофазовый (РФА, дифрактометр ДРОН-0.5). Дифференциально-термический анализ проводили при нагреве образца до 1000°C со скоростью нагрева 20°C/мин. Дифракционные картины идентифицировали с помощью Международной картотеки ASTM. Параметры кристаллических решеток рассчитывались по известным формулам. Количественный фазовый анализ проводили путем расчета нормированной интенсивности самого

высокого дифракционного пика каждой фазы. Ошибки в количественном анализе были определены при повторении расчетов 3 раза для параллельных образцов. Микроструктуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM Prisma E. Плотность образцов измеряли гидростатическим методом, рентгеновскую плотность рассчитывали по параметрам кристаллической решетки.

В задачу входило экспериментальное исследование влияния химического и фазового состава шихты (соотношения карбогидрида титана и порошков алюминия в реакционной смеси), размеров зерен карбогидрида титана (микро- и наноразмеры), давления прессования при компактировании

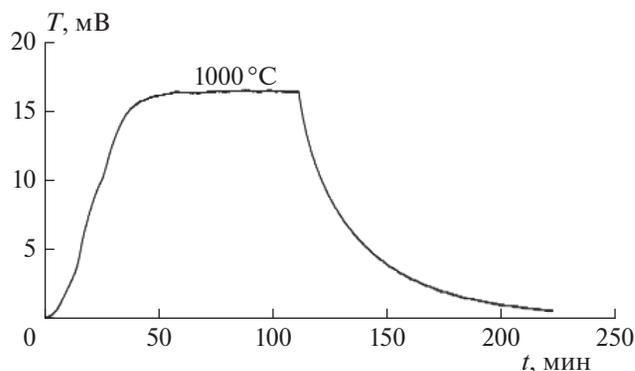


Рис. 1. Термограмма процесса ГЦ при нагреве реакционной смеси $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$ до 1000°C в течение 60 мин.

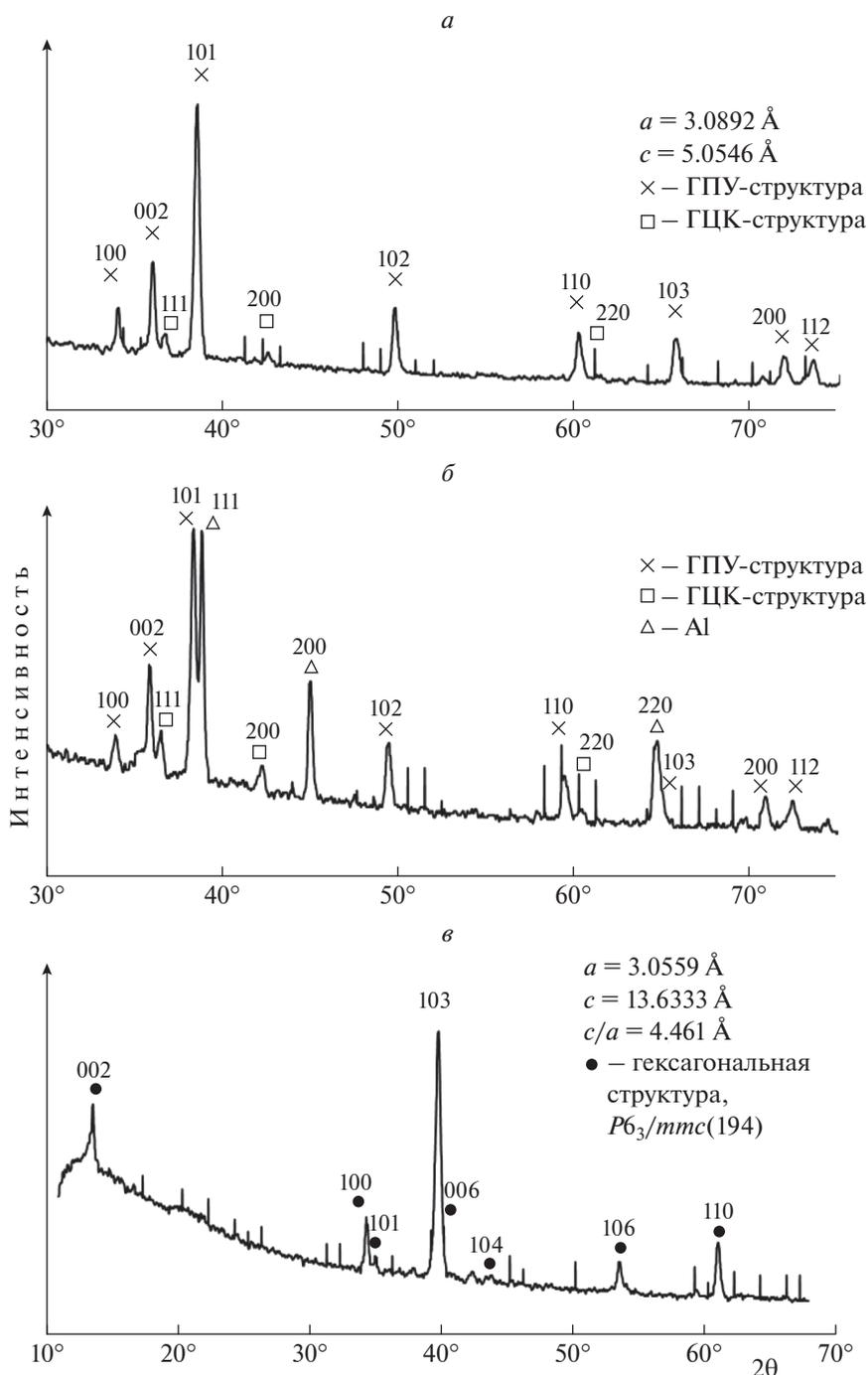


Рис. 2. Дифракционные картины: *а* – карбогидрида $TiC_{0.45}H_{1.17}$ (ГПУ + 5% ГЦК); *б* – реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$; *в* – МАХ-фазы состава Ti_2AlC , полученного в ГЦ при нагреве до $T_H = 1000^\circ C$ и выдержке в течение 60 мин.

шихты, а также режимов дегидрирования/спекания (температуры и скорости нагрева в ГЦ) на характеристики полученных фаз.

Надо отметить, что синтезированные порошки карбогидрида титана благодаря высокому содержанию водорода легко диспергируются до размеров частиц <10 мкм и ниже (до субмикронных размеров, включая нано размеры кристалли-

тов: 20–80 нм [26]). Кроме того, при приготовлении реакционной шихты тщательное перемешивание смеси в течение 30–60 мин приводит к дальнейшему интенсивному измельчению исходного карбогидрида титана.

Исследовалась реакция $TiC_{0.45-5}H_{0.22-1.17} + 0.5Al \rightarrow Ti_2AlC + H_2\uparrow$. На рис. 1 представлена термограмма процесса ГЦ при нагреве реакцион-

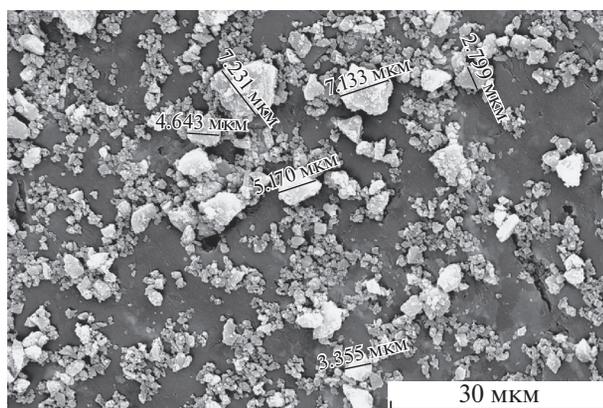


Рис. 3. Микроструктура карбогидрида $TiC_{0.45}H_{1.17}$.

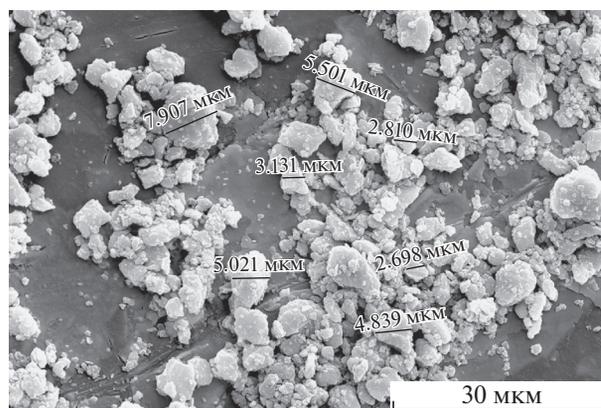


Рис. 4. Микроструктура МАХ-фазы $Ti_2AlC_{0.9}$.

ной смеси $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$ до $T_n = 1000^\circ C$ в течение времени $t = 60$ мин.

По данным РФА в результате проведения серии экспериментов в ГЦ была синтезирована однофазная МАХ-фаза состава Ti_2AlC с гексагональной элементарной ячейкой и параметрами $a = 3.055 \text{ \AA}$, $c = 13.6459 \text{ \AA}$, $c/a = 4.47$ со следами ГЦК-фазы TiC . На рис. 2 представлены дифракционные картины: *a* – исходного карбогидрида $TiC_{0.45}H_{1.17}$ (ГПУ + 5% ГЦК); *b* – реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$; *в* – МАХ-фазы состава Ti_2AlC , полученного в ГЦ при нагреве до $T_n = 1000^\circ C$ и $t = 60$ мин.

На рис. 3 представлена микроструктура карбогидрида $TiC_{0.45}H_{1.17}$, исследованная с помощью растровой электронной микроскопии. Как видно, размер зерен составляет < 7.2 мкм.

На рис. 4 представлена микроструктура МАХ-фазы состава $Ti_2AlC_{0.9}$. Максимальный размер зерен МАХ-фазы не превышает 7.9 мкм.

В другой серии экспериментов для синтеза МАХ-фазы был использован карбогидрид $TiC_{0.5}H_{0.22-0.73}$, содержащий в основном ГЦК-фазу с примесью 5% ГПУ (табл. 1). Первоначально предполагали, что использование карбогидрида с ГПУ структурой должно способствовать формированию МАХ-фазы состава Ti_2AlC в ГЦ. Дальнейшие исследования показали, что формирование МАХ-фазы состава Ti_2AlC происходит также при использовании ГЦК-карбогидрида $TiC_{0.5}H_{0.22-0.73}$, даже при небольшом содержании водорода.

На рис. 5 представлены дифракционные картины: *a* – карбогидрида $TiC_{0.5}H_{0.67}$ (ГЦК + 5% ГПУ); *b* – реакционной шихты $TiC_{0.5}H_{0.67} + 0.5Al$; МАХ-фазы состава Ti_2AlC , полученных в ГЦ при нагреве до $T_n = 1000^\circ C$ и выдержках в течение 60 (*в*) и 30 мин (*г*). Было показано, что для формирования МАХ-фазы Ti_2AlC в ГЦ достаточно нагревать исходную шихту при $1000^\circ C$ в течение 30 мин.

Для выявления термических эффектов, протекающих в ГЦ, и установления механизма формирования МАХ-фазы состава Ti_2AlC был проведен ДТА исходного карбогидрида состава $TiC_{0.45}H_{1.17}$ и реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$ в условиях, близких к ГЦ. На рис. 6 представлены ДТА-кривые: *a* – карбогидрида $TiC_{0.45}H_{1.17}$, *b* – реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$. При нагреве до $1000^\circ C$ карбогидрида титана на ДТА-кривой 2 (рис. 6*a*) наблюдаются три эндопика, обусловленные диссоциацией водорода из карбогидрида титана при 460, 580 и $800^\circ C$ соответственно. При нагреве реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$ (рис. 6*b*) на ДТА-кривой наблюдаются: один эндопик при $580^\circ C$, обусловленный выходом водорода из карбогидрида титана, один экзопик при $640^\circ C$ и второй эндопик при $790^\circ C$.

Данные РФА промежуточных и конечных продуктов, полученные в процессе ГЦ и ДТА при закалке при разных температурах, позволили установить маршрут формирования МАХ-фазы в ГЦ. При нагреве реакционной шихты $TiC_{0.45}H_{1.17} + 0.5Al$ начинается частичная диссоциация водорода из карбогидрида. Разрыв связи $TiC_{0.45}H_{1.17-x}-H_x$ приводит к активации карбогидрида и экзотермическому взаимодействию его с алюминием при $640^\circ C$. Появление экзопика вероятнее всего связано с взаимодействием алюминия с частично разложенным карбогидридом титана и, фактически, началом формирования МАХ-фазы Ti_2AlC . При этом образуется промежуточная фаза (алюмокарбогидрид), которая с повышением температуры теряет последнюю порцию водорода (второй эндопик при $790^\circ C$), что практически приводит к структурированию МАХ-фазы.

Таким образом, при внедрении алюминия в нестехиометрический карбогидрид титана происходит фазовый переход ГПУ-структуры карбогидрида с параметрами $a = 2.95 \text{ \AA}$; $c = 4.686 \text{ \AA}$; $c/a = 1.59$ в гексагональную МАХ-фазу Ti_2AlC с параметрами

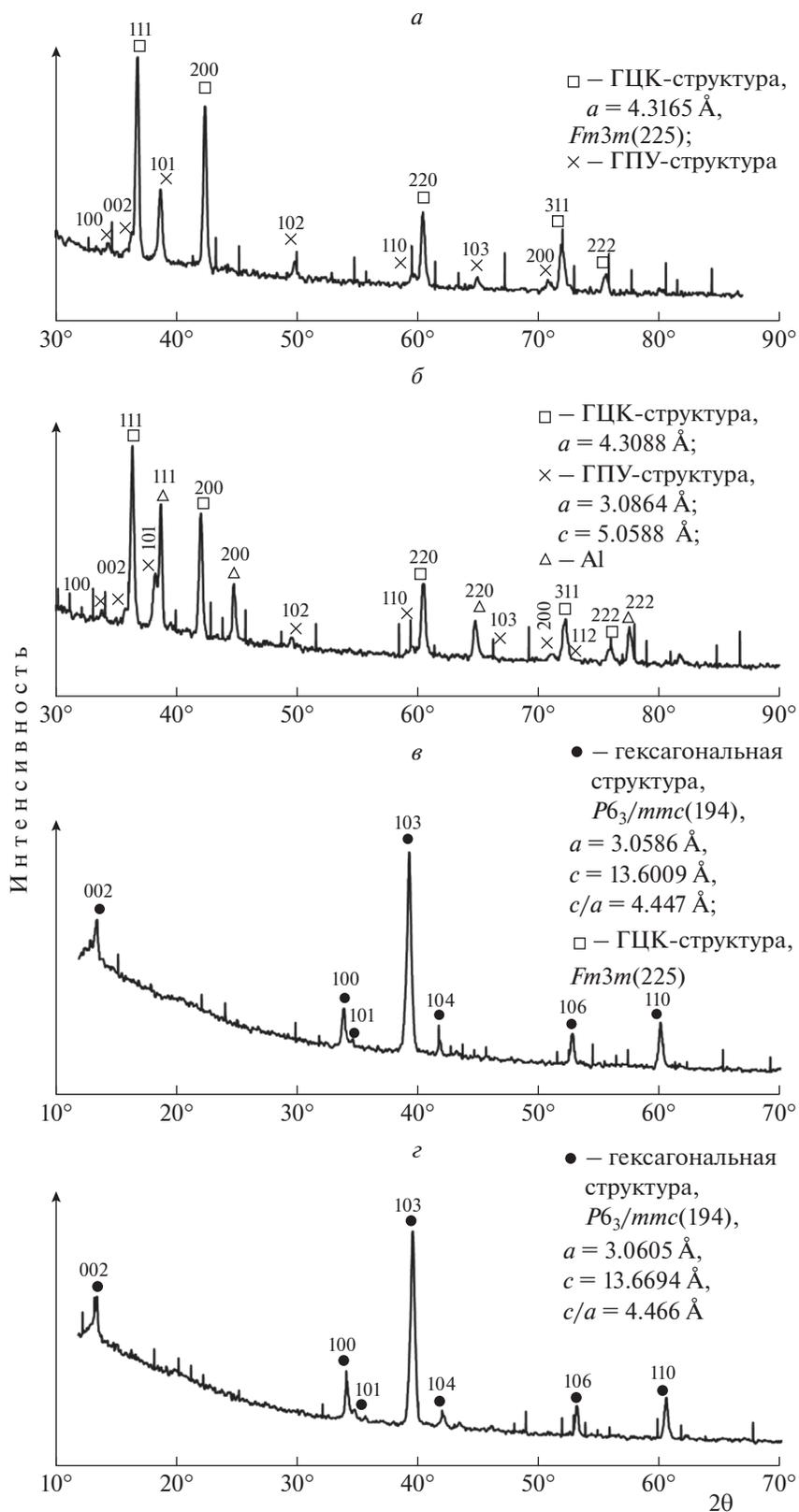


Рис. 5. Дифракционные картины: *а* – карбогидрида $TiC_{0.5}H_{0.67}$ (ГЦК + 5% ГПУ); *б* – реакционной шихты $TiC_{0.5}H_{0.67} + 0.5Al$; МАХ-фаз состава Ti_2AlC , полученных в ГЦ при нагреве до $T_H = 1000^\circ C$ и выдержках в течение 60 (*в*) и 30 мин (*г*).

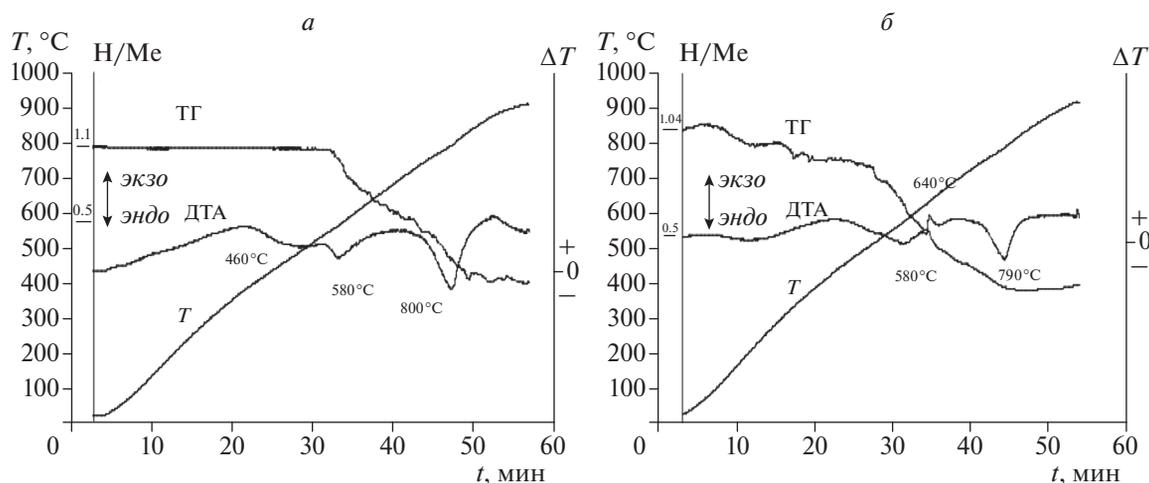


Рис. 6. Кривые ДТА: *a* – карбогибрида состава $\text{TiC}_{0.45}\text{H}_{1.17}$, *б* – реакционной шихты $\text{TiC}_{0.45}\text{H}_{1.17} + 0.5\text{Al}$.

элементарной ячейки $a = 3.0568 \text{ \AA}$, $c = 13.658 \text{ \AA}$, $c/a = 4.468$. В табл. 1 представлены условия проведения процесса ГЦ и характеристики МАХ-фаз, полученных в ГЦ.

Несколько иначе можно описать формирование МАХ-фазы Ti_2AlC при использовании карбогибрида $\text{TiC}_{0.5}\text{H}_{0.22-0.73}$ с ГЦК-структурой, содержащего 1–5% ГПУ-фазы. При нагреве, в зависимости от содержания водорода в ГЦК карбогибриде титана, диссоциация последнего происходит при $T = 780^\circ\text{C}$. Разрушаются связи $\text{TiC}_{0.5}\text{—H}$, и активированный таким образом нестехиометрический карбид титана экзотермически взаимодействует с алюминием аналогично ГПУ-карбогибриду состава $\text{TiC}_{0.45}\text{H}_{1.17}$. При этом происходит фазовый переход уже ГЦК-структуры ($a = 4.3165$) в гексагональную МАХ-фазу Ti_2AlC с параметрами гексагональной элементарной решетки $a = 3.0614 \text{ \AA}$, $c = 13.663 \text{ \AA}$, $c/a = 4.466$.

Плотность синтезированной МАХ-фазы состава Ti_2AlC , измеренная гидростатическим методом, равна $3.78\text{--}3.88 \text{ г/см}^3$; рентгеновская плотность, рассчитанная по параметрам гексагональной кристаллической решетки ($a = 3.0553\text{--}3.568 \text{ \AA}$, $c = 13.6459\text{--}3.658 \text{ \AA}$), равна 4.034 г/см^3 . Измеренная рентгеновская плотность МАХ-фазы Ti_2AlC и параметры гексагональной кристаллической решетки хорошо совпадают с известными литературными данными [16, 27].

Мишель Борсоум в работе [27] пишет “На данный момент лучшая и первая МАХ-фаза, которая будет принята для высокотемпературных приложений, вероятно, будет Ti_2AlC по двум причинам: во-первых, присутствие алюминия, обладающего превосходной стойкостью к окислению; во-вторых, Ti_2AlC , скорее всего, самый дешевый из МАХ-фаз”.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирована МАХ-фаза состава Ti_2AlC методом гидридного цикла при использовании в качестве исходных реагентов карбогидридов титана: $\text{TiC}_{0.45}\text{H}_{1.07-1.17}$ с ГПУ-структурой; $\text{TiC}_{0.5}\text{H}_{0.22-0.73}$ с ГЦК-структурой, и порошка алюминия.

2. Показано, что однофазная МАХ-фаза Ti_2AlC формируется при использовании карбогидридов с ГПУ- и ГЦК-структурами.

3. Установлено, что на формирование МАХ-фазы Ti_2AlC в ГЦ существенное влияние оказывают:

- природа химической связи $\text{TiC}_{0.45-0.5}\text{—H}$ и фазовые переходы;

- физические свойства карбогидридов – пластичность, высокая диспергируемость до микронных, субмикронных и наноразмеров в зерне порошка;

- химические свойства (содержание водорода, относительно низкие температуры диссоциации).

4. Показан одностадийный твердофазный механизм формирования МАХ-фазы Ti_2AlC в ГЦ.

5. Установлены оптимальные параметры процесса ГЦ, приводящие к формированию однофазной МАХ-фазы Ti_2AlC .

6. Показаны преимущества метода гидридного цикла при синтезе МАХ-фазы Ti_2AlC относительно традиционных методов: снижение температур и длительности процесса; понижение энергозатрат; одностадийность; высокопроизводительность и экологическая чистота; доступность высокоэффективного, неэнергоемкого технологического СВС-процесса получения карбогидридов титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. // Amer. Sci. 2000. V. 89. P. 336.
2. Naguib M., Mashtalir O., Carle J., Presser V., Jun Lu et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 2. P. 1322.
3. Barsoum M.W. // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. Issues 1–4. P. 201.
4. Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. // J. Metallurg. Mater. Trans. 2000. № 31. P. 1857.
5. Rao C.N., Subrahmanyam K.S., Matte H.S. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2010. V. 11. P. 054502.
6. Gogotsi Y. // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 8491; www.acsnano.org
7. Шабалин И.Л. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. № 4. С. 73; dx.doi.org/https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-73-81
8. Lu Chengjie, Sun Liangbo, Zhang Jie et al. // Ceram. Intern. 2017. V. 43. № 12. P. 8579.
9. Zhou W.B., Mei B.C., Zhu J.Q., Hong X.L. // J. Article Mater. Lett. 2005. V. 59. № 1. P. 131; https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.052
10. Bai Yuelel, He Xiaodong, Li Yibin, Chuncheng Zhu et al. // J. Mater. Res. 2009. V. 24. № 8. P. 2528; https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0327
11. Łopacín'ski Michał, Puszyński Jan, Lis Jerzy // J. Amer. Ceram. Soc. 2004. V. 84. № 12. P. 3051; https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01138.x
12. Bazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 1. P. 30.
13. Bagliuk G.A., Suprun O.V., Mamonova A.A. // Phys. Chem. Solid State. 2017. V. 18. № 4. P. 438; https://doi.org/10.15330/pcss.18.4.438-443
14. Martirosyan V.A., Sasuntsyan M.E. // Intern. J. Pharma Sci. Sci. Res. 2019. V. 5. Issue 1.
15. Вершинников В.И., Ковалёв Д.Ю. // Сб. матер. Международн. конф. “СВС-50”. 2017. С. 89; ISBN 978-5-91845-080-2
16. Sun M. // Intern. Mater. Rev. 2011. V. 56. № 3. P. 143; https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001
17. Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г., Мнацаканян Н.Л. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 1.
18. Dolukhanyan, S.K., Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. № 2. P. 85.
19. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Ter-Galstyan O.P. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 786.
20. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Ter-Galstyan O.P. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 14234.
21. Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2014. V. 23. № 2. P. 78.
22. Мурадян Г.Н., Долуханян С.К., Алексанян А.Г. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 38.
23. Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 1.
24. Долуханян С.К., Мартиросян Н.А., Мержанов А.Г., Налбандян А.Б. Способ получения карбогидрида титана: А.с. № 683191.СССР // Б. И. 1978. № 32. С. 13.
25. Мартиросян Н.А., Долуханян С.К., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. 1981. № 4. С. 24.
26. Shekhtman V.Sh., Dolukhanyan S.K., Abrosimova G.E. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 435.
27. Barsoum M. // Annu. Rev. Mater. Res. 2011; https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448