

Высокоэнергетический размол порошковых смесей $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ и $\text{Ti} + \text{BN}$ в различных средах

А. С. Петухов

Проведено исследование физико-химических и технологических особенностей процессов высокоэнергетического размола смесей $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ и $\text{Ti} + \text{BN}$ в различных средах. Высокоэнергетическим размол исходной смеси $\text{TiH}_x + \text{BN}$ (TiH_x — гидрид с тетрагональной кристаллической решеткой) в воздухе в течение 1 мин получена оптимальная по химическому составу, удельной поверхности и равномерности распределения частиц по размерам гомогенная порошковая смесь с удельной поверхностью $3,50 \text{ м}^2/\text{г}$, содержанием кислорода $1,82\%$ (мас.) и железа $0,23\%$ (мас.).

Современный уровень развития науки и техники обуславливает необходимость разработки тугоплавкой керамики с высокими механическими свойствами для изготовления режущих инструментов, в частности материалов на основе композиции TiN—TiB_2 [1, 2].

Цель работы — исследование физико-химических и технологических особенностей процессов измельчения и отработка оптимальных режимов высокоэнергетического размола смесей $\text{TiH}_2(\text{Ti}) + \text{BN}$ в различных средах для дальнейшего получения плотной тугоплавкой композиции TiN—TiB_2 .

Экспериментальные материалы и методики

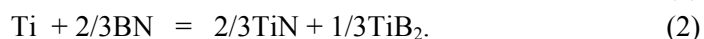
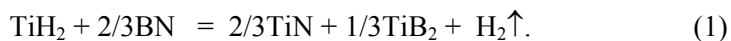
Свойства исходных порошков и размолотых смесей $\text{TiH}_2(\text{TiH}_x) + \text{BN}$ представлены в табл. 1. Порошок титана получен распылением (фракция $<100 \text{ мкм}$) и электрохимическим методом (фракция $<500 \text{ мкм}$).

Размол проводили в лабораторном активаторе АГО-2У с максимальной потребляемой мощностью $1,5 \text{ кВт}$. Затраты мощности на 1 кг смеси — $13,9 \text{ кВт/кг}$. Центробежный фактор (число g) — $37,4 \text{ м/с}^2$. Число g было рассчитано как значение максимального абсолютного ускорения размольных тел на основе теории сложного движения по формуле Кориолиса [3]. Соотношение шары : смесь — $10 : 1$. Размол смеси* (% (мас.)) $74,9\text{TiH}_2(\text{TiH}_x) + 25,1\text{BN}$ осуществляли в атмосфере азота (время размола — $1, 5$ и 20 мин), смеси $75,9\text{TiH}_2(\text{TiH}_x) + 24,1\text{BN}$ — на воздухе (1 мин).

Некоторое уменьшение массового соотношения $\text{TiH}_2(\text{TiH}_x) : \text{BN}$ в исходной смеси было проведено с целью понижения содержания остаточного BN в конечном композите.

При размол в азоте барабаны наполняли газом под давлением $P = 0,2 \text{ кПа}$ на протяжении $t = 10$ мин в перчаточном боксе. Смесь $75,1\text{Ti} + 24,9\text{BN}$ размалывали в спирте в течение 5 мин.

Массовые соотношения $\text{TiH}_2 : \text{BN}$ и $\text{Ti} : \text{BN}$ соответствуют стехиометрическим в реакциях:



* Здесь и далее составы порошковых смесей приведены в % (мас.).

Т а б л и ц а 1. Свойства исходных и размолотых порошков и смесей

Порошок	Результаты РФА *	$S_{уд.},$ м ² /г	$d_{ср}^{**},$ нм	O, % (мас.)	Fe, % (мас.)	$\Sigma,$ % (мас.)
Ti (фракция <100 мкм)	Ti	0,222	599	0,14	0,14	0,28
Ti (фракция <500 мкм)	Ti	0,193	689	0,12	0,11	0,23
TiH _x	TiH ₂ тетрагон.	0,233	8310	0,13	0,04	0,17
TiH ₂	TiH ₂ кубич.	0,225	7050	0,12	0,25	0,37
BN	BN + B ₂ O ₃ ср.	2,82	930	5,40	0,03	5,43
TiH _x + BN*** (исх. смесь)	—	0,882	2395	1,45	0,04	1,49
TiH _x + BN (1 мин, азот)	TiH ₂ + BN _{ср.} + + B ₂ O _{3 о.сл.}	3,63	580	1,55	0,48	2,03
TiH _x + BN (5 мин, азот)	TiH ₂ + BN _{сл.} + + TiB _{2 о.сл.} + + TiN _{о.сл.}	10,81	190	1,6	1,03	2,63
TiH _x + BN (20 мин, азот)	TiH ₂ + BN _{о.сл.} + + TiB _{2 о.сл.} + + TiN _{о.сл.}	15,00	140	3,6	2,25	5,85
TiH ₂ + BN*** (исх. смесь)	—	0,876	2109	1,45	0,20	1,65
TiH ₂ + BN (1 мин, азот)	TiH ₂ + BN _{сл.}	3,44	540	1,86	0,40	2,26
TiH ₂ + BN (5 мин, азот)	TiH ₂ + BN _{сл.} + + TiB _{2 о.о. сл.} + + TiN _{о.о.сл.}	10,54	173	2,11	0,67	2,78
TiH ₂ + BN (20 мин, азот)	TiH ₂ + BN _{сл.} + + TiO _{2 сл.} + + TiB _{2 о.о. сл.} + + TiN _{о.о. сл.}	12,34	150	4,57	1,37	5,94
TiH _x + BN (1 мин, воздух)	TiH ₂ + BN _{ср.} + + B ₂ O _{3 о.сл.}	3,50	531	1,82	0,23	2,05
TiH ₂ + BN (1 мин, воздух)	TiH ₂ + BN _{ср.} + + B ₂ O _{3 о.сл.}	3,37	551	1,67	0,35	2,02

*Ср., сл., о.сл., о.о. сл. — средняя, слабая, очень слабая, очень-очень слабая относительные интенсивности отражений дифрактограмм.

**Результаты расчетов из величин соответствующих площадей удельных поверхностей.

***По данным смесям приведены расчетные значения, исходя из соотношения 74,9TiH₂(TiH_x) + 25,1BN.

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Средний размер частиц порошков рассчитывали, исходя из предположения о сферической форме частиц по формуле

$$d_{ср} = 6/(S_{уд} \cdot \gamma), \quad (3)$$

где $d_{\text{ср}}$ — средний размер частиц, мкм; $S_{\text{уд}}$ и γ — удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и плотность ($\text{г}/\text{см}^3$) порошка.

Фракционный состав исследовали методом седиментационного анализа на приборе Zetasizer 1000HS. Дисперсионной средой для измерений выбран 0,1%-ный раствор гексаметафосфата натрия (ГМФН) (NaPO_3)₆ в дистиллированной воде. Степень полидисперсности порошка оценивали, рассчитав коэффициент вариации распределения по размерам:

$$\eta = \sigma/d_{\text{ср}}, \quad (4)$$

где η — коэффициент вариации; σ — математическая дисперсия, нм;

$$\sigma = (\sum (d_i - d_{\text{ср}})^2 m_i / \sum m_i)^{1/2}, \quad (5)$$

где d_i и m_i — средний размер (нм) и содержание (% (мас.)) i -й фракции порошка.

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3М в CuK_α -излучении, электронно-микроскопический — методом сканирующей электронной микроскопии в режиме вторичных электронов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Скорость уплотнения при реакционном спекании в значительной степени определяется химической активностью исходных порошков. В нашем случае порошок титана, являющийся продуктом разложения дигидрида, имеет повышенную активность по сравнению с обычным титаном. Хрупкий дигидрид размалывается с более высокой эффективностью по сравнению с титаном, что приводит к образованию равномерной микродисперсной смеси $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (табл. 2). К тому же, по данным работы [4], в процессе высокоэнергетического размола выделяется водород и, по всей вероятности, образуются активные зародыши металлического титана. Следовательно, использование смесей на основе TiH_2 в качестве исходных порошков для размола более предпочтительно по сравнению со смесями на основе Ti .

Рентгеновские исследования при комнатной температуре показали, что TiH_x имеет тетрагональную структуру (ГЦТ) (рис. 1, а), TiH_2 — кубическую (ГЦК) типа CaF_2 (рис. 1, в). Тетрагональная структура TiH_x свидетельствует о более высоком содержании водорода в нем [5]. Как видно на рис. 1, а, дифракционный максимум (200) расширен, (111) — острый, что характерно

Т а б л и ц а 2. Результаты высокоэнергетического размола смесей гидридов титана и титана с нитридом бора

Исходная порошковая смесь	Расчетная удельная поверхность $S_{\text{исх}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельная поверхность после размола ($\tau = 5$ мин) $S_{\text{разм}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Эффективность размола $S_{\text{разм}}/S_{\text{исх}}$
$\text{TiH}_x + \text{BN}$	0,882	10,81	12,27
$\text{TiH}_2 + \text{BN}$	0,876	10,54	12,03
$\text{Ti} (<100 \text{ мкм}) + \text{BN}$	0,895	1,11	1,24
$\text{Ti} (<500 \text{ мкм}) + \text{BN}$	0,873	1,76	2,01

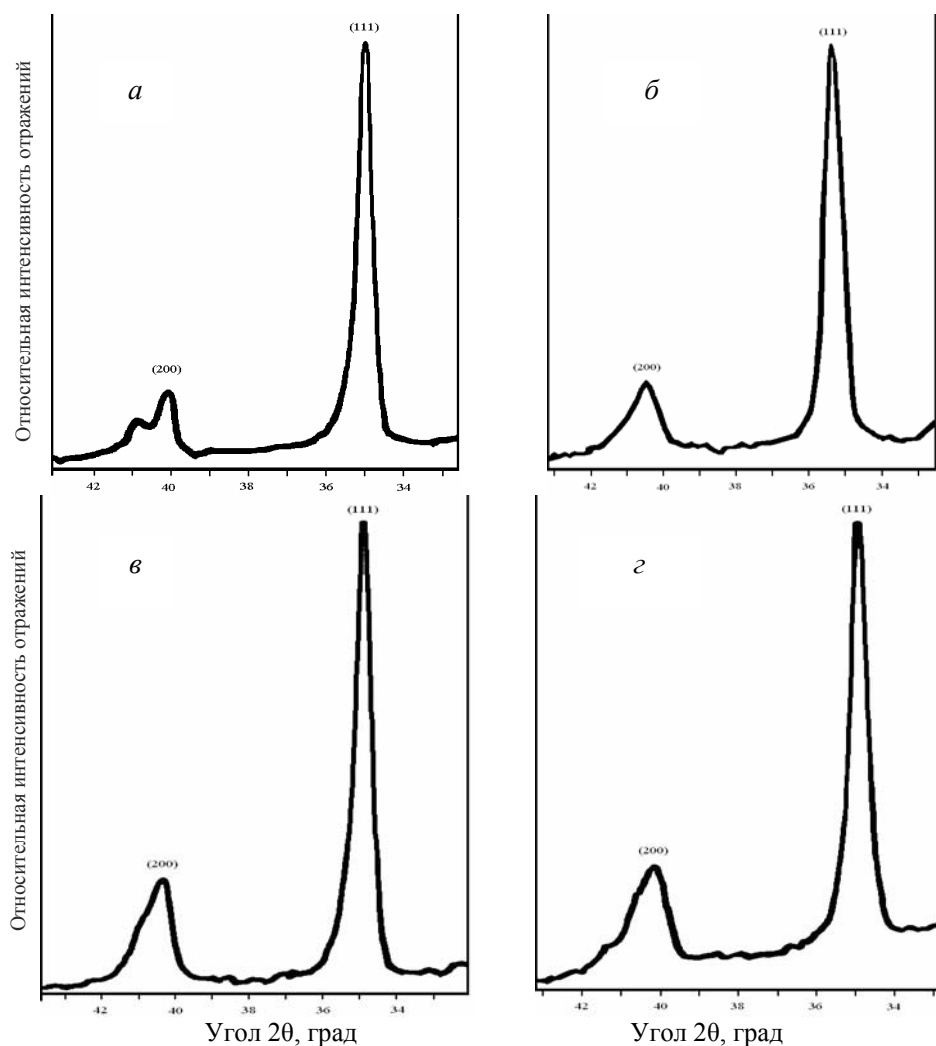


Рис. 1. Дифрактограммы исходных порошков дигидридов и размолотых смесей: *а* — исходный TiH_x ; *б* — $\text{TiH}_x + \text{BN}$ (1 мин, азот); *в* — исходный TiH_2 ; *г* — $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (1 мин, азот).

для ГЦТ структуры, а на рис. 1, *в* оба упомянутых максимума острые. Это указывает на тетрагональную искаженность структуры TiH_x в направлении *c*. При минимальных концентрациях водорода γ -фаза (TiH_2) обладает структурой флюорита с ГЦК решеткой и с увеличением содержания водорода ячейка становится более искаженной в направлении *c* [6]. На основании детального исследования механизма перехода ГЦК решетки в ГЦТ в работе [7] сделан вывод о том, что это превращение 2-го рода, поскольку оно сопровождается изменением коэффициента объемного расширения и при этом не обнаруживается двухфазной области. Выдвинута гипотеза о том, что перекрытие зон Бриллюэна благодаря небольшому изменению электронной плотности обуславливает ГЦК \rightarrow ГЦТ переход.

После размолва в течение 1 мин порошков обеих смесей основной фазой является гидрид титана с кубической кристаллической решеткой,

период которой $a = 0,444$ нм (после 1 мин) (рис. 1, б, з). После 20 мин размол порошков $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ на дифрактограмме наблюдаются слабые линии оксида титана TiO_2 . После 5 и 20 мин размол появляются очень-очень слабые линии отражения TiB_2 ($d = 0,203$ нм) и TiN ($d = 0,210$ нм), которые являются самыми сильными линиями отражения этих фаз. Межплоскостное расстояние TiN указывает на образование нестехиометрического состава этой фазы в области гомогенности. Формирование TiB_2 и TiN свидетельствует о начале взаимодействия исходных фаз при высокоэнергетическом размолу. С увеличением времени размол для смеси $\text{TiH}_x + \text{BN}$ наблюдается уменьшение интенсивности линий отражения BN в отличие от смеси $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (см. табл. 1). Если учесть факт некоторого повышения относительной интенсивности линий отражения фаз TiN и TiB_2 в размолотых смесях $\text{TiH}_x + \text{BN}$, то можно сделать вывод о более активном механохимическом взаимодействии при размолу исходного гидрида TiH_x .

При размолу в течение 1 мин смеси $\text{TiH}_x + \text{BN}$ происходит переход ГЦТ в ГЦК решетку в отличие от смеси $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (см. табл. 1, рис. 1). Известны различные условия перехода гидридной фазы ГЦТ в фазу ГЦК (табл. 3). Согласно данным работы [4], происходит переход тетрагональной фазы TiH_2 с отношением периодов решетки $c/a = 0,98$ в кубическую фазу $\text{TiH}_{1,9}$ и тетрагональную фазу TiH_2 с $c/a = 1,38$. Критическая температура, выше которой стабильна кубическая решетка и ниже которой стабильна тетрагональная, определена в работе [7] и составляет 310 ± 4 К. В данной работе проводили охлаждение $\text{TiH}_{1,98}$ до 79 К и выше различными способами (жидким азотом, сухим льдом с ацетоном, ледяной водой) в зависимости от достигаемой температуры и нагрев до 500 К.

Т а б л и ц а 3. Условия перехода тетрагональной фазы гидрида титана в кубическую

Условия перехода	Гидридные фазы и параметры кристаллической решетки	
	до обработки	после обработки
Нагрев 79→315 К [7]	$\text{TiH}_{1,98}$ (тетр.) $a = 0,4528$ нм $c = 0,4279$ нм $c/a = 0,945$	$\text{TiH}_{1,98}$ (куб.) $a = 0,4454$ нм
Высокоэнергетический размол при нормальных условиях с интенсивностью 1 кВт/кг в те- чение 30 мин в смеси с графитом [4]	TiH_2 (тетр.) $a = 0,447$ нм $c = 0,440$ нм $c/a = 0,98$	$\text{TiH}_{1,9}$ (куб.) $a = 0,445$ нм TiH_2 (тетр.) $a = 0,317$ нм $c = 0,438$ нм $c/a = 1,38$
Высокоэнергетический размол при нормальных условиях с интенсивностью 13,9 кВт/кг в течение 1 мин в смеси с BN (по данным авторов)	TiH_2 (тетр.) $a = 0,448$ нм $c = 0,439$ нм $c/a = 0,98$	TiH_2 (куб.) $a = 0,444$ нм

Из табл. 1 следует, что удельная поверхность более интенсивно изменяется при размоле от 1 до 5 мин. При увеличении времени размола до 20 мин интенсивность изменения существенно понижается, при этом смесь с TiH_x имеет более высокую удельную поверхность.

Анализ изменения химического состава порошков в процессе размола (см. табл. 1) позволяет сделать вывод, что содержание примесного железа растет с увеличением времени размола. При этом смесь с TiH_x (на основе более чистого иодидного титана) имеет повышенное содержание железа, что обусловлено более высокой активностью TiH_x . Пониженная степень окисления смесей с TiH_x , который, как уже указывалось, имеет более высокое содержание водорода [5], объясняется более интенсивным дегидрированием при размоле. Размол в воздухе является технологически более целесообразным, чем в азоте, для снижения себестоимости, поскольку порошки, размолотые без применения защитной среды, имеют практически те же свойства, что и размолотые в азоте, вследствие разложения дигидридов при размоле [4]. Увеличение времени размола более 1 мин нецелесообразно вследствие повышения содержания железа (см. табл. 1), примеси которого являются неблагоприятным фактором, резко снижающим прочностные свойства керамического композита в условиях высоких температур.

Таким образом, оптимальным режимом высокоэнергетического размола в данных условиях является размол в воздухе в течение 1 мин, в результате которого получается порошковая смесь $TiH_2(TiH_x) + BN$ с удельной поверхностью 3,37—3,50 м²/г, содержанием кислорода 1,67—1,82% (мас.) и железа 0,23—35% (мас.).

Результаты исследований фракционного состава методом седиментационного анализа представлены на рис 2, 3 и в табл. 4. Фракционный состав порошков описывается 1- и 2-модальными кривыми распределения частиц по размерам. Средний размер частиц BN и порошка $TiH_2 + BN$, размолотого в течение 1 мин, полученный расчетом из данных по удельной поверхности, значительно меньше полученного седиментационным анализом. Это является свидетельством того, что методом седиментации измеряются размеры агрегатов частиц. В случае размола смесей $TiH_2(TiH_x) + BN$ в течение 1 мин расчетные размеры частиц $d_{расч}$ и средние размеры частиц, полученные седиментационным анализом, имеют разные значения, что объясняется сложной формой поверхности частиц данных порошков. Повышенные значения размера частиц и полидисперсности порошка $TiH_2 + BN$, размолотого в течение 1 мин, обусловлены присутствием крупных фракций с размером частиц 5107 нм (19,3% (мас.)) и 3255 нм (11,1% (мас.)) (рис. 2, 3). С увеличением времени размола размеры частиц, полученные экспериментально, значительно превышают $d_{расч}$, что указывает на агрегированность порошка. Разброс размеров частиц свидетельствует о том, что порошок BN размалывается начиная уже с 1 мин процесса. Колебание среднего размера наиболее дисперсной фракции порошков (в пределах 22—143 нм) при увеличении времени размола может быть обусловлено стремлением данной системы частиц порошка к равновесию между скоростью измельчения и скоростью обратного слияния в результате сил взаимного притяжения. Наблюдается значительное диспергирование частиц порошков $TiH_2(TiH_x) + BN$ в процессе

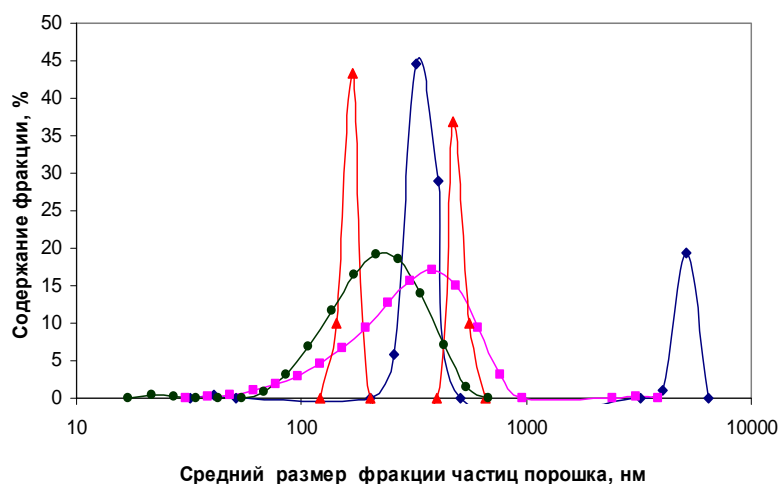


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для порошков BN (♦) и смесей $TiH_x + BN$, размолотых в азоте в течение 1 (■), 5 (▲) и 20 мин (х).

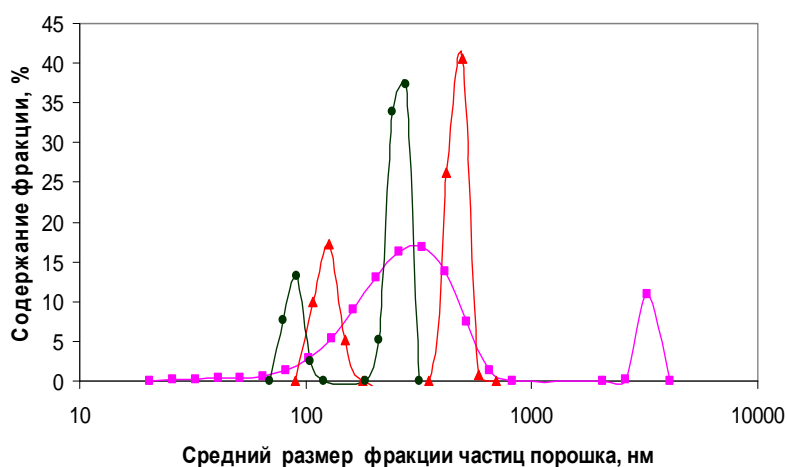


Рис. 3. Распределение частиц по размерам для смесей $TiH_2 + BN$, размолотых в азоте в течение 1 (■), 5 (▲) и 20 мин (х).

размола. Размол в воздухе в течение 1 мин не приводит к существенному изменению свойств (табл. 4) и кривых распределения частиц по размерам данных порошков по сравнению с подобным размолотом в азоте. Увеличение времени размола вызывает значительное уменьшение полидисперсности порошковых смесей.

Важно отметить влияние ГМФН на свойства соответствующих водных суспензий. Гексаметафосфат натрия играет роль диспергатора, адсорбируясь (вследствие полимерной структуры) на поверхности частиц порошка и уменьшая его поверхностное натяжение, в результате чего усиливается эффект Ребиндера [8]. В нашем случае образуется тонкая (~10 нм) непроницаемая защитная пленка на поверхности BN, состоящая, возможно, из водного раствора H_3BO_3 [9] и $Na_2B_4O_7$. Это обусловлено тем, что растворимость $Na_2B_4O_7$ в воде при 20 °C равна 5,0 г/100 г [10], в то время как растворимость ГМФН составляет 97,3 г/100 г (ГОСТ России 20291-80). Поэтому вероятность образования $Na_2B_4O_7$ довольно велика. Данная

Т а б л и ц а 4. Удельная поверхность и гранулометрический состав порошков (среда исследования — раствор ГМФН в дистиллированной воде)

Порошок	$S_{уд},$ $м^2/г$	$d_{расч},$ нм	$d_{ср},$ нм	Разброс*, нм	Поли- дисперс- ность
BN	2,82	930	1297	40,5—5107	1,46
TiH _x + BN	3,63	580	337	38—3056	0,62
(1 мин, азот)					
TiH _x + BN	10,81	190	317	143—559	0,52
(5 мин, азот)					
TiH _x + BN	15,0	140	234	22—541	0,43
(20 мин, азот)					
TiH ₂ + BN	3,44	540	612	26—3264	1,54
(1 мин, азот)					
TiH ₂ + BN	10,54	173	344	107—494	0,46
(5 мин, азот)					
TiH ₂ + BN	12,34	150	218	79—279	0,34
(20 мин, азот)					
TiH _x + BN	3,50	531	330	27—3160	0,65
(1 мин, воздух)					
TiH ₂ + BN	3,37	551	585	37—3230	1,50
(1 мин, воздух)					

*Разброс значений размеров частиц порошка.

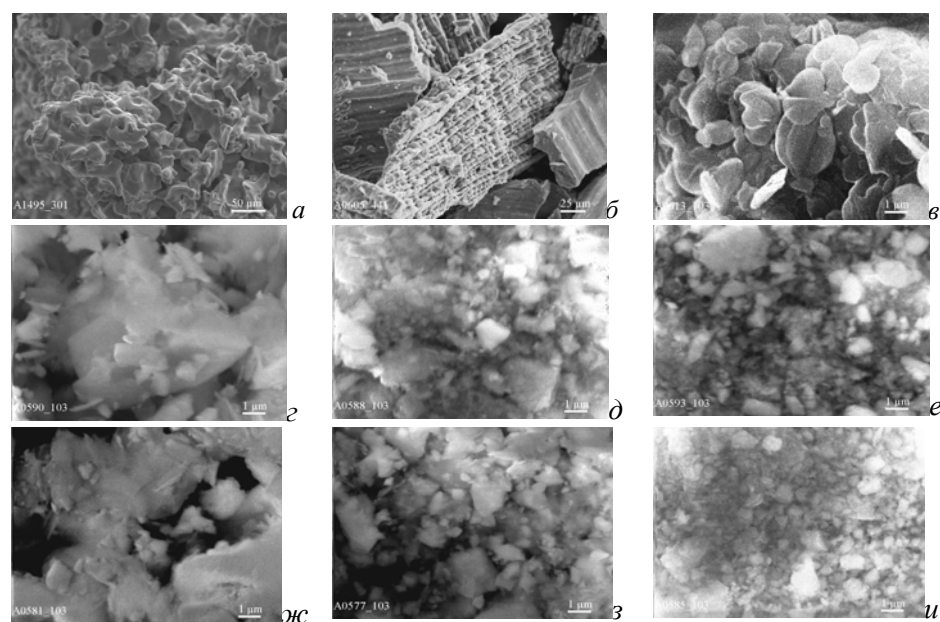


Рис. 4. Микроструктуры исходных порошков и размолотых в азоте: *а* — BN (исх.); *б* — TiH_x (исх.); *в* — TiH₂ (исх.); *г* — TiH_x + BN (1 мин); *д* — TiH_x + BN (5 мин); *е* — TiH_x + BN (20 мин); *ж* — TiH₂ + BN (1 мин); *з* — TiH₂ + BN (5 мин); *и* — TiH₂ + BN (20 мин).

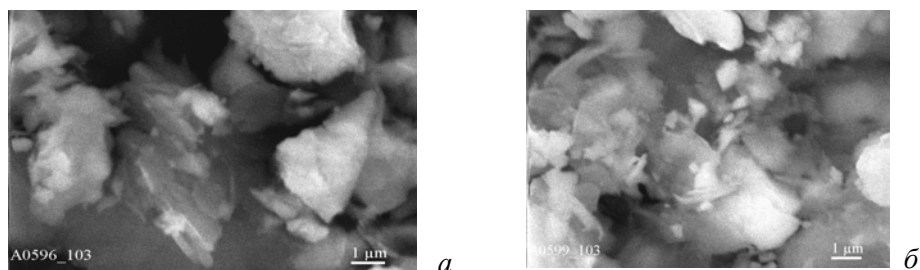


Рис. 5. Микроструктуры порошков $\text{TiH}_x + \text{BN}$ (а) и $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (б), размолотых в воздухе в течение 1 мин.

Т а б л и ц а 5. Морфология и размеры исходных и размолотых порошков $\text{TiH}_2(\text{TiH}_x) + \text{BN}$

Порошок	Морфология	Размеры
BN (исх.)	Тонкие частицы тарельчатой формы	Диаметр 2—4 мкм, толщина 100—200 нм
TiH_x (исх.)	Пластинчатые агрегаты с рифленой поверхностью	200—400 мкм, толщина 10—30 мкм
TiH_2 (исх.)	Крупные агрегаты с развитой поверхностью	До 500—1000 мкм
$\text{TiH}_x + \text{BN}$ (1 мин, азот)		3—4 мкм
$\text{TiH}_x + \text{BN}$ (5 мин, азот)		1—2 мкм
$\text{TiH}_x + \text{BN}$ (20 мин, азот)		1—1,5 мкм
$\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (1 мин, азот)	Агрегаты частиц $\text{TiH}_2(\text{TiH}_x)$ осколочной формы с наслоением на них BN	2—3 мкм
$\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (5 мин, азот)		1—2 мкм
$\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (20 мин, азот)		1—1,5 мкм
$\text{TiH}_x + \text{BN}$ (1 мин, воздух)		2—3 мкм
$\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (1 мин, воздух)		2—3 мкм

защитная пленка препятствует росту агрегатов подобно ингибирующему действию ГМФН на коррозию железа [8].

На рис. 4, 5 представлены микроструктуры исходных и размолотых порошков $\text{TiH}_2(\text{TiH}_x) + \text{BN}$. Результаты анализа морфологии и размеров данных порошков приведены в табл. 5. В процессе размола образуются конгломераты частиц $\text{TiH}_2(\text{TiH}_x)$ осколочной формы со средним размером 1—4 мкм с наслоением на них частиц BN. Наиболее интенсивный размол, то есть разрушение исходных крупных конгломератов, происходит в 1-ю минуту данного процесса. Значительное разрушение самих частиц смеси наблюдается в следующие 4 мин размола, что согласуется с данными табл. 1 и 4. Изменение среды (азот → воздух) не приводит к существенным изменениям в микроструктуре полученных порошков.

Выводы

Использование смесей на основе $\text{TiH}_2(\text{TiH}_x)$ в качестве исходных порошков для размола более предпочтительно по сравнению со смесями на основе Ti.

При размоле 1 мин в смеси $TiH_x + BN$ происходит переход ГЦТ решетки в ГЦК. При этом в смеси $TiH_2 + BN$ сохраняется исходная ГЦК решетка.

При применении в качестве исходного гидрида TiH_x при размоле механохимическое взаимодействие проявляется более активно.

Интенсивное изменение удельной поверхности происходит при размоле от 1 до 5 мин. При увеличении времени размола до 20 мин интенсивность существенно понижается.

Размол в воздухе является технологически более целесообразным, чем в азоте, для снижения себестоимости. Порошки, размолотые без применения защитной среды, имеют практически те же свойства, что и размолотые в азоте. Это обусловлено выделением водорода в результате разложения дигидридов при размоле.

Соотношения средних размеров частиц, полученных расчетом из удельной поверхности и седиментационным анализом, определяются степенью агрегированности и сложностью формы частиц порошка. Повышенные значения полидисперсности порошков BN и $TiH_2 + BN$, размолотого в течение 1 мин, обусловлены присутствием соответствующих крупных фракций.

Высокоэнергетическим размолотом исходной смеси $TiH_x + BN$ в воздухе в течение 1 мин получена оптимальная по химическому составу, удельной поверхности и равномерности распределения частиц по размерам гомогенная порошковая смесь с удельной поверхностью 3,50 м²/г, содержанием кислорода 1,82% (мас.) и железа 0,23% (мас.).

В процессе размола образуются агрегаты частиц $TiH_2(TiH_x)$ осколочной формы с наслоением на них частиц BN. Наиболее интенсивный размол, представляющий собой разрушение исходных крупных конгломератов, происходит в первую минуту данного процесса.

Изменение среды размола (азот → воздух) не приводит к значительным изменениям в микроструктуре полученных порошков.

1. Shobu K., Watanabe T. Hot pressing of $TiN-TiB_2$ system // J. Powder Metall. Soc. Jpn. — 1985. — **32**. — P. 215—218.
2. Shobu K., Watanabe T., Enomoto Y. et al. Frictional properties of sintered $TiN-TiB_2$ and $Ti(C, N)-TiB_2$ ceramics at high temperature // J. Amer. Ceram. Soc. — 1987. — **70**. — P. 103—104.
3. Краткий физико-технический справочник. Т. II / Под общ. ред. К. П. Яковлева. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1960. — С. 34—37.
4. Kurmaev E. Z., Morozova O., Khomenko T. I. et al. Local bonding structure in mechanically activated TiH_2 and $TiH_2 +$ graphite mixture // J. of Alloys and Comp. — 2005. — **395**. — P. 240—246.
5. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. — М.: Атомиздат, 1973. — С. 283—290.
6. Sidni S. S. et al. Neutron diffraction studies of hafnium-hydrogen and titanium-hydrogen system // Acta Crystallogr. — 1956. — **9**. — P. 607.
7. Yakel H. L. Thermocrystallography of higher hydrides of titanium and zirconium // Ibid. — 1958. — **11**. — P. 46.
8. Бабурина М. С. Свойства и применение гексаметафосфата натрия. — М.: НИИгипрохим-наука, 2000.
9. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы. — К.: Изд-во АН УССР, 1960. — С. 142.
10. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. — К.: Изд-во АН УССР, 1962. — 659 с.