

## **Влияние состава и пористости спеченных титановых наноламинатов-композитов на механические свойства при комнатной температуре**

В. Ф. Горбань, А. Н. Демидик, И. И. Иванова, М. В. Карпец,  
Н. А. Крылова, Э. П. Печковский, А. П. Полушко,  
С. А. Фирстов

*Методом автоматического индентирования ( $P \leq 3 \text{ Н}$ ) изучено влияние совокупного наличия пористости и частиц второй фазы в различных соотношениях на механические свойства новых керамических материалов — пористых двухфазных титановых наноламинатов-композитов  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—TiC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—TiC}$ ,  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3\text{—TiN}$  при комнатной температуре ( $\theta = 3\text{—}35\%$ , содержание  $\text{TiC}$  ( $\text{TiN}$ ) —  $5\text{—}70\%$  (об.)). Материалы изготовлены методом реакционного спекания. В пористых наноламинатах-композитах при содержании карбида титана  $\text{TiC}$  ( $\text{TiN}$ )  $< 20\%$  (об.) увеличение пористости  $\theta$  приводит к снижению прочности и повышению пластичности. Заметное повышение прочности пористых композитов отмечается при содержании  $\text{TiC}$  ( $\text{TiN}$ )  $> 25\text{—}30\%$  (об.). По увеличению прочностных характеристик и сопротивлению деформированию они располагаются в следующей последовательности:  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—TiC}$ ,  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3\text{—TiN}$ ,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—TiC}$ .*

### **Введение**

Поликристаллические наноламинаты представляют собой новый тип машинообрабатываемой керамики [1—7]. В тройных соединениях, отвечающих формуле  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ , сочетаются лучшие свойства металлов и керамики. Как металлы, они электро- и теплопроводны, легко обрабатываются резанием при комнатной температуре, противостоят распространению трещин, не чувствительны к термическому удару, пластичны при высоких температурах. Как керамика, они имеют низкую плотность, обладают высокими значениями характеристик упругости, стойки к ползучести, имеют высокую жаростойкость и жаропрочность.

Выполненный в работе [8] анализ строения слоистых гексагональных кристаллических решеток тройных титановых соединений  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  и  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  выявил четыре особенности, которые способны оказывать влияние на механические свойства наноламинатов.

1. Повышенные значения отношения осей  $c/a$ : для  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  оно составляет 5,76, для  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  — 6,04, для  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  — 7,82. Это приводит к тому, что в этих материалах дислокации способны перемещаться только в базисных плоскостях даже при высоких температурах; материалы имеют сильно выраженную анизотропию механических характеристик и их повышенную чувствительность к скорости нагружения.

2. Присутствие дополнительных слоев атомов элемента А приводит к увеличению расстояний между атомами (по сравнению с теми, которые имеют “чистые” элементы или их двойные соединения) как внутри слоя, так и между соседними слоями атомов титана. В результате снижается

© В. Ф. Горбань, А. Н. Демидик, И. И. Иванова, М. В. Карпец,  
Н. А. Крылова, Э. П. Печковский, А. П. Полушко, С. А. Фирстов, 2008

энергия связи между слоями разнородных атомов по сравнению с таковой между слоями атомов титана.

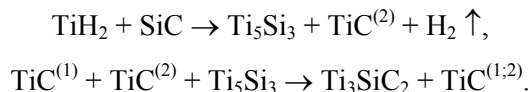
3. Наличие “металлической” компоненты сил связи между атомами обуславливает возможность образования и перемещения дислокаций в наноламнатах даже при комнатной температуре, то есть контролирует их характеристики пластичности. В наибольшей мере она проявляется в  $Ti_3AlC_2$ . Наноламнаты могут также иметь ионный и ковалентный типы сил связи между атомами.

4. Состав соединения. Анализ диаграмм состояния соответствующих двойных и тройных систем [9—11] показал, что состав соединения определяет температуру начала его распада, происходящего по перитектической реакции, которая контролируется температурой плавления элемента А. Например, для  $Ti_3SiC_2$  распад начинается при  $T_{распада} = 2300$  °С. Для материалов  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$  температуры распада неизвестны, однако, судя по значительной разнице в температуре плавления алюминия (660 °С) и кремния (1400 °С), они должны быть существенно ниже, чем у  $Ti_3SiC_2$ . В связи с этим одинаковая абсолютная температура испытания для трех материалов будет более высокой по отношению к температуре распада для соединений, содержащих алюминий.

На проявление этих особенностей наноламинатов при механическом нагружении особое влияние оказывают два фактора: наличие пористости и присутствие частиц второй фазы. При этом наличие пористости способствует снижению прочности, но повышению пластичности, в то время как присутствие частиц второй фазы — увеличению прочности и снижению пластичности. Регулируя соотношение этих компонентов пористого двухфазного композита, можно получать различные сочетания его механических характеристик как при низких, так и при высоких температурах [3, 6, 7].

Принципиальная возможность реализации этого направления в решении проблемы создания композитов на основе наноламинатов с такими характеристиками обусловлена следующим. Как вытекает из диаграммы состояния тройной системы  $Ti-Si-C$  [9] и многочисленных известных экспериментальных данных, получение тройных карбидов титана  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC_2$  обязательно сопровождается образованием промежуточной фазы — двойного карбида титана  $TiC$ , а формирование тройного нитрида титана  $Ti_4AlN_3$  — соответственно двойного нитрида титана  $TiN$ .

Так, в работе [12] показано, что реакционное спекание порошковой шихты состава  $TiH_2 + TiC^{(1)} + SiC$  при 1300 °С и давлении 50 МПа может проходить таким образом:



Следовательно, получение наноламната  $Ti_3SiC_2$  включает стадию образования карбида титана  $TiC^{(2)}$ . Его содержание в конечном материале можно контролировать, изменяя количество ингредиентов исходной шихты и регулируя полноту прохождения реакций с помощью режима спекания. В результате представляется возможным изготовление двухфазных наноламинатов-композитов  $Ti_3SiC_2-TiC$  с регулируемым содержанием карбида титана, как исходного шихтового  $TiC^{(1)}$ , так и

образовавшегося в результате химической реакции  $\text{TiC}^{(2)}$  (“естественного”).

Аналогичная ситуация имеет место и при реакционном спекании двух других наноламинатов-композитов —  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—TiC}$  и  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3\text{—TiN}$ .

Принципиальная возможность повышения прочности без существенного снижения пластичности наноламинатов-композитов  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—TiC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—TiC}$ ,  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3\text{—TiN}$  обусловлена, с одной стороны, наличием в них более прочных частиц карбида  $\text{TiC}$  или нитрида  $\text{TiN}$ , а с другой — проявлением микропластичности фазы-основы при нагружении даже при комнатной температуре [1, 2]. Кроме того, более прочные фазы  $\text{TiC}$  и  $\text{TiN}$  способны остановить или изменить направление движения распространяющихся микротрещин, которые образуются при нагружении.

В работе поставлена задача: изучить влияние совокупного наличия пористости и частиц второй фазы в различных соотношениях на прочностные и пластические характеристики указанных трех наноламинатов-композитов при комнатной температуре.

### Методика эксперимента

Пористые двухфазные титановые наноламинаты-композиты  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—TiC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—TiC}$  и  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3\text{—TiN}$  изготавливали методом реакционного спекания порошковых смесей соответственно  $\text{TiH}_2 + \text{TiC} + \text{SiC}$ ;  $\text{TiH}_2 + \text{TiC} + \text{Al}$ ;  $\text{TiH}_2 + \text{TiN} + \text{AlN}$  в вакууме  $10^{-2}$  Па в интервале температур  $1250\text{—}1400$  °С в течение  $1\text{—}4$  ч. Превышение содержания элемента А (Si или Al) в шихте соответствующих соединений в  $0,9\text{—}1,4$  раза по отношению к стехиометрическому составу обеспечило получение пористых материалов с контролируемой пористостью (в пределах  $3\text{—}35\%$ ) и количеством карбида титана  $\text{TiC}$  (или нитрида титана  $\text{TiN}$ ) (в пределах  $5\text{—}80\%$ ).

Таким образом, изменяя состав шихты и режим спекания, можно получать материал с наперед заданным соотношением пористости и количества второй фазы в конкретном наноламинате-композите. Фазовый состав материалов контролировали методом рентгеновского фазового анализа, который проводили прямым расчетом интенсивности рефлексов фаз с установлением соотношения интенсивности анализируемых линий. При компьютерном анализе дифрактограмм использовали программу Powder Cell, которая обеспечивает применение метода Ритвильда. На рис. 1 представлены типичные дифрактограммы изученных пористых наноламинатов-композитов.

Диаметр и высота получаемых цилиндрических заготовок составляли 10 мм. Размер зерна композитов находился в пределах  $2\text{—}15$  мкм.

Механические свойства наноламинатов-композитов определяли в процессе автоматического индентирования на установке “Микрон-гамма” [13]: трехгранная алмазная пирамида Берковича; комнатная температура; максимальная нагрузка  $F$  не превышала 3 Н; осуществлялась автоматическая запись диаграммы индентирования. Точность определения глубины внедрения  $h$  индентора составляла  $\pm 2,5$  нм. Микротвердость  $H_{IT}$  рассчитывали в соответствии с Международным Стандартом [14] как отношение максимальной силы нагружения  $F_{\max}$  (г) к площади проекции отпечатка на глубине  $h_c$  (мкм):  $H_{IT} = 0,418 F_{\max}/h_c^2$  (ГПа).

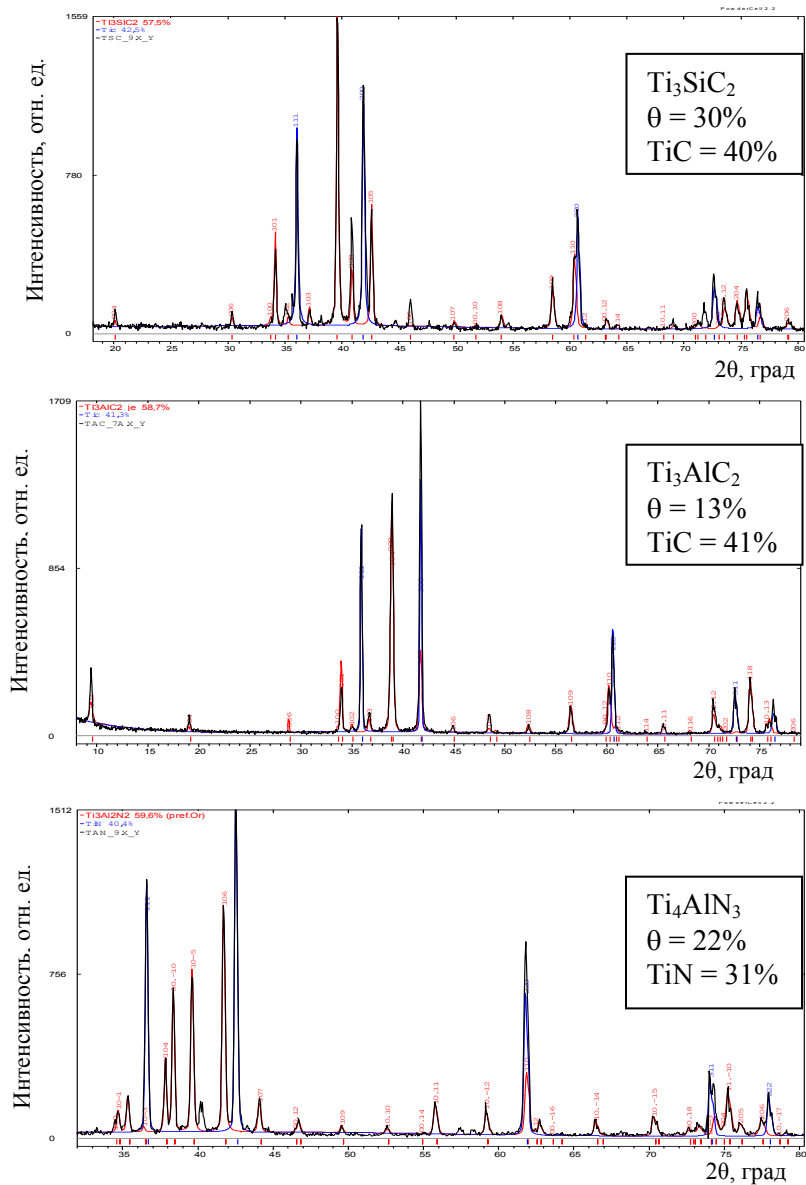


Рис. 1. Типичные дифрактограммы пористых наноламинатов-композиов:  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ — $\text{TiC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ — $\text{TiC}$ ,  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ — $\text{TiN}$ .

### Результаты и их обсуждение

Для установления закономерностей и особенностей механического поведения пористых наноламинатов-композиов  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ — $\text{TiC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ — $\text{TiC}$  и  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ — $\text{TiN}$  при комнатной температуре использовали разработанную авторами методологию обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов [15—18]. В ее основе — аналитически полученное, физически обоснованное и экспериментально подтвержденное фундаментальное уравнение индентирования [15, 16]

$$H_{\text{IT}}/E^* = K \cdot (h_s/h_c), \quad (1)$$

где  $K = 0,687 \cdot \text{ctg } \alpha$  — коэффициент формы индентора;  $H_{\text{IT}}$  — твердость по Мейеру;  $E^*$  — так называемый “эффективный” или “контактный” модуль

упругости системы материал—индентор;  $h_c$  — контактная глубина внедрения индентора в материале (в этой области отпечатка материал претерпевает упруго-пластическую деформацию);  $h_s$  — внеконтактная глубина внедрения индентора — углубление (*sink-in*) в материале вокруг индентора (в этой области отпечатка материал претерпевает только упругую деформацию).

Отношение  $H_{IT}/E^*$  названо нормированной твердостью (твердость, нормированная на “контактный” модуль упругости  $E^*$ ). Эта величина может быть пересчитана в используемую в материаловедении величину  $H_{IT}/E$  — твердость, нормированную на нормальный модуль упругости. Величина  $H_{IT}/E^*$  является одной из главных характеристик сопротивления материала механическому нагружению.

Отношение  $h_s/h_c$  названо коэффициентом внеконтактной упругой деформации материала при индентировании и обозначено как  $K_s = h_s/h_c$ . Физический смысл этой величины состоит в том, что она характеризует только упругую деформацию материала, то есть без сочетания с пластической деформацией (как это имеет место в контактной области отпечатка). Коэффициент  $K_s$  является определяющей величиной в методе автоматического индентирования и используется для вычисления всех характеристик деформации и напряжения материала. В частности, коэффициент  $K_s$  применяется для определения таких характеристик механических свойств материала, как относительная упругая деформация  $\varepsilon_{es} = K_s \cdot \varepsilon_c = K_s \cdot \ln \sin \alpha$  ( $\alpha$  — угол заточки индентора;  $\varepsilon_c$  — деформация материала в области его контакта с индентором) и соответствующее ей напряжение  $\sigma_{es} = E^* \cdot \varepsilon_{es} = E^* \cdot K_s \cdot \varepsilon_c$  [17, 18].

Кроме того, величина  $K_s$  используется для установления предельно возможных значений механических характеристик [15—18]:

- 1)  $K_s^{\text{пред}} = (h_s/h_c)^{\text{пред}} = 0,5625$  — абсолютная константа индентирования (не зависит ни от материала, ни от условий индентирования);
- 2)  $(H_{IT}/E^*)^{\text{пред}} = 0,386 \cdot \text{ctg } \alpha$ ;
- 3)  $H_{IT}^{\text{пред}} = 0,386 \cdot \text{ctg } \alpha \cdot E^*$ ;
- 4)  $\varepsilon_{es}^{\text{пред}} = 0,5625 \cdot \varepsilon_c = 0,5625 \cdot \ln \sin \alpha$ ;
- 5)  $\sigma_{es}^{\text{пред}} = E^* \cdot \varepsilon_{es}^{\text{пред}} = 0,5625 \cdot E^* \cdot \ln \sin \alpha$ .

В таблице и на рис. 2, 3 представлены зависимости основных характеристик механических свойств изученных наноламинатов-композитов от пористости при различном объемном содержании частиц второй фазы TiC (TiN). Определены также предельно возможные значения твердости в конкретных условиях индентирования. Кроме того, построены тарировочная прямая (зависимость нормированной твердости  $H_{IT}/E^*$  от величины относительной внеконтактной упругой деформации  $\varepsilon_{es}$ ) и карта структурно-фазовых состояний (зависимость твердости  $H_{IT}$  от величины  $\varepsilon_{es}$ ) для этих материалов.

Анализ полученных результатов показывает, что увеличение пористости в композитах приводит к снижению их прочностных характеристик (таблица, рис. 2); снижается также и упругая деформация  $\varepsilon_{es}$ . Таким образом, уменьшается сопротивление этих материалов механическому воздействию, что характеризуется, как уже указывалось, величиной нормированной твердости  $H_{IT}/E^*$  (таблица, рис. 3).

Наличие частиц второй фазы TiC (TiN) в композитах в количестве 20—30% (об.) значительно повышает характеристики прочности пористых

### Составы и механические свойства композитов

Композит	Номер	$\theta$ , %	TiC (TiN), % (об.)	$H_{IT}$ , ГПа	$E^*$ , ГПа	$H_{IT}/E^*$	$\varepsilon_{es}$ , %	$\sigma_{es}$ , ГПа	$H_{IT}^{пред}$ , ГПа
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> —TiC	1	4	12	7,54	143	0,052	1,6	2,12	25,8
	2	5	100	24,96	183	0,150	4,6	7,80	33,0
	3	7	72	10,24	108	0,098	3,0	3,20	19,5
	4	14	28	5,12	71	0,072	2,2	1,60	12,8
	5	24	30	2,40	67	0,036	1,1	0,75	12,1
	6	29	6	1,92	48	0,039	1,2	0,60	8,6
	7	30	40	3,84	69	0,055	1,7	1,20	12,4
	8	31	24	1,60	54	0,029	0,9	0,50	9,7
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> —TiC	9	10	54	5,90	89	0,066	2,0	1,81	16,0
	10	13	41	4,90	73	0,067	2,1	1,50	13,2
	11	28	20	1,50	54	0,028	0,9	0,46	9,7
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> —TiN	12	10	47	12,4	128	0,107	3,3	3,56	23,1
	13	21	6	1,24	60	0,021	0,6	0,38	10,8
	14	22	31	2,56	121	0,021	0,6	0,78	21,8
	15	34	2	1,03	23	0,017	0,5	0,32	4,1

композитов, точнее, “сдерживает” их снижение, обусловленное присутствием пор. При содержании второй фазы 40% (об.) и более отмечается увеличение характеристик прочности и упругой деформации даже при значительной пористости  $\theta = 30\%$ .

Влияние совокупного наличия пористости и частиц второй фазы на механические свойства изученных наноламинатов-композитов особенно четко проявляется на карте структурно-фазовых состояний — зависимости твердости  $H_{IT}$  от величины относительной внеконтактной упругой деформации  $\varepsilon_{es}$  (рис. 3, б). На этой зависимости можно выделить три области значений  $\varepsilon_{es}$  композитов, которые отличаются уровнем твердости  $H_{IT}$ , величиной пористости и количеством содержащейся в них второй фазы: I —  $\varepsilon_{es} \leq 1,3\%$ , II —  $\varepsilon_{es} \approx 1,3\text{—}3\%$ , III —  $\varepsilon_{es} \approx 3\text{—}5,5\%$ . Различная твердость  $H_{IT}$  композитов при одинаковых деформациях  $\varepsilon_{es}$  в пределах каждой области вытекает из формулы ее зависимости от характеристик упругости материалов [17, 18]

$$H_{IT} = 3,256 E^* \varepsilon_{es}. \quad (2)$$

Из (2) следует, что при одинаковых значениях деформации  $\varepsilon_{es}$  твердость  $H_{IT}$  композита определяется его контактным модулем упругости  $E^*$  (таблица, рис. 3, б). Если это выражение представить в виде

$$\varepsilon_{es} = 0,307 (H_{IT}/E^*), \quad (3)$$

то становится понятным, что при одинаковой твердости различных композитов бóльшая деформация  $\varepsilon_{es}$  композита может быть обусловлена уменьшением его контактного модуля упругости  $E^*$ .

Контактный модуль упругости  $E^*$  конкретного композита зависит, как видно из представленных результатов (таблица, рис. 2), от совокупного влияния пористости (увеличение  $\theta$  приводит к снижению  $E^*$ ) и количества частиц второй фазы (его увеличение приводит к повышению  $E^*$ ). В результате положение каждого композита на карте определяется соотношением количества содержащихся в нем пор и количества (а также состава) частиц второй фазы.

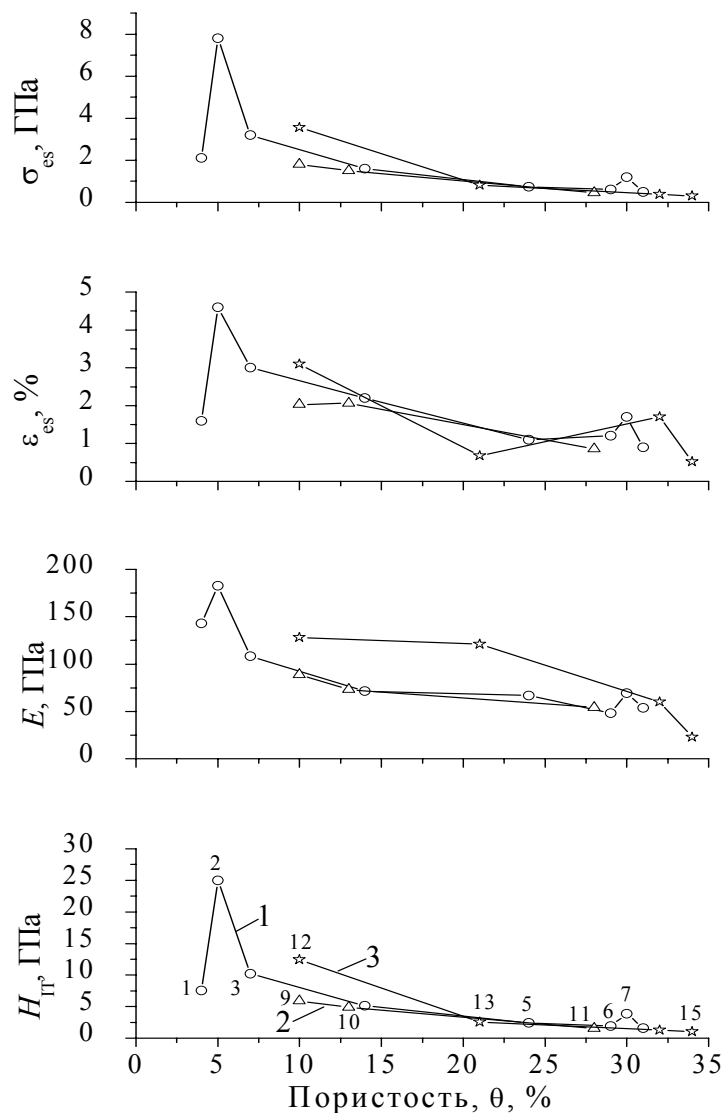


Рис. 2. Зависимости твердости  $H_{ГГ}$ , модуля нормальной упругости  $E$ , относительной внеконтактной упругой деформации материала  $\epsilon_{es}$  и соответствующего ей напряжения  $\sigma_{es}$  от пористости  $\theta$  наноламинатов-композитов при различном содержании частиц второй фазы TiC (TiN): ○ —  $Ti_3SiC_2$ —TiC; Δ —  $Ti_3AlC_2$ —TiC; \* —  $Ti_4AlN_3$ —TiN. Числа у точек — номера композитов в таблице.

Установленные “граничные” значения пористости (при  $\theta \geq 20\%$  снижающиеся прочностные характеристики композитов достигают низкого уровня и становятся независимыми от количества второй фазы) и количества второй фазы (при  $V \geq 40\%$  (об.) и  $\theta \geq 20\%$  прочностные характеристики композитов возрастают, несмотря на высокую пористость) позволили выделить на карте четыре структурно-фазовые области, в каждой из которых располагаются наноламинаты-композиты с вполне конкретными соотношениями пористости и количества второй фазы,

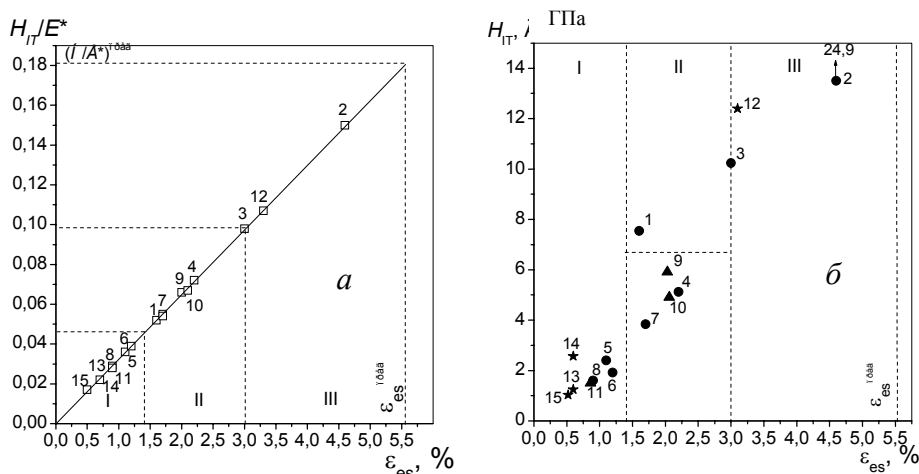


Рис. 3. Тарировочная зависимость нормированной твердости  $H/E^*$  от относительной внеконтактной упругой деформации  $\epsilon_{es}$  (а) и карта структурно-фазовых состояний (б) наноламинатов-композитов: I, II, III — области структурно-фазовых состояний. Числа у точек — номера композитов в таблице.

с определенным соотношением составляющих структурно-фазового состояния, пределами относительной внеконтактной упругой деформации  $\epsilon_{es}$  и уровнями твердости. Такая карта существенно дополняет диаграмму структурных состояний, построенную на основе тарировочной прямой индентирования (рис. 3, а), принцип построения которой установлен ранее [15—18].

Таким образом, карта структурно-фазовых состояний изученных наноламинатов-композитов показывает, что абсолютная твердость  $H_T$  конкретного композита обусловлена величинами его относительной внеконтактной упругой деформации  $\epsilon_{es}$  и контактного модуля упругости  $E^*$ , которые, в свою очередь, определяются их структурно-фазовым состоянием, а именно — соотношением пористости и количества второй фазы.

Анализ соотношения механических свойств трех типов пористых наноламинатов-композитов показал, что по увеличению значений характеристик прочности и упругой деформации они располагаются в следующей последовательности (при одинаковых пористости и содержании второй фазы):  $Ti_3AlC_2-TiC$ ,  $Ti_4AlN_3-TiN$ ,  $Ti_3SiC_2-TiC$ . Такая закономерность может быть объяснена особенностями строения их кристаллических решеток. Действительно, как показано в работах [1, 2] и проанализировано в работе [8], в кристаллической решетке соединения  $Ti_3SiC_2$  расстояние между слоями атомов кремния и титана меньше (а значит, сила их взаимодействия больше) по сравнению с расстоянием между слоями атомов алюминия и титана в  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$ . Кроме того, энергия силы связи между атомами кремния в пределах слоя в  $Ti_3SiC_2$  значительно более высокая, чем между атомами алюминия в  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$ .

### Выводы

Изучение механического поведения пористых наноламинатов-композитов  $Ti_3SiC_2-TiC$ ,  $Ti_3AlC_2-TiC$  и  $Ti_4AlN_3-TiN$  методом



автоматического индентирования при комнатной температуре показало, что абсолютная твердость  $H_{IT}$  конкретного композита определяется тремя взаимозависимыми величинами в виде соотношения  $H_{IT} = 3,256E^* \cdot \varepsilon_{es}$ . Значения этих величин контролируются структурно-фазовым состоянием композита, а именно, количественным соотношением пор и второй фазы, а также составом второй фазы.

При содержании TiC (TiN) меньше 20% (об.) решающим фактором, определяющим механические свойства композитов, является пористость: ее увеличение приводит к снижению контактного модуля упругости  $E^*$  и твердости  $H_{IT}$ . При содержании TiC (TiN) > 25% (об.) роль пористости снижается и практически нивелируется при содержании TiC (TiN)  $\geq$  40% (об.). Из всех изученных пористых наноламинатов-композитов наиболее оптимальным с точки зрения соотношения прочностных характеристик, пористости и количества второй фазы является композит  $Ti_3SiC_2$ —TiC, имеющий пористость  $\theta = 24\%$  и содержащий 30% (об.) TiC.

По увеличению значений характеристик прочности пористые наноламинаты-композиты (имеющие одинаковое количество пор и второй фазы) располагаются в следующей последовательности:  $Ti_3AlC_2$ —TiC,  $Ti_4AlN_3$ —TiN,  $Ti_3SiC_2$ —TiC.

1. Barsoum M. W. The  $M_{N+1}AX_N$  phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid. Stat. Chem. — 2000. — **28**. — P. 201—281.
2. Barsoum M. W., El-Raghy T., Radovic M.  $Ti_3SiC_2$ : A layered machinable ductile carbide // Interceram. — 2000. — **49**, No. 4. — P. 226—233.
3. Бродниковский Н. П., Печковский Э. П., Фирстов С. А. и др. Механическое поведение титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  в зависимости от структурного состояния и условий деформирования // Металлофиз. новейшие технологии. — 2003. — **25**, No 9. — С. 1179—1200.
4. Zhang H., Wang Z. G., Zang Q. S. et al. Cyclic fatigue crack propagation behavior of  $Ti_3SiC_2$  synthesized by pulse discharge sintering (PDS) technique // Scripta Materialia. — 2003. — **49**. — P. 87—92.
5. Zhou W. B., Mei B. C., Zhu J. Q. Fabrication of high-purity ternary carbide  $Ti_3SiC_2$  by spark plasma sintering technique // Mater. Lett. — 2005. — **59**. — P. 1547—1551.
6. Firstov S. A., Pechkovsky E. P. Structure and mechanical properties of sintered compact and porous nanolaminates ( $Ti_3SiC_2$ ) in the temperature range 20—1300 °C // 2004 Powder Metallurgy World Congress, Vienna, Austria. — 17—21 October 2004. — Vol. 4. — P. 725—730.
7. Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Фирстов С. А. и др. Микро- и макроиндентирование титано-кремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  // Порошковая металлургия. — 2005. — No 3/4. — С. 93—105.
8. Фирстов С. А., Печковский Э. П., Иванова И. И. и др. Влияние состава и пористости спеченных титановых наноламинатов на механические свойства при высоких температурах // Проблемы прочности. — 2006. — No 6. — С. 79—94.
9. Yong Du, Julius C. Schuster, Hans J. Seifert, and Fritz Aldinger Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — **83**, No. 1. — P. 197—203.
10. Hayes F. H. Titanium-aluminium-carbon system // Ternary Alloys. — 1990. — **3**. — P. 557—566.
11. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов: (Справ.). Кристаллическая структура металлов и сплавов. — К.: Наук. думка, 1986. — 598 с.

12. *Konoplyuk S., Abe T., Uchimoto T., Takagi T.* Synthesis of  $Ti_3SiC_2$ —TiC composites from  $TiH_2$ —SiC—TiC powders // *Mater. Lett.* — 2005. — **59**. — P. 2342—2346.
13. *Aznakayev E.* Micron-gamma for estimation the physico-mechanical properties of micro-materials // *Proc. of the Internat. conf. "Small Talk-2003"*, San Diego, California, USA, 2003. — TP.001. — P. 8.
14. *ISO 14577-1:2002(E).* Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method. Date 2002-09-22.
15. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А.* Уравнение индентирования // *Доп. Національної академії наук України.* — 2007. — № 12. — С. 100—106.
16. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А.* Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // *Материаловедение.* — М.: Наука и технологии. — 2007. — № 11. — С. 26—31.
17. *Горбань В. Ф., Мамека Н. А., Печковский Э. П., Фирстов С. А.* Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования // *Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи.* — Т. I. Наноструктурные материалы. — Харьков, 2007. — С. 52—55.
18. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П.* Предельные деформации и напряжения в наноматериалах // *Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи.* — Т. II. Наноматериалы — новые фавориты индустрии. — Харьков, 2008. — С. 145—153.