

УДК 536.46; 543.21; 544.3-971.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-42-48

Исследование химической стойкости в среде минеральных кислот эвтектического сплава $\text{TiB}_2\text{--TiN}$, полученного в режиме горения

© 2019 г. **Т.И. Игнатьева, А.Г. Тарасов, В.Н. Семенова,
И.А. Студеникин, Ю.А. Карозина**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 07.06.18 г., доработана 26.11.18 г., подписана в печать 01.12.18 г.

Представлены результаты исследования коррозионной стойкости порошка эвтектического сплава $\text{TiB}_2\text{--TiN}$ в среде минеральных кислот HCl и HNO_3 . Опыты проводились на синтезированных в режиме горения и впоследствии измельченных в агатовой ступке образцах. В полученных порошках были определены морфология частиц, их распределение по размерам и удельная поверхность. В экспериментах по изучению коррозионной стойкости варьировали концентрации кислот в интервале от 0,2 до 6,0 М и температуру процесса от 25 до 80 °С. Химический анализ исследуемых продуктов взаимодействия с агрессивной средой проводили на определение содержания основных элементов (титана, бора, азота) по методикам, разработанным для тугоплавких соединений. В результате было показано, что наибольшей стойкостью обладают образцы при взаимодействии с растворами разбавленных кислот при комнатной температуре, а при увеличении концентрации кислоты и/или температуры процесса их стойкость снижается. Было обнаружено, что во всех рассмотренных в работе случаях взаимодействие с кислотой происходит как с фазой TiB_2 , так и с TiN . При этом быстрее протекала реакция с участием фазы TiB_2 . Впервые при комнатной температуре и концентрации кислот 1,0 М определены глубинные показатели коррозии и оценена коррозионная устойчивость сплава в среде HCl и HNO_3 . На основании полученных данных исследуемый сплав был отнесен к группе «стойких» материалов. Коррозионная устойчивость по 10-балльной шкале в средах HCl и HNO_3 составила 4 и 5 баллов соответственно.

Ключевые слова: горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), эвтектический сплав $\text{TiB}_2\text{--TiN}$, минеральные кислоты HCl и HNO_3 , растворимость, концентрационная и температурная зависимости, закономерности.

Игнатьева Т.И. – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: itian@ism.ac.ru.

Тарасов А.Г. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории горения дисперсных систем ИСМАН. E-mail: aleksei_tarasov@mail.ru.

Семенова В.Н. – науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИСМАН. E-mail: victorina.semenova@mail.ru.

Студеникин И.А. – науч. сотрудник лаборатории макрокинетики процессов СВС в реакторах ИСМАН. E-mail: studenikin@ism.ac.ru.

Карозина Ю.А. – мл. науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИСМАН. E-mail: juliay686@mail.ru.

Для цитирования: Игнатьева Т.И., Тарасов А.Г., Семенова В.Н., Студеникин И.А., Карозина Ю.А. Исследование химической стойкости в среде минеральных кислот эвтектического сплава $\text{TiB}_2\text{--TiN}$, полученного в режиме горения. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 3. С. 42–48.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-42-48.

Ignatieva T.I., Tarasov A.G., Semenova V.N., Studenikin I.A., Karozina Yu.A.

Investigation of $\text{TiB}_2\text{--TiN}$ eutectic alloy obtained by combustion synthesis for chemical resistance in mineral acid media

The article presents the results obtained in the corrosion resistance study of TiB_2/TiN eutectic alloy powder in HCl and HNO_3 mineral acids. Experiments were carried out on samples synthesized in the combustion mode and then ground in an agate vessel. The morphology, size distribution and specific surface area of particles were determined in the obtained powder samples. Corrosion resistance experiments were conducted with varying acid concentration from 0.2 to 6.0 M and process temperature from 25 to 80 °C. Chemical analysis of the studied products of interaction with an aggressive medium was carried out to determine the content of main elements in them (titanium, boron, nitrogen) using methods developed for refractory compounds. As a result of the work carried out, it was shown that samples have the greatest resistance when interacting with solutions of diluted acids at room temperature, and their resistance decreases as acid concentration and/or process temperature rises. It was found that interaction with the acid occurs with both TiB_2 and TiN phases in all cases considered in the paper. At the same time, the reaction involving the TiB_2 phase was faster. For the first time deep corrosion and corrosion resistance of the alloy in HCl and HNO_3 media were measured

at room temperature and 1.0 M acid concentration. Based on the obtained data, the investigated alloy was classified as a «resistant» material. Corrosion resistance by a ten-point scale in HCl and HNO₃ media was «4» and «5», respectively.

Keywords: combustion, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), TiB₂/TiN eutectic alloy, HCl and HNO₃ mineral acids, solubility, concentration and temperature dependences, regularities.

Ignatieva T.I. – Cand. Sci. (Chem.), Leading scientist, Laboratory of chemical analysis, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: itian@ism.ac.ru.

Tarasov A.G. – Cand. Sci. (Tech.), Senior research officer, Laboratory of combustion of dispersed systems, ISMAN. E-mail: aleksei_tarasov@mail.ru.

Semenova V.N. – Research scientist, Laboratory of chemical analysis, ISMAN. E-mail: victorina.semenova@mail.ru.

Studenikin I.A. – Research scientist, Laboratory of macrokinetics of SHS in reactors, ISMAN. E-mail: studenikin@ism.ac.ru.

Karozina Yu.A. – Junior researcher, Laboratory of chemical analysis, ISMAN. E-mail: juliay686@mail.ru.

Citation: Ignatieva T.I., Tarasov A.G., Semenova V.N., Studenikin I.A., Karozina Yu.A. Investigation of TiB₂–TiN eutectic alloy obtained by combustion synthesis for chemical resistance in mineral acid media. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funktsional'nyye pokrytiya*. 2019. No. 3. P. 42–48 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-42-48.

Введение

Композиты TiN–TiB₂ являются важными технологическими материалами благодаря их прекрасной высокотемпературной стойкости к окислению (за счет фазы TiB₂), большим температурам плавления ($t_{\text{пл_эвт}} = 2600^\circ\text{C}$ [1]) и высоким значениям твердости (до 25 ГПа [2–4]). В настоящее время данные сплавы применяются для создания защитных покрытий [4–6]. Основные трудности в получении этих материалов связаны как с быстрой потерей азота из нитридов при высоких температурах ($>1800^\circ\text{C}$), так и с межфазным диффузионным взаимодействием компонентов, приводящих к образованию BN [5].

В этой связи для получения подобных материалов целесообразно использовать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), отличительной чертой которого являются значительные скорости протекания процесса синтеза [7, 8]. В настоящее время известно несколько химических схем получения композиций TiB₂–TiN с использованием СВС (иногда в сочетании с механоактивацией) [3, 9–12]. Оригинальность применяемой нами схемы СВС состоит в том, что для получения целевого продукта сжигание смесей проводится в проточном реакторе при давлении менее 0,1 МПа. Отметим, что низкое давление исключает возможность образования BN из элементов в режиме горения [13].

Цель настоящей работы — синтез эвтектического сплава TiB₂–TiN в режиме горения и исследование его химического разрушения в среде

минеральных кислот для оценки коррозионных свойств.

Экспериментальная часть

Материалы, оборудование и методики исследований

Для приготовления смеси применяли следующие порошки: титан марки ПТОМ (ТУ 14-22-57-92), бор Б-99А (ТУ 1-92-154-90) и дигидрид титана производства ИСМАН. Взвешивание порошков осуществляли на электронных весах Acom Jw-1. Для сжигания использовали навески массой $10,00 \pm 0,01$ г. Эксперименты проводили в среде азота чистотой 99,6 % (ГОСТ 9293-74).

Особенность горения данной системы состоит в том, что горячие продукты взаимодействия Ti + B способны самостоятельно реагировать с азотом в режиме горения [9]. На процесс синтеза влияли с помощью добавки в смесь дигидрида титана. Данный способ управления процессом был выбран с учетом работы [14], согласно которой можно воздействовать на процесс горения твердых компонентов с помощью варьирования теплового вклада от реакций, протекающих в газовой фазе. Массовую долю дигидрида титана в составе смеси рассчитывали как отношение массы TiH₂ к общей массе полученной смеси Ti + B + TiH₂.

Перед сжиганием порошковую засыпку помещали в вертикально установленную кварцевую форму. Размеры пробирки следующие: внешний диаметр — 20 мм, высота — 70 мм, толщина сте-

нок — 2 мм. Далее форму с засыпкой устанавливали в реакционную камеру, имеющую прозрачные окна. Продув газа через образец осуществляли с помощью форвакуумного насоса. Перед экспериментом камеру заполняли подаваемым из баллона азотом, избыток которого удаляли в окружающую среду. Это позволяло поддерживать давление внутри камеры 0,1 МПа. Зажигание смеси осуществляли с помощью локального нагрева электрической спирали, расположенной с верхнего торца образца. Более подробное описание методики экспериментов приведено в работах [9, 14].

Полученные в ходе синтеза конденсированные продукты (спеки) измельчали в агатовой ступке. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М с применением CuK_α -излучения. При расшифровке рентгенограмм использовали банк данных Power Diffraction File (PDF-2). Микроструктуру материала и морфологию частиц порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus (LEO-1450). Распределение размера частиц определяли на анализаторе Microsizer 201. Удельную поверхность измеряли по методике низкотемпературной адсорбции азота на газохроматографической установке Sorbi-M.

Химический анализ исследуемых продуктов на содержание основных элементов (титана, бора, азота) проводили по методикам, ранее разработанным для тугоплавких соединений. Титан выявля-

ли дифференциальным спектрофотометрическим методом в виде комплексного соединения титана с диантипирилметаном, бор — потенциометрическим титрованием маннит-борной кислоты, а азот — по методу Кьельдаля.

В опытах по определению коррозионной (химической) стойкости использовали навески порошка массой 0,05 г. Для приготовления водных кислотных растворов выбраны кислоты HCl (ГОСТ 3118-77) и HNO_3 (ГОСТ 4461-77). Объем растворов составлял 50 мл. В опытах варьировали молярную концентрацию кислот (моль/л) от 0,2 до 6,0 М и температуру процесса от 25 до 80 °С. Продолжительность выщелачивания составляла 2 ч. По истечении этого времени твердую и жидкую фазы разделяли с помощью фильтра (сорт — синяя лента). Осадки и фильтраты исследовали по отдельности.

Синтез эвтектического сплава

В предварительных опытах рентгенофазовым анализом было установлено, что при содержании в смеси 10 мас.% дигидрида титана образующийся продукт состоит только из целевых фаз — TiB_2 и TiN . Дальнейшее исследование проводилось с этим составом.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что горение смеси в среде азота протекает в 2 стадии. Форма с помещенной внутрь шихтой представлена на рис. 1, а. Сначала на видеозаписях процесса горения наблюдалось распро-

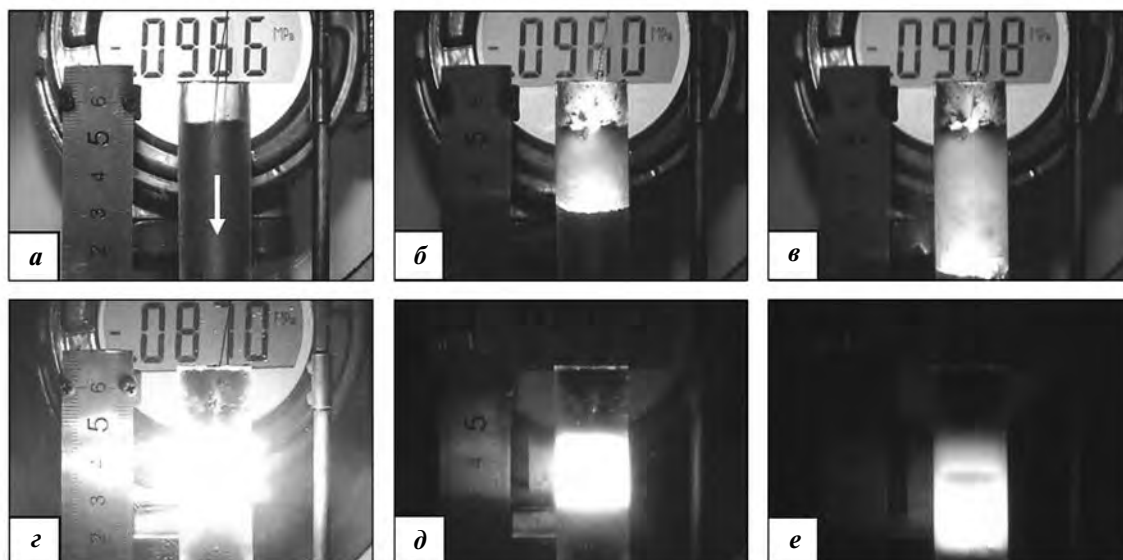


Рис. 1. Фотографии, полученные в различные моменты времени процесса горения

а — форма с засыпкой, б — распространение фронта горения по образцу, в — фронт достигает нижнего торца образца, г — начало азотирования продукта, д — формирование фронта азотирования, е — фронт достигает нижнего торца образца. Стрелкой обозначено направление потока азота. $\Delta P \approx 0,09$ МПа

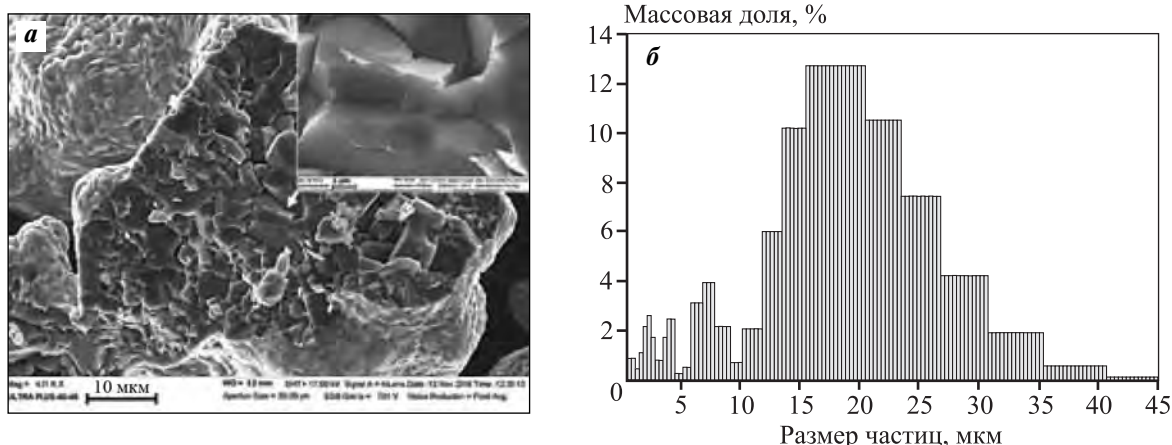


Рис. 2. Микроструктура излома (а) и данные по распределению частиц по размерам (б) в порошке, полученном после измельчения продукта горения

странение фронта (рис. 1, б, в), затем — повышение яркости всего образца (рис. 1, г), а после этого — распространение еще одного фронта горения. Покадровый анализ видеозаписей процесса показал, что после инициирования формируется яркая зона, которая затем со скоростью $U_1 = 11 \div 12,5$ мм/с начинает распространяться вдоль засыпки. После достижения фронтом нижнего торца засыпки (рис. 1, в) в центре образца появляется еще одна ярко светящаяся область (рис. 1, г), яркость свечения образца возрастает. После этого вдоль засыпки начинает распространяться яркая зона ($U_2 = 1,5 \div 2,0$ мм/с) (рис. 1, д, е), и далее свечение всего образца убывает.

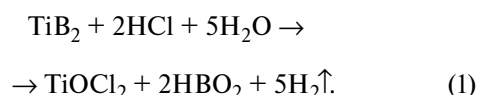
Таким образом были синтезированы образцы сплава общей массой 100 г. После измельчения спеков в агатовой ступке площадь удельной поверхности порошка была равна $0,23$ м²/г. По данным РФА в составе продукта присутствуют только две фазы — TiB_2 и TiN . Химический анализ определил содержание Ti — 74 мас.%, B — 15 мас.% и N — 9,2 мас.%. Следует отметить, что, согласно [1], в эвтектическом сплаве TiB_2 — TiN расчетное содержание азота должно составлять от 11,3 до 9,0 мас.%. Полученные результаты однозначно свидетельствуют об образовании в процессе СВС эвтектического сплава TiB_2 — TiN . Фотография микроструктуры излома продукта и данные по распределению частиц ($d = 0,2 \div 45$ мкм) представлены на рис. 2. Как следует из его данных, образец сплава представляет собой оплавленный поликристаллический материал с отчетливо видимыми границами кристаллитов.

Исследование химической стойкости сплава

Применяемые в работе конденсированные продукты синтеза представляли собой плотные спекы, вследствие чего для получения из них порошка требовалось механическое измельчение. Исходя из нашего предыдущего опыта, измельчение спеков также возможно проводить с помощью термохимической обработки. В общем случае, согласно имеющимся в литературе данным [15—17], при такой обработке СВС-продукта соответствующими растворами в оптимальных условиях происходят растворение дефектных слоев на границе кристаллитов и удаление примесей, в результате чего агломераты распадаются на монокристаллические частицы, размеры которых соответствуют размерам первичных кристаллитов. При этом появляется возможность управления как размерами частиц посредством их частичного растворения, так и их фазовым и химическим составами.

Выщелачивание сплава соляной кислотой

Термохимическая обработка порошка TiB_2 — TiN растворами соляной кислоты сопровождалась выделением газа. Схема реакции представлена ниже [18]:



При этом, согласно [19, 20], предполагалось, что реакция между TiN и HCl не протекает.

В результате проведенных экспериментов бы-

ло установлено, что данный сплав обладает низкой растворимостью в водных растворах HCl при комнатной температуре. Степень растворимости оценивалась по убыли массы образца после его взаимодействия с агрессивной средой. В частности, при обработке 3 г сплава 1 М HCl при $t = 25^\circ\text{C}$ в течение 24 ч убыль массы составила 4,5 мас.%. Эти данные позволили оценить значения глубинного показателя коррозии ($K_{\text{п}}$, мм/год), или проницаемости [21], по известному соотношению

$$K_{\text{п}} = (K_m \cdot 8,76) / \rho, \quad (2)$$

где $K_m = \Delta m / (St)$ — массовый показатель коррозии, показывающий, насколько изменилась в результате коррозионного процесса масса исследуемого образца (Δm), отнесенная к единице времени (t) и площади поверхности (S); ρ — плотность (для TiB₂—TiN величина $\rho \approx 5,0 \text{ г/см}^3$ [22]).

Полученное расчетное значение $K_{\text{п}} \approx 0,014 \text{ мм/год}$ соответствует, согласно [23], группе «стойких» материалов и равно 4 по 10-балльной шкале коррозионной стойкости.

На рис. 3 представлена зависимость содержания титана и бора в фильтратах от концентрации HCl и температуры процесса. Как видно, увеличение содержаний Ti и B в фильтрате свидетельствует об уменьшении стойкости исследуемого сплава с повышением концентрации кислоты и температуры процесса.

Сопоставление данных о количестве титана и бора, перешедших в раствор, указывает на избы-

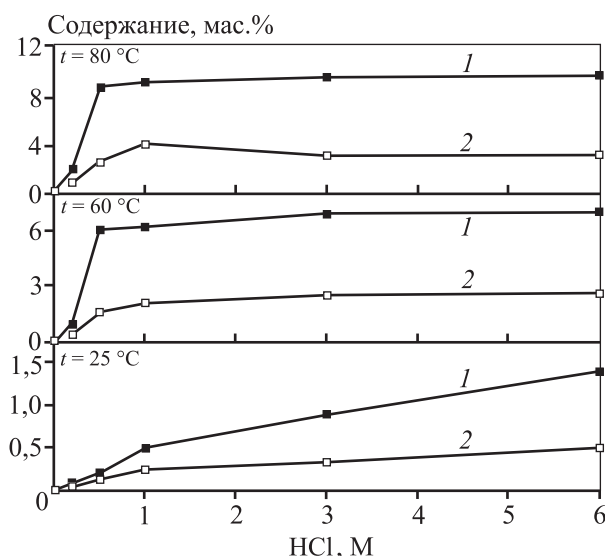
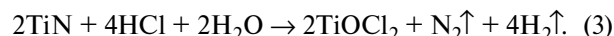


Рис. 3. Зависимости содержания титана (1) и бора (2) в фильтратах от концентрации соляной кислоты и температуры процесса

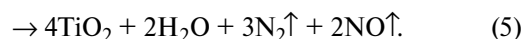
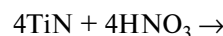
ток Ti в фильтрате по сравнению с TiB₂ и, соответственно, на возможное протекание реакции между TiN и HCl. Предполагаемая схема реакции в этом случае выглядит следующим образом:



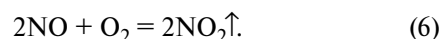
Эти данные подтверждают общеизвестный факт, что химические свойства сплава отличаются от свойств индивидуальных фаз, его составляющих.

Выщелачивание сплава азотной кислотой

Термохимическая обработка порошка TiB₂—TiN растворами азотной кислоты сопровождалась выделением бурого газа (NO₂) при концентрации HNO₃ 2М и более. Предполагаемая схема реакций, согласно [18, 23], представлена ниже:



Отметим, что согласно предложенной схеме образование NO₂ происходило при окислении NO кислородом воздуха:



При обработке 3 г сплава 1 М HNO₃ при $t = 25^\circ\text{C}$ в течение 24 ч убыль массы была равна 23,2 %. Расчетное значение $K_{\text{п}}$ по формуле (2) составило 0,07 мм/год, что соответствует, согласно [21], группе «стойких» материалов и равно 5 по 10-балльной шкале коррозионной стойкости.

Данные о зависимости содержания титана и бора в фильтратах для различных условий растворения в HNO₃ представлены на рис. 4. Как видно, увеличение их концентраций в фильтрате свидетельствует об уменьшении стойкости исследуемого сплава с повышением концентрации кислоты и температуры процесса (аналогично растворению в среде HCl). Сопоставление данных о количествах титана и бора, перешедших в раствор, указывает на избыток титана по сравнению с TiB₂ и, соответственно, на протекание реакции между TiN и HNO₃.

Отметим, однако, что реакция TiB₂ с HNO₃ протекает более интенсивно, о чем также свидетельствует рентгенофазовый анализ осадков. В частности, пики, принадлежащие фазе TiB₂, на рентгенограммах осадков уменьшаются вплоть до пол-

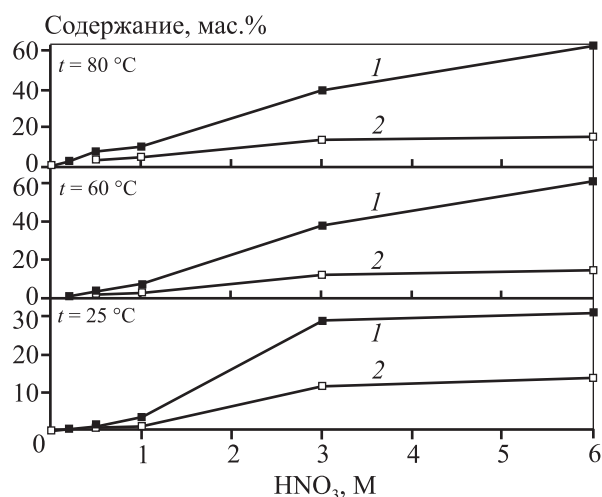


Рис. 4. Зависимости содержания титана (1) и бора (2) в фильтратах от концентрации азотной кислоты и температуры процесса

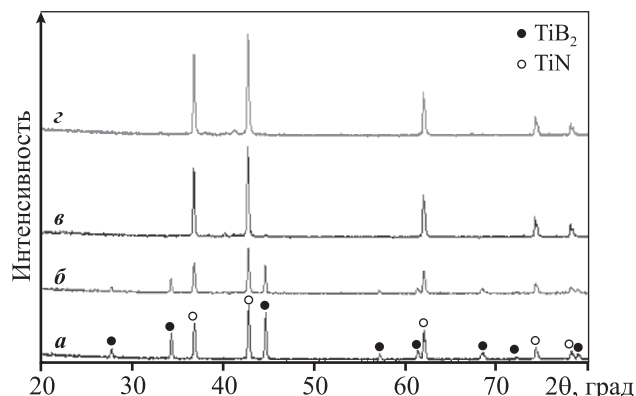


Рис. 5. Рентгенограммы осадков, выделенных выщелачиванием сплава $\text{TiB}_2\text{—TiN}$ в азотной кислоте
а — исходный образец, б—г — порошки, выделенные из 1М (б), 3М (в) и 6М (г) HNO_3

ного исчезновения при увеличении концентрации азотной кислоты. Зависимость фазового состава осадка на фильтре от концентрации HNO_3 при обработке сплава в течение 2 ч при температуре 60 °C представлена на рис. 5.

Выводы

1. В режиме горения были синтезированы лабораторные образцы порошка эвтектического сплава $\text{TiB}_2\text{—TiN}$ массой 100 г. Изучение взаимодействия сплава с минеральными кислотами (HCl и HNO_3) показало, что оно происходит как с фазой TiB_2 , так и с TiN . При этом во всех случаях быстрее протекает реакция с участием фазы TiB_2 .

2. Показано, что наибольшей стойкостью исследованные образцы обладают при взаимодействии с растворами разбавленных кислот при комнатной температуре, а при увеличении концентрации кислоты и температуры процесса их стойкость снижается.

3. Впервые при комнатной температуре и концентрации кислот 1М определены глубинные показатели коррозии и оценена коррозионная устойчивость сплава $\text{TiB}_2\text{—TiN}$ в средах HCl и HNO_3 по 10-балльной шкале стойкости, которая составила 4 и 5 баллов соответственно. На основании этих данных исследуемый сплав был отнесен к группе «стойких» материалов.

Литература/References

1. Чупов В.Д., Орданьян С.С., Козловский Л.В. Исследование взаимодействия в системе $\text{TiN}_x\text{—TiB}_2$. *Неорган. материалы*. 1981. Т. 17. No. 9. С. 1618—1622.
Chupov V.D., Ordanyan S.S., Kozlovskii L.V. Investigation of the interaction in the $\text{TiN}_x\text{—TiB}_2$ system. *Neorgan. materialy*. 1981. Vol. 17. No. 9. P. 1618—1622 (In Russ.).
2. Lee J.W., Munir Z.A., Shibuya M., Ohyanagi M. Synthesis of dense $\text{TiB}_2\text{—TiN}$ nanocrystalline composites through mechanical and field activation. *J. Amer. Cer. Soc.* 2001. Vol. 84. No. 6. P. 1209—1216. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00818.x.
3. Shibuya M., Ohyanagi M., Munir Z.A. Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride/titanium diboride composites by high nitrogen pressure combustion. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 12. P. 2965—2970. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00564.x.
4. Holleck, H., Schulz H. Preparation and behaviour of wear-resistant TiC/TiB_2 , TiN/TiB_2 and TiC/TiN coatings with high amounts of phase boundaries. *Surf. Coat. Technol.* 1988. Vol. 36. No. 3-4. P. 707—714. DOI: 10.1016/0257-8972(88)90011-4.
5. Kitiwan M., Ito A., Goto T. Spark plasma sintering of TiN—TiB_2 composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. No. 2. P. 197—203. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.034.
6. Gissler W. Structure and properties of Ti—B—N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 1994. Vol. 68-69. P. 556—563. DOI: 10.1016/0257-8972(94)90217-8.
7. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203—239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
8. Mukasyan A.S., Shuck C.E. Kinetics of SHS reactions: A review. *Int. J. SHS*. 2017. No. 26. P. 145—165. DOI: 10.3103/S1061386217030049.

9. Тарасов А.Г., Студеникин И.А., Карозина Ю.А. Последовательность превращений при горении порошковых смесей титана с бором в среде азота. *Хим. физика и мезоскопия*. 2017. Т. 19. No. 4. С. 507—512.
Tarasov A.G., Studenikin I.A., Karozina Yu.A. Sequence of transformation during combustion of powder mixtures of titanium and boron in nitrogen. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2017. Vol. 19. No. 4. P. 507—512 (In Russ.).
10. Григорян А.Э., Рогачев А.С. Горение титана с неметаллическими нитридами. *Физика горения и взрыва*. 2001. Т. 37. No. 2. С. 51—56.
Grigoryan A.E., Rogachev A.S. Combustion of titanium with nonmetal nitrides. *Combustion, explosion, and shock waves*. 2001. Vol. 37. No. 2. P. 202—206.
11. Yeh C.L., Teng G.S. Combustion synthesis of TiN—TiB₂ composites in Ti/BN/N₂ and Ti/BN/B reaction systems. *J. Alloys and Compd.* 2006. Vol. 424. P. 152—158. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.12.086.
12. Tomoshige R., Murayama A., Matsushita T. Production of TiB₂—TiN composites by combustion synthesis and their properties. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1997. Vol. 80. No. 3. P. 761—764. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02894.x.
13. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2014.
Rogachev A.S., Mukas'yan A.S. Combustion for material synthesis. 1-st ed. N. Y.: CRC Press Taylor & Francis Group, 2014.
14. Tarasov A.G., Studenikin I.A., Barinov Yu.N. Combustion of Ti—B mixtures in Ar coflow: Influence of hydrogen impurity in titanium. *Int. J. SHS*. 2017. Vol. 26. No. 2. P. 140—141. DOI: 10.3103/S1061386217020121.
15. Borovinskaya I.P. Chemical classes of the SHS processes and materials. *Pure Appl. Chem.* 1992. Vol. 64. No. 7. P. 919—940.
16. Игнатьева Т.И., Милосердова О.М., Семенова В.Н., Боровинская И.П. Химическое диспергирование как метод выделения ультрадисперсных и наноразмерных порошков TiC. *Перспект. матер.* 2009. No. 3. С. 82—87.
Ignat'eva T.I., Miloserdova O.M., Semenova V.N., Borovinskaya I.P. Chemical dispersion, as a method of separation of ultradisperse and nanosized TiC. *Perspekt. materialy*. 2009. No. 3. P. 82—87 (In Russ.).
17. Боровинская И.П., Игнатьева Т.И., Емельянова О.М., Вершинников В.И., Семенова В.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультра- и нанодисперсного порошка TiC. *Неорган. материалы*. 2007. Т. 43. No. 11. С. 1343—1350.
Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Emel'yanova O.M., Ver-shinnikov V.I., Semenova V.N. Self-propagating high-temperature synthesis of ultrafine and nanometer-sized TiC particles. *Inorganic Mater.* 2007. Vol. 43. No. 11. P. 1206—1214. DOI: 10.1134/S002016850711009X.
18. Коробов И.И., Калинин Г.В., Иванов А.В., Дремова Н.Н., Андриевский Р.А., Шилкин С.П. Коррозионная стойкость наноструктурных пленок диборида титана в растворах минеральных кислот. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. No. 4. С. 382—385. DOI: 10.7868/S0044185616040173.
Korobov I.I., Kalinnikov G.V., Ivanov A.V., Dremova N.N., Andrievski R.A., Shilkin S.P. Corrosion resistance of nanostructured films of titanium diboride in mineral acid solutions. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2016. Vol. 52. No. 4. P. 618—621. DOI: 10.1134/S2070205116040171.
19. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. К.: Наук. думка, 1978.
Samsonov G.V., Kulik O.P., Polishchuk V.S. Obtaining and methods for the analysis of nitrides. Kiev: Naukova Dumka, 1978 (In Russ.).
20. Косолапова Т.Я. (ред.). Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Спр. изд. М.: Металлургия, 1986.
Kosolapova T.Ya. (ed.). Properties, production and application of refractory compounds: Ref. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
21. Пахомов В.С. Коррозия металлов и сплавов: Справочник. М.: Наука и технологии, 2013.
Pakhomov V.S. Corrosion of metals and alloys: A reference book. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013 (In Russ.).
22. Никольский Б.П. (ред.) Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. Изд. 2-е. Л.: Химия, 1964.
Nikolsky B.P. (Ed.) Handbook of the chemist. Main properties of inorganic and organic compounds. Leningrad: Khimiya, 1964 (In Russ.).
23. Жилев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Ч. II. Природа химической и электрохимической активности тугоплавких фаз внедрения в минеральных кислотах. *Вестник ПНИПУ. Машиностроение. Материаловедение*. 2012. Т. 14. No. 4. С. 61—72.
Zhilyaev V.A. Interrelation of composition, structure and chemical properties of refractory implantation phases. Part II. The nature of the chemical and electrochemical activity of refractory interstitial phases in mineral acids. *Vestnik PNIPU. Mashinostroyenie. Materialovedenie*. 2012. Vol. 14. No. 4. P. 61—72 (In Russ.).