

7. Амосов А. П., Макаренко А. Г., Самборук А. Р. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2011. № 2. С. 30.
8. Самборук А. А., Кузнец Е. А., Макаренко А. Г., Самборук А. Р. // Вестн. СамГТУ. Сер. Техн. науки. 2008. № 1 (21). С. 124.
9. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г., Сычев А. Е. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. № 5. С. 9.
10. Nersisyan H. H., Lee J. H., Won C. W. // J. Mater. Res. 2002. Vol. 17, № 11. P. 2859.
11. Pat. 085006 A1 (WO). Fabrication method of nanosized metal carbide powder using self-propagating high-temperature synthesis / C. W. Won, H. Won, H. Nersisyan. 2010.
12. Mukasyan A. S., Martirosyan K. (Eds.). Combustion of heterogeneous systems: fundamentals and applications for material synthesis. Kerala, India: Transworld Research Network, 2007.
13. Kharatyan S. L., Nersisyan H. H. // Key Eng. Mater. 2002. Vol. 217. P. 83.

УДК 66.094.1 + 661.882 + 536.703/764 : 536.46 + 541.412 + 621.762(045)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СВС-ГИДРИРОВАНИИ ТИТАНА

© 2013 г. **В. К. Прокудина, Д. Ю. Ковалев, В. И. Ратников, А. Е. Сычев, С. М. Бусурин, И. П. Боровинская, А. Ф. Беликова, Н. В. Сачкова**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

В. К. Прокудина – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 8). Тел.: (49652) 46-260. E-mail: prokud@ism.ac.ru.

Д. Ю. Ковалев – канд. техн. наук, зав. лабораторией ИСМАН. Тел.: (49652) 46-370. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

В. И. Ратников – канд. техн. наук, зав. лабораторией ИСМАН. Тел.: (49652) 46-313. E-mail: vir@ism.ac.ru.

А. Е. Сычев – канд. техн. наук, зав. лабораторией ИСМАН. Тел.: (49652) 46-384. E-mail: sytchev@ism.ac.ru.

С. М. Бусурин – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИСМАН. Тел.: (49652) 46-317. E-mail: busurin@ism.ac.ru.

И. П. Боровинская – докт. хим. наук, проф., зав. лабораторией ИСМАН. Тел.: (49652) 46-205. E-mail: inna@ism.ac.ru.

А. Ф. Беликова – ст. науч. сотр. ИСМАН. Тел.: (49652) 46-286. E-mail: inna@ism.ac.ru.

Н. В. Сачкова – науч. сотр. ИСМАН. Тел.: (49652) 46-285.

Исследован процесс СВС-гидрирования титановой губки в режимах недостатка и избытка водорода. По данным времяпролетной масс-спектрометрии получено неравномерное распределение H^+ по объему губки при синтезе в режиме недостатка H_2 и равномерное – в режиме избытка H_2 . Состав гидрированной губки, соответственно, $TiH_{1,5} + Ti$ и TiH_2 . Проведено сравнение структуры поверхности Ti-губки до и после СВС-гидрирования методом SEM. В гидрированной губке, независимо от содержания H_2 , замечено увеличение слоистости структуры по сравнению с исходной губкой. Слои приобретают правильную геометрическую форму, располагаются в определенном порядке, мотив которого повторяется. Расстояния между слоями меняются от микрометровых до наноразмерных. Методом времяразрешающей рентгеновской дифракции (TRXRD) изучен механизм фазообразования при гидрировании титана. Формирование конечного продукта проходит через ряд промежуточных фаз по твердофазному механизму: $\alpha-Ti \rightarrow \alpha-Ti[H] \rightarrow \beta-Ti[H] \rightarrow TiH_2$.

Ключевые слова: СВС-гидрирование, титановая губка, гидрид титана, водород, фазообразование, структура поверхности, стехиометрия.

The SHS-hydrogenation process of titanium sponge has been investigated under the conditions of hydrogen deficiency and excess. Using the time-of-flight mass spectrometry, H^+ non-uniform distribution through the sponge volume during synthesis under the conditions of H_2 deficiency and H^+ uniform distribution under the conditions of H_2 excess is obtained. The compositions of the hydrogenated sponge are accordingly $TiH_{1,5} + Ti$ and TiH_2 . The structure of Ti-sponge surface before and after SHS-hydrogenation is compared by SEM. Increase in hydrogenated sponge structure foliation irrespective of H_2 contents is observed as compared with the initial sponge. The layers acquire correct geometric shape; they are arranged in a certain order, which motive is iterated. Distances between layers vary from micrometer ones to nanosized ones. The phase formation mechanism during titanium hydrogenation is studied by time-resolved X-ray diffraction. Finished product formation passes through a number of intermediate phases according to solid-phase mechanism: $\alpha-Ti \rightarrow \alpha-Ti[H] \rightarrow \beta-Ti[H] \rightarrow TiH_2$.

Key words: SVS-hydrogenation, titanium sponge, titanium hydride, hydrogen, phase formation, surface structure, stoichiometry.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к гидриду титана обусловлен его широким использованием в различных областях современной техники. Он не обладает рекордными показателями физико-химических свойств по сравнению с карбидами, нитридами и боридами, однако находит применение для решения ряда задач, в том числе в качестве материала для без-

опасного хранения водорода. Фундаментальным и прикладным аспектам процесса гидрирования титана различными методами посвящен ряд монографий [1–3], где отмечается, что диффузия водорода в титане зависит от состояния поверхностного слоя титана, величины зерна, температуры и времени процесса, давления водорода при гидрировании, пористости, чистоты металла и способа его получения.

Получение гидрида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), механизмы его структуро- и фазообразования рассматриваются в работах [4–7]. Экспериментальные исследования проводились, как правило, на образцах, не превышающих по массе 10–20 г. Изучению конструктивных и технологических особенностей СВС-гидрирования титана в опытно-промышленном масштабе посвящена работа [8], где в качестве исходного сырья использовалась губка титана, являющаяся наиболее доступным источником титана. Однако особенности структуры формирующегося продукта при изменении масштабного фактора до сих пор не рассматривались.

Цель настоящей работы – выяснение влияния условий синтеза на структуру и фазообразование СВС-гидрида титана, получаемого из титановой губки в опытно-промышленных реакторах. Конкретная задача состояла в получении и изучении гидрида титана с заданным содержанием водорода, а именно нестехиометрического TiH_x ($x < 1,5$) и стехиометрического TiH_2 .

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидрирование проводили на СВС-установке в реакторе объемом 2 л, устройство и порядок работы на установке аналогичны [8]. В качестве исходных компонентов использовали титановую губку марки ТГ-110 (ГОСТ 17746-79) чистотой не ниже 99,67 мас.% и дисперсностью 12 ± 2 мм и газообразный водород марки А (ГОСТ 3022-80) с содержанием водорода более 99,99 об.%.

Содержание водорода в гидриде титана определяли двумя методами: весовым, по привесу при гидрировании, и химическим – путем восстановительного плавления пробы в токе инертного газа с последующим хроматографическим анализом газов. Для исследования гидрида титана применяли стандартные методики: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующую электронную микроскопию (SEM), измерение микротвердости и время-пролетную масс-спектрометрию (TOF SIMS 5).

Для определения последовательности и особенностей фазовых превращений при гидрировании использовали метод времяразрешающей рентгеновской дифракции, или TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction) [9, 10], позволяющий

в режиме реального времени проводить регистрацию изменений фазового состава в течение процесса насыщения титана водородом. Для организации эксперимента по горению в водороде была разработана специальная приставка к рентгеновской установке. Приставка представляла собой камеру с проникаемыми для рентгеновского излучения бериллиевыми окнами, которая крепилась на гониометре рентгеновской установки. Камера оснащена вводами для вакуумирования и подачи водорода. Внутри камеры смонтировано приспособление для установки и поджига исследуемого образца. Эксперименты проводили при избыточном давлении водорода 1 атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамические параметры горения титана заданной массы в реакторе постоянного объема при заданных давлениях водорода ($P_{\text{исх}}$) рассчитывали по программе ТЕРМО, в основе которой лежит методика [11]. В результате расчета были получены следующие параметры синтеза: давление водорода в процессе реакции ($P_{\text{кон}}$), адиабатическая температура горения ($t_{\text{ад}}$), а также состав продуктов реакции (рис. 1).

Исходя из полученных в расчете данных были выбраны условия, при которых возможно получение гидрида титана заданного состава при проведении синтеза в замкнутом реакторе или

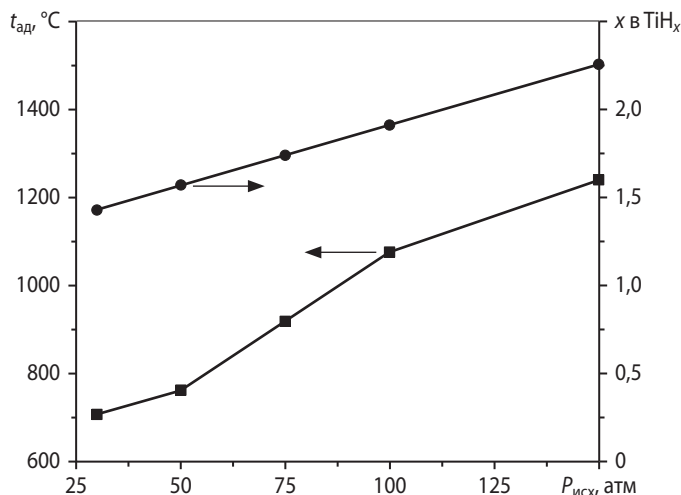


Рис. 1. Зависимость расчетной адиабатической температуры горения и степени гидрирования от исходного давления водорода в реакторе

в условиях постоянного объема. Этими условиями для составов с недостатком водорода ($x < 1,5$ в формуле TiH_x) являются: $P_{исх} = 30 \div 50$ атм, $t_{ад} = 707 \div 760$ °С, $P_{кон} = 0,004 \div 0,7$ атм. Для получения гидрида титана состава TiH_2 требуется создать давление в реакторе 100–150 атм, при этом $t_{ад} = 1078 \div 1241$ °С и $P_{кон} = 46 \div 190$ атм, т. е. после реакции остается значительное количество неиспользованного водорода.

СИНТЕЗ С НЕДОСТАТКОМ ВОДОРОДА

При получении нестехиометрического гидрида титана реактор заполняли водородом, в соответствии с расчетом, до давления 50 атм, т. е. с недостатком относительно стехиометрии. В центр реакционного стакана с титановой губкой помещали трубку из нержавеющей стали диаметром 10 мм и длиной 80 мм, также наполненную Ti -губкой. В процессе горения давление в реакторе уменьшалось до значений ниже атмосферного. По окончании горения гидрированную губку выгружали из реакционного стакана равными порциями, отделяя верхнюю (у поджига), центральную и нижнюю зоны, а трубку вынимали и разрезали по высоте на 5 слоев. Содержание водорода, по данным химического анализа в пересчете на TiH_x , в верхней и центральной зонах реакционного стакана составляло $x = 0,7 \div 0,9$, а в нижней $x = 0,02$, что свидетельствует об отсутствии гидрирования внизу стакана. Рентгенофазовый анализ проб (рис. 2), взятых из верхней и центральной зон, подтвердил результаты химического анализа: материал состоял из двух фаз – титана и его гидрида состава $TiH_{1,5}$. В нижней зоне реакционного стакана обнаружен чистый титан.

В слоях из трубки отношение интенсивностей дифракционных линий изменяется в зависимости от расположения слоев, из которых отбирались пробы для анализа. Оценка количественного соотношения фаз Ti и TiH_x , проведенная на основе данных РФА по методу корундовых чисел, подтвердила, что в четырех верхних слоях присутствует смесь фаз $TiH_{1,5} + Ti$ и содержание гидрида титана изменяется в пределах 22–46 мас.%. В нижнем слое имеется только чистый титан. Это означает, что гидрирование произошло только в верхних (от поджигающей спирали) слоях, откуда начиналось горение. Для удаленных от поджи-

га слоев не хватило водорода на поддержание горения, что привело к остановке волны горения и реакции гидрирования и в трубке, и в самом реакционном стакане.

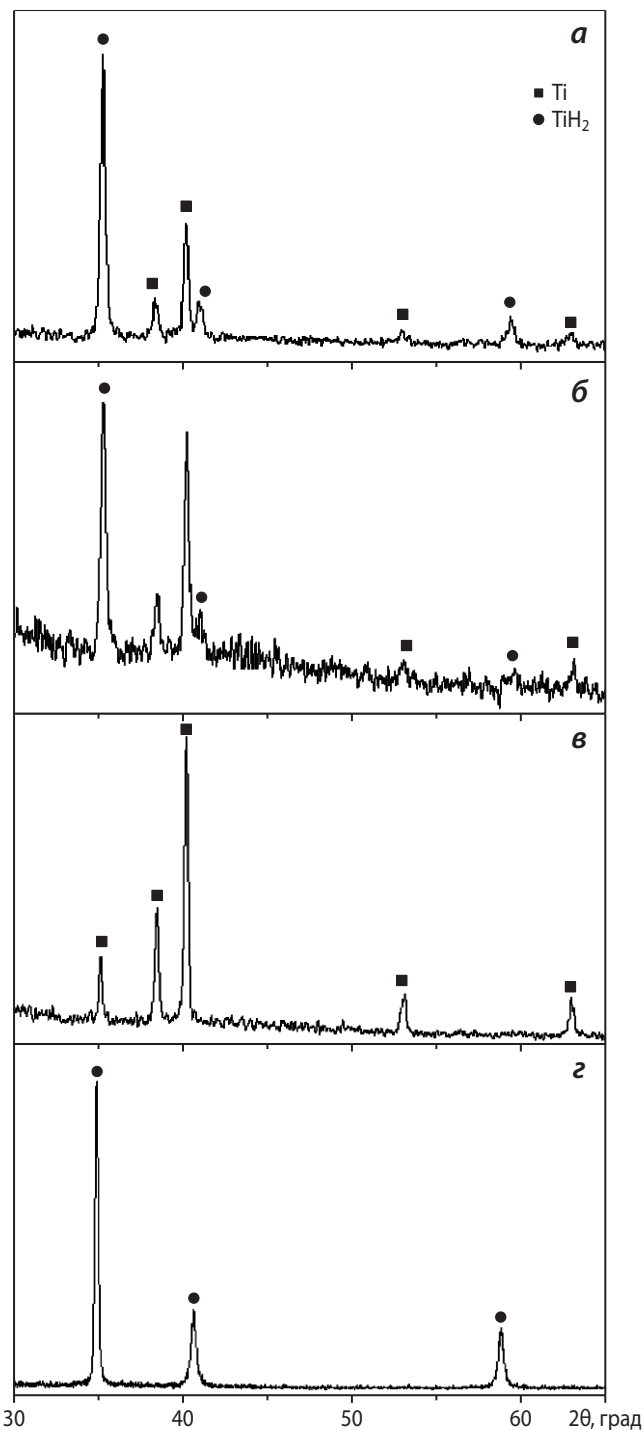


Рис. 2. Рентгенограммы СВС-гидрированной титановой губки

а–в – синтез с недостатком водорода (соответственно верхняя, центральная и нижняя зоны реактора)
г – синтез с избытком водорода

Для оценки глубины превращения по сечению частиц губки, прошедшей гидрирование с недостатком водорода, был проведен анализ микроструктуры и микротвердости частиц губки из верхней зоны реактора. Как видно из SEM-снимков, снятых со шлифов поперечного сечения губки исходной и прошедшей гидрирование с недостатком водорода, губка до гидрирования имеет однородную бездефектную поверхность по краям и в центре частиц (рис. 3, а). В гидриде титана, полученном с недостатком водорода, имеются поры и трещины в краевых участках и, частично, в объеме частиц (рис. 3, б). Мелкие участки губки и крупные по краям имеют одинаковую структуру, отличающуюся от структуры центра крупных частиц. Это означает, что мелкие частицы прогидрировались, в отличие от центральных областей крупных частиц.

Наличие дефектов в поверхностных областях гидрированной губки и выкрашивание при шлифовании являются следствием охрупчивания материала в результате гидрирования, о чем свидетельствуют и результаты измерения микротвердости. Для гидрированной губки измеренная микротвердость (169 кг/мм^2) выше, чем у исходной (96 кг/мм^2). Гидрид титана характеризуется высокой твердостью (до 250 кг/мм^2) и хрупкостью, в отличие от исходной губки (110 кг/мм^2 для марки ТГ-110 по ГОСТ). Следовательно, можно утверждать, что при синтезе с недостатком водорода произошло неполное гидрирование титана по объему частиц губки.

Таким образом, гидрирование материала дисперсностью $12 \pm 2 \text{ мм}$ в условиях недостатка водорода происходит только с поверхности, в центральную часть губки водород не успевает проникнуть из-за его дефицита и диффузионных затруднений. Для равномерного распределения водорода по объ-

ему губки необходимо уменьшить теплотери на холодные стенки реакционного стакана и обеспечить прохождение волны горения во всем объеме реакционной камеры. Эти условия в реакторе данного объема могут быть выполнены при использовании более мелкой губки, например $-5 \div 8 \text{ мм}$, и увеличении начального давления водорода. При организации горения в реакторе большего объема все эти параметры соблюдены, что подтверждается и традиционным гидрированием при нагреве в атмосфере водорода в опытно-промышленных условиях [12], и опытом СВС-гидрирования губки в опытно-промышленных реакторах [13].

СИНТЕЗ С ИЗБЫТКОМ ВОДОРОДА

Синтез стехиометрического гидрида титана состава TiH_2 , в отличие от синтеза $\text{TiH}_{1.5}$, проводился с периодической подачей водорода в реактор в процессе горения. Для получения TiH_2 , по расчету, требуется давление водорода выше 100 атм. Работа с водородом при таком давлении представляет технические трудности. В связи с этим по мере расходования водорода на взаимодействие с титаном, при достижении давления в реакторе 1–2 атм, проводили подачу водорода в реактор до давления порядка 10 атм. Это давление поддерживалось в течение времени, необходимого для полного прохождения синтеза. После того как горение прекращалось и поглощение водорода не происходило, давление в реакторе стабилизировалось. После охлаждения реактора до комнатной температуры избыточное давление сбрасывалось из реактора – водород сжигался на раскаленной спирали. Этот прием позволял максимально насытить титан водородом.

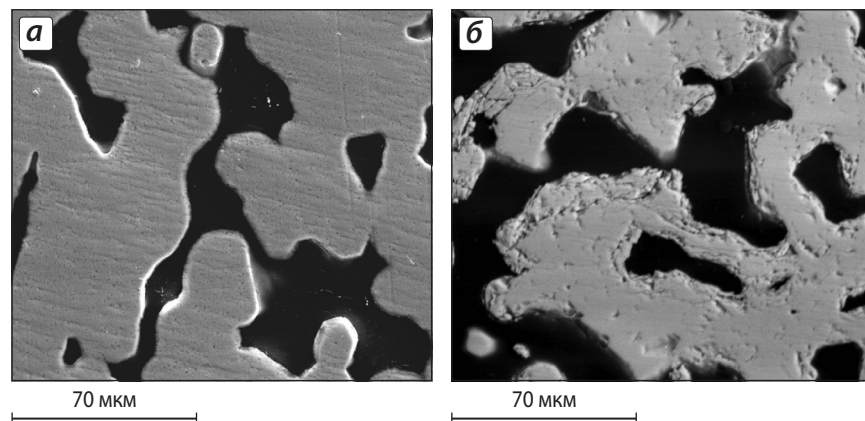


Рис. 3. SEM-структура поверхности (съемка со шлифа) титановой губки до (а) и после (б) СВС-гидрирования $HV_{20} = 96$ (а) и 169 (б)

Результаты SEM-исследования морфологии поверхности исходной и гидрированной губки титана, насыщенной водородом до заданной степени, приведены на рис. 4. Исходная губка представляет собой рыхлую пористую массу с развитой поверхностью с намечающимися упорядоченными слоями (см. рис. 4, а), что является результатом технологии ее получения. В морфологии поверхности гидрида титана, независимо от содержания водорода, слоистость структуры заметно увеличивается по сравнению с исходной губкой (рис. 4, б, в). Слои приобретают более правильную геометрическую форму, располагаются в определенном порядке, а мотивы этого порядка повторяются в пределах рассматриваемых областей. Расстояния между слоями меняются от микрометровых до наноразмерных. В поверхностных слоях гидрида титана (см. рис. 4, г) четко просматриваются следы растрескивания из-за напряжений, возникающих вследствие различных удельных объемов титана и гидрида.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПО ОБЪЕМУ ГУБКИ

Методом времяпролетной масс-спектрометрии исследовано распределение ионов H^+ и Ti^+ по се-

чению частиц губки после СВС-гидрирования в режимах недостатка и избытка водорода. В образце, полученном с недостатком водорода, ионов TiH_2 не обнаружено вообще, а ионы TiH распределены неравномерно по сечению частицы губки.

Губка гидрида, полученная с избытком водорода, в среднем отвечает стехиометрическому соединению TiH_2 , наблюдается равномерное распределение ионов H^+ и Ti^+ по сечению частицы. В центре отдельных, наиболее крупных частиц губки зафиксировано максимальное содержание водорода (отражено белым цветом), что может соответствовать сверхстехиометрическому составу (рис. 5). Наличие максимума концентрации H^+ в центре частицы можно объяснить следующим образом. В центр губки водород проникает в процессе прохождения фронта горения, т. е. при максимальной температуре, равной температуре горения. По мере продвижения фронта горения по исходному титану температура за фронтом падает, сгоревший участок губки охлаждается, скорость и глубина диффузии водорода уменьшаются. В крупных частицах губки образуется градиент температуры между центром и поверхностью. Количество поглощенного губкой водорода может достигать значений, превышающих стехиометрическое, что и было найдено при определении со-

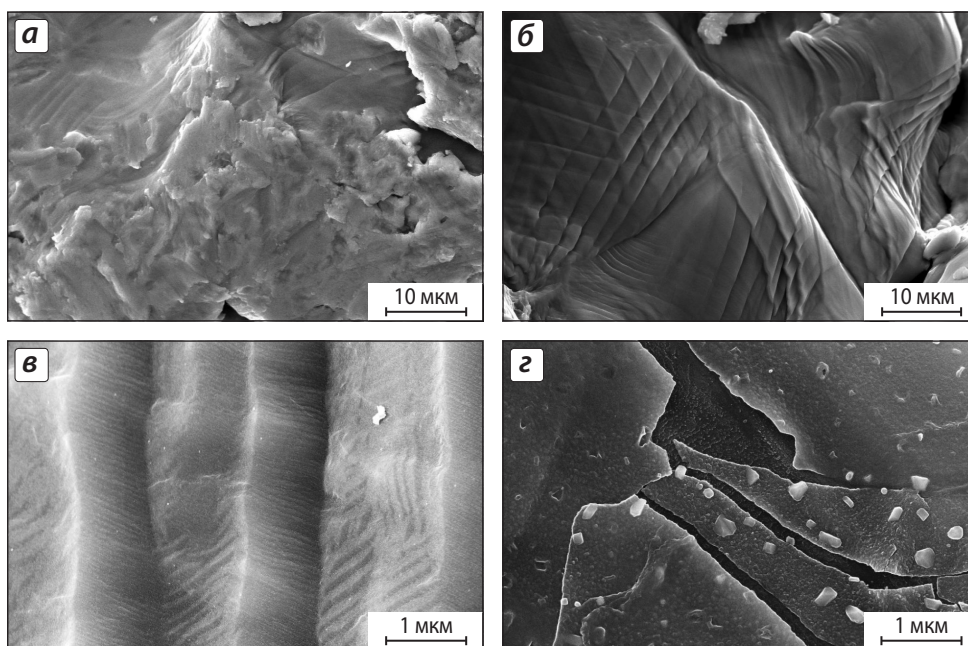


Рис. 4. Морфология поверхности губки титана

а – исходная губка; **б** – гидрированная с недостатком водорода ($TiH_{1,5}$); **в** – гидрированная с избытком водорода (TiH_2); **г** – гидрированная (TiH_2) со следами растрескивания

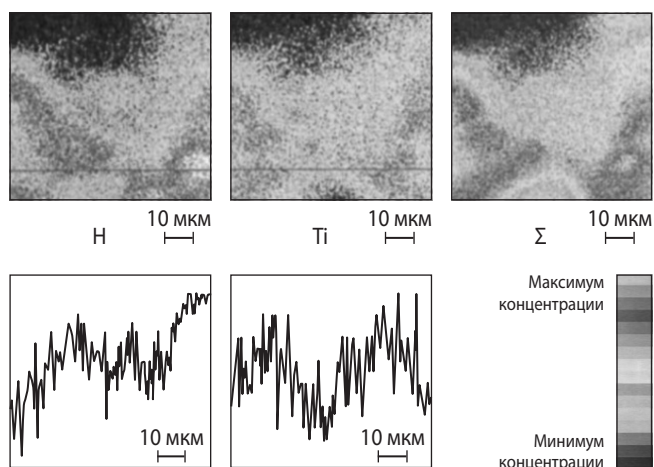


Рис. 5. Распределение ионов H^+ и Ti^+ по объему гидрированной титановой губки состава TiH_2

держания водорода двумя методами (в пересчете на TiH_x): по привесу ($TiH_{2,33}$) и по химическому анализу ($TiH_{2,25}$). Возможность получения в СВС сверхстехиометрических гидридов показана в работе [14] на гидриде гафния.

МЕХАНИЗМ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ МЕТОДОМ TRXRD

Результаты, полученные с помощью метода TRXRD, приведены на рис. 6. «Дифракционное кино» отображено в виде двухмерного поля в координатах угол–время, а интенсивность линии пропорциональна степени ее черноты. Можно видеть, что процесс носит явно стадийный характер. Дифракционная картина в процессе горения титана в водороде меняется следующим

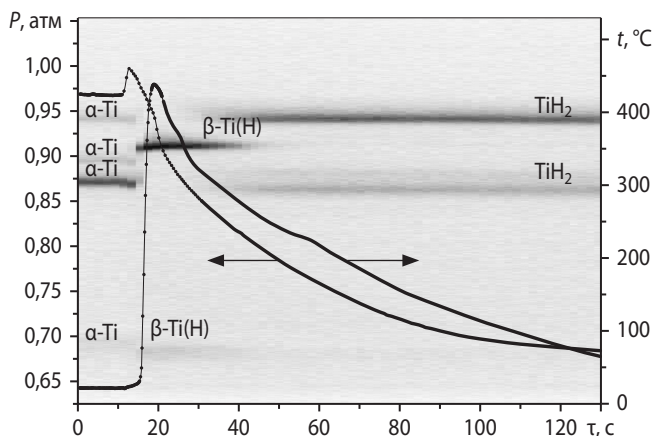


Рис. 6. Дифракционная картина СВС-гидрирования титана с термограммой процесса и изменением давления в системе

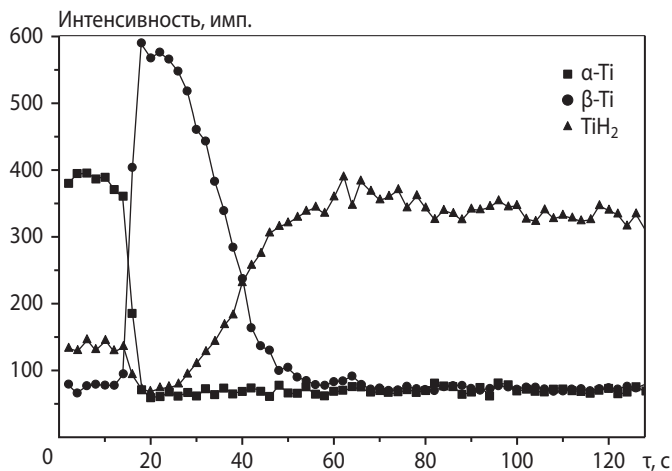


Рис. 7. Кинетика изменения интенсивности дифракционных линий в процессе гидрирования

образом. Во временном интервале от 0 до 10 с на рентгенограммах фиксируются дифракционные отражения только α -Ti. Далее с 10 до 20 с после поджига образца температура достигает своего максимума – 430 °C. Давление в камере сначала растет, за счет разогрева спирали, а затем падает, что обусловлено поглощением водорода титаном. На дифракционной картине полностью исчезают линии α -Ti, а появляется линия (100) β -Ti[H]. Начиная с $\tau = 30$ с, при падении давления и температуры на рентгенограммах возникают линии (111) и (200) фазы TiH_2 . Таким образом, формирование продукта носит стадийный характер: α -Ti \rightarrow α -Ti[H] \rightarrow β -Ti[H] \rightarrow TiH_2 .

Кинетика изменения интенсивности дифракционных линий β -Ti[H] и TiH_2 (рис. 7) показывает, что время нахождения материала в двухфазной области β -Ti[H]– TiH_2 (при снижении температуры от 350 до 300 °C) составляет 15–20 с. Полученные результаты согласуются с диаграммой состояния Ti–H. Водород, растворяясь в титане, более чем в 2 раза понижает температуру его полиморфного превращения, сужая область существования α -фазы и расширяя область существования β -фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс СВС-гидрирования титановой губки (–12 + 2 мм) в режимах недостатка и избытка водорода. Показано, что в первом случае наблюдается неравномерное распределение

водорода по объему губки. Насыщение водородом происходит с поверхности, в центральную часть губки водород не успевает проникнуть из-за его дефицита и диффузионных затруднений. Для равномерного распределения водорода по объему губки необходимо увеличить масштабный фактор, т. е. проводить гидрирование больших объемов материала, что уменьшит теплопотери при горении и позволит поднять температуру процесса, а следовательно, повысит скорость диффузии водорода в титане.

При синтезе гидрида титана в режиме избытка водорода состав формирующегося продукта, согласно данным времяпролетной масс-спектрометрии, стехиометрический с равномерным распределением ионов H^+ и Ti^+ по сечению частицы. В центре наиболее крупных частиц губки зафиксировано максимальное содержание водорода, соответствующее сверхстехиометрическому составу.

Проведено сравнение структуры поверхности титановой губки до и после СВС-гидрирования. Исходная губка представляет собой рыхлую пористую массу с развитой поверхностью и слоями неопределенной формы, что является результатом технологии получения губки. В гидриде титана, независимо от содержания водорода, слоистость структуры заметно увеличивается. Слои приобретают правильную геометрическую форму, располагаются в определенном порядке, а мотивы этого порядка повторяются. Расстояния между слоями меняются от микрометровых до наноразмерных. Из-за различных удельных объемов Ti и TiH_2 на поверхности частиц губки формируется пористый слой со следами растрескивания.

Методом времяразрешающей рентгеновской дифракции исследован механизм фазообразования при гидрировании титана. Установлено, что формирование конечного продукта проходит через ряд промежуточных фаз по твердофазному механизму: $\alpha-Ti \rightarrow \alpha-Ti[H] \rightarrow \beta-Ti[H] \rightarrow TiH_2$. На начальном этапе гидрирования наблюдается постепенное диффузионное насыщение титановой губки водородом с образованием твердого раствора. При достижении температуры полиморфного

превращения происходит трансформация кристаллической структуры $\alpha-Ti$ в структуру $\beta-Ti$ с последующим увеличением содержания водорода в $\beta-Ti$ до достижения им предельной концентрации и образованием фазы TiH_2 согласно диаграмме состояний $Ti-H$.

Работа выполнена при финансовой поддержке

Проекта РФФИ Укр-а 12-03-90436

«Физические основы формирования структуры и свойств конструкционных и функциональных материалов в условиях твердотельной диффузии водорода и примесей в высокочистых гидридах металлов IV-V группы, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза».

Авторы благодарны В. П. Кобыкову (посмертно)

за оформление проекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера и др. Пер. с англ. под ред. Р. А. Андриевского и К. Г. Ткача. М.: Атомиздат, 1973.
2. Корнилов И. И. Титан. Источники, системы, свойства, металлохимия и применение. М.: Наука, 1975.
3. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения / Пер. с англ. под ред. Н. Т. Чеботарева. М.: Мир, 1971.
4. Долуханян С. К., Нерсисян М. Д., Налбандян А. Б. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231, № 3. С. 675.
5. Долуханян С. К., Алексанян А. Г., Тер-Галстян О. П. и др. // Хим. физика. 2007. Т. 26, № 11. С. 36.
6. Агабабян Е. А., Харатян С. Л., Нерсисян М. Д., Мержанов А. Г. // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 4. С. 3.
7. Stepan G., Rosenband V., Gany A. // Third European Combustion Meeting ECM 2007. Haifa (Israel): Faculty of Aerospace Engineering Technion-Israel Institute of Technology, 2007. P. 1.
8. Ratnikov V. I., Borovinskaya I. P., Prokudina V. K. // Int. J. SHS. 2006. Vol. 15, № 2. P. 193.
9. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Пономарев В. И. и др. // Докл. АН СССР. 1993. Т. 328, № 1. С. 72.
10. Kovalev D. Yu., Prokudina V. K., Ratnikov V. I., Ponomarev V. I. // Int. J. SHS. 2010. Vol. 19, № 4. P. 253.
11. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975.
12. Гармата В. А., Петрунко А. Н., Галицкий Н. В. и др. Титан. М.: Металлургия, 1983.
13. Пат. 2385837 (РФ). Способ получения гидрида титана и устройство для его осуществления / В. И. Ратников, В. К. Прокудина, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. 2010.
14. Долуханян С. К. // Альтерн. энергетика и экология. 2005. № 11(31). С. 13.