

УДК 549.2.536.5

НИТРИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПАРЫ Ti–V И ОЦЕНКА ТЕРМО-ЭДС СИНТЕЗИРОВАННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА

© 2023 г. И. А. Ковалев¹, *, Г. С. Дробаха¹, Г. П. Кочанов¹, А. Н. Рогова¹, А. И. Ситников¹, А. А. Половинкин¹, С. В. Шевцов¹, К. Ю. Дёмин¹, А. А. Ашмарин¹, С. Н. Хвостов², А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²АО “Евромикс”, Кутузовский пр., 36, стр. 3, Москва, 121170 Россия

*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Контролируемой нитридизацией металлических пар Ti–V синтезированы керамические нитридные образцы заданных состава и формы. Установлены кинетические и вольтамперные зависимости взаимодействия металлических пар Ti–V с азотом. Для разных частей пары процесс азотирования характеризуется разными механизмами. Для чистых металлов формирование керамики, близкой к стехиометрическому составу, происходит через образование трех- и двухслойных градиентных структур. Нитридизация области спая, содержащего твердый раствор Ti–V, определяется химическим сродством титана и ванадия к азоту. Образование нитрида титана приводит к распаду твердого раствора Ti–V в спаяе и сепарации металлического ванадия на границах зерен. Скорость азотирования ванадия возрастает с уменьшением количества титана в твердом растворе. Проведена оценка величины термо-ЭДС системы Ti–V разной степени азотирования в интервале температур от –195.7 до +550°C. Установлены температурные зависимости термо-ЭДС и коэффициента Зеебека для металлокерамических и керамических структур. Для всех азотированных пар характерно монотонное увеличение термо-ЭДС во всем температурном интервале. Нитридизованные пары титан–ванадий заданного состава можно использовать в качестве керамических термоэлектрических преобразователей.

Ключевые слова: бинарные нитриды, термоэлектрические преобразователи, нитрид титана, нитрид ванадия, окислительное конструирование, керамика

DOI: 10.31857/S0002337X23120060, **EDN:** PHRNVT

ВВЕДЕНИЕ

Эффект Зеебека был открыт в 1821 году. В настоящий момент основное направление научных исследований сосредоточено на улучшении свойств уже известных и поиске материалов, перспективных для использования в качестве термоэлектрических преобразователей. Термоэлектрические преобразователи используются в источниках энергии и термометрии [1–4]. Для данного направления используются термоэлектрические преобразователи, называемые термопарами, принцип работы которых основан на эффекте Зеебека, заключающемся в возникновении электрического тока в цепи, состоящей из двух разнородных материалов, если контакты этих материалов находятся при разных температурах. На сегодняшний день известно множество термопар, каждая из которых в зависимости от решаемых задач имеет свою область применения [1]. Для термометрии в обла-

сти сверхвысоких температур (1300–2800°C) используются вольфрам–ренийевые термопары [5].

Высокие коэффициенты электропроводности керамики на основе нитридов титана и ванадия позволяют использовать ее в качестве термоэлектрических преобразователей в области рабочей температуры вольфрам–ренийевых термопар [6]. Известны работы по использованию электропроводящей керамики на основе нитридов металлов подгрупп титана и ванадия в качестве высокотемпературных проводников [7] и материалов электродов [8–10], которые применяли в виде пленок и пыленных на подложку покрытий. Информация о термоэлектрических свойствах преобразователей на основе компактных керамических нитридов отсутствует, поэтому исследование термоэлектрических свойств керамических пар является важной научной задачей.

Нитриды титана и ванадия характеризуются высокими температурой плавления и теплопро-

водностью, устойчивостью к коррозии и износу, стойкостью в агрессивных химических средах и высокой твердостью [11–14]. Эти свойства обуславливают востребованность нитридной керамики в машиностроении, металлообрабатывающей промышленности, энергетике, микроэлектронике и медицине, где она обычно используется в виде покрытий. Керамические изделия на основе нитридов создают методами компактирования порошков, которые вследствие сложности процесса спекания нитридов не позволяют получать массивные изделия сложной формы. Представленный ранее подход окислительного конструирования [15] позволяет создавать керамические изделия разной формы. Окислительным конструированием созданы керамические и композитные нитриды титана и ванадия различной стехиометрии [16, 17]. В данной работе представлены результаты исследования материалов, которые могут быть использованы в качестве высокотемпературных преобразователей.

Целью работы является синтез бинарных нитридов титана-ванадия и изучение их термоэлектрических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза бинарных нитридов использовали металлические ленты ванадия ВнПл-1 (ТУ № 48-4-373-76 [18]) и титана ВТ1-0 (ГОСТ № 19807-91 [19]) длиной 60 мм, сечением 3.0×0.3 мм, соединенные электродуговой сваркой неплавящимся электродом (TIG) в среде аргона марки ОСЧ 6.0. Для создания шва (спая) необходимой формы применяли легированные иттрием вольфрамовые электроды марки WY-20 с углами заточки от 60° до 90° . Внешний вид образца после сварки представлен на рис. 1.

Перед установкой в реактор образцы протравливали в растворе плавиковой кислоты и обезжировали в ацетоне (ГОСТ № 2603-79 [20]).

Нитридизацию образцов проводили резистивным нагревом в атмосфере азота марки ОСЧ 6.0 (ГОСТ № 9293-74 [21]) быстрым ($1000^\circ\text{C}/\text{мин}$) нагревом до 1900°C . Образцы выдерживали при заданной температуре в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мин. Температуру нитридации спая и ванадия контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO, а изменение тем-

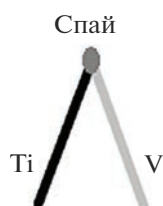


Рис. 1. Вид исходного образца после аргоновой сварки.

пературы нитридации титана — пирометром спектрального соотношения RXR PRO. Выбор температуры и контроля изотермичности процесса по ванадию обусловлен большей температурой плавления металлического ванадия по сравнению с титаном и меньшей температурой плавления нитрида по сравнению с нитридом титана. Кинетику насыщения металлов азотом определяли по привесу отдельных металлов. Погрешность измерения массы составляла ± 0.0001 г. В процессе синтеза контролировали изменение вольт-амперных характеристик образцов.

Фазовый состав спаев и порошковых проб нитридов определяли на вертикальном рентгеновском θ – 2θ -дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в монохроматизированном медном излучении. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [22].

Морфологию поверхности поперечных сколов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420, Carl Zeiss.

Микроструктуру металлических и керамических образцов изучали на оптическом инвертированном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 3 в белом поляризованном свете и дифференциально-интерференционном рельефном контрасте.

Состав фаз исследовали на электронном микроанализаторе Jeol JXA-iSP100, оснащенный детекторами вторичных (SE) и обратно-рассеянных (BED-C) электронов, а также энергодисперсионным детектором характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с образцом. Исследования проводили в режимах “точечный анализ” и “картирование”, а также построением карты распределения концентраций элементов по поверхности образца.

Испытания синтезированных материалов проводили в интервале температур от -195.7 до 550°C . Для достижения нижнего предела температур исследуемые образцы Ti–V и Ti–V–N_{1-x} охлаждали в жидком азоте с последующим плавным нагревом среды до комнатной температуры; для достижения верхнего предела температуры образцы нагревали в трубчатой печи в атмосфере аргона высокой частоты. Контроль температуры среды при проведении испытаний осуществляли при помощи термопары хромель–алюмель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электродуговой сваркой в месте контакта лент титана и ванадия формировали спай в виде капли диаметром ~ 1 мм. Соотношение концентраций титана и ванадия составляет 1 : 1 (табл. 1) и постоянно по месту соединения (рис. 2), что соответствует диаграмме состояния системы Ti–V [23]. Контакт металлов в области спая осуществляется через область твердого раствора.

Таблица 1. Результаты локального анализа (ат. %)

Спектр (рис. 2)	Ti	V	Al	Si
1	–	98.91	0.58	0.51
2	99.40	–	0.60	–
3	50.08	48.87	0.75	0.31
4	50.11	48.84	0.74	0.30
5	50.58	48.73	0.69	–

Контроль температуры нитридации проводили двумя пирометрами: для ванадия и для титана. Изменение температурных и вольтамперных характеристик индивидуальных металлов и металлической пары Ti–V от времени нитридации приведены на рис. 3а и 3б.

Зависимость изменения сопротивления от времени для пары Ti–V, так же как для индивидуальных металлов, характеризуется двухстадийностью, но сопротивление выше более чем в 2 раза. Начало

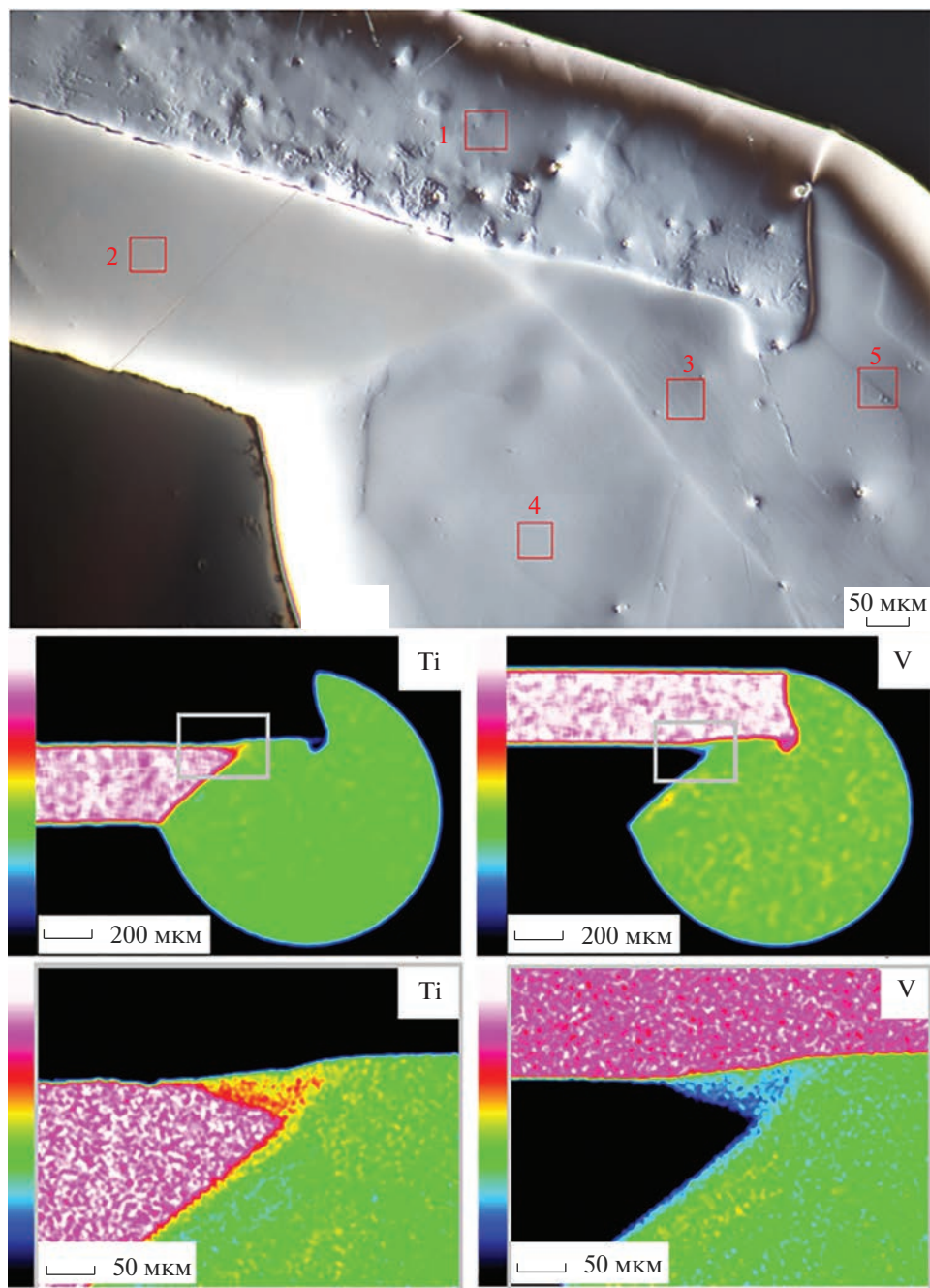


Рис. 2. Оптическое изображение поверхности шлифа металлического спаива в дифференциально-интерференционном рельефном контрасте и карта распределения концентраций элементов по поверхности образца.

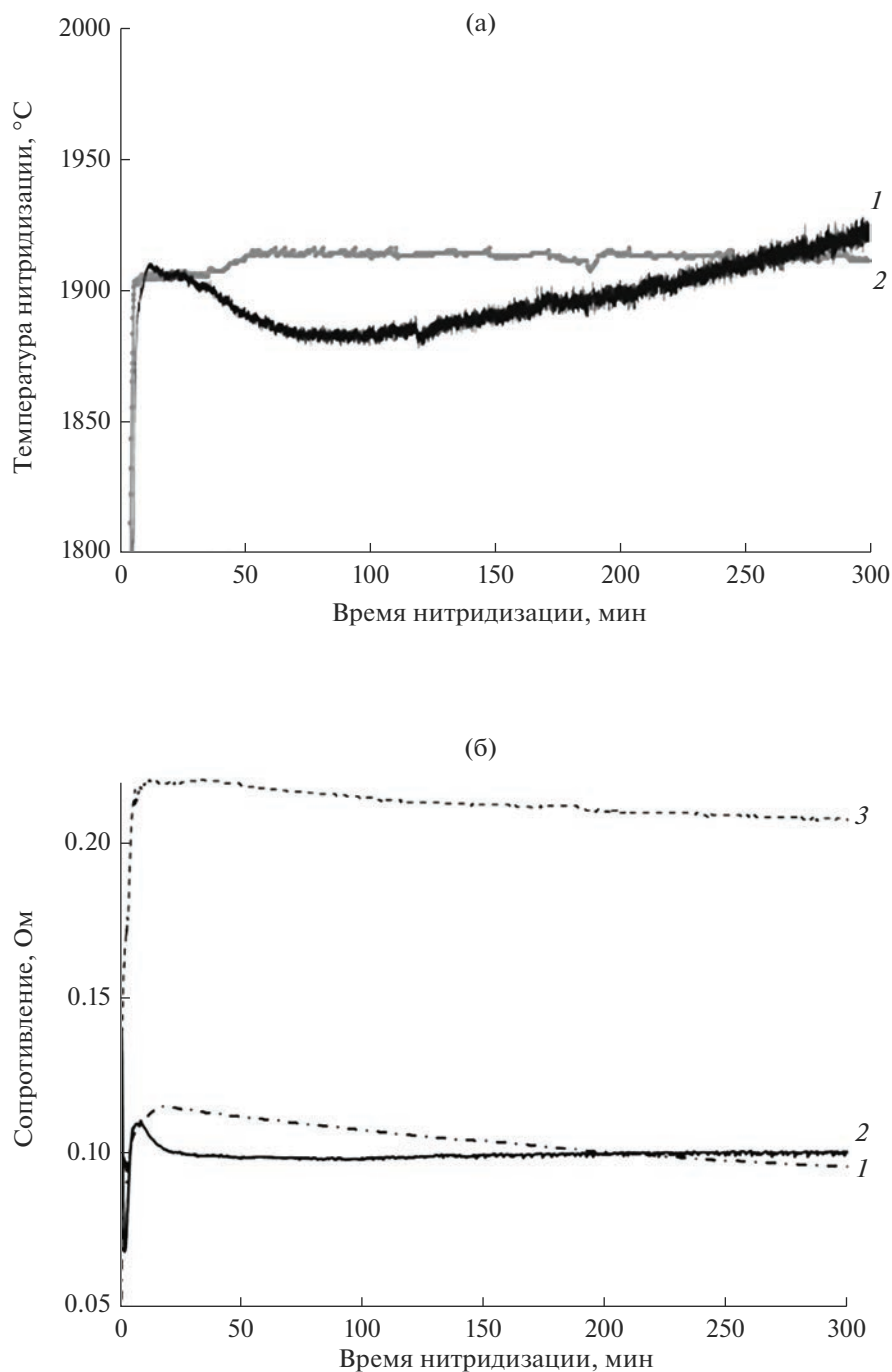


Рис. 3. Температурные (а) и вольтамперные (б) характеристики процесса нитридации индивидуальных металлов и металлической пары: 1 – Ti, 2 – V, 3 – Ti–V.

нитридации характеризуется резким повышением сопротивления вследствие образования твердого раствора азота в металле, имеющего большее по сравнению с чистыми металлами сопротивление. На завершающей стадии сопротивление практически не меняется. Отсутствие изменения сопротивления для ванадия после 200 мин азотирования указывает на окончание процесса его нитридации в паре.

Установленные зависимости изменений вольтамперных характеристик коррелируют с кинетикой насыщения азотом индивидуальных металлов, подробно исследованной для титана в интервале температур 1300–2000°C [24]. Зависимость температуры синтеза пары Ti–V от времени представлена на рис. 3а, где на начальной стадии нитридации Ti в паре наблюдается ее снижение, что связано с

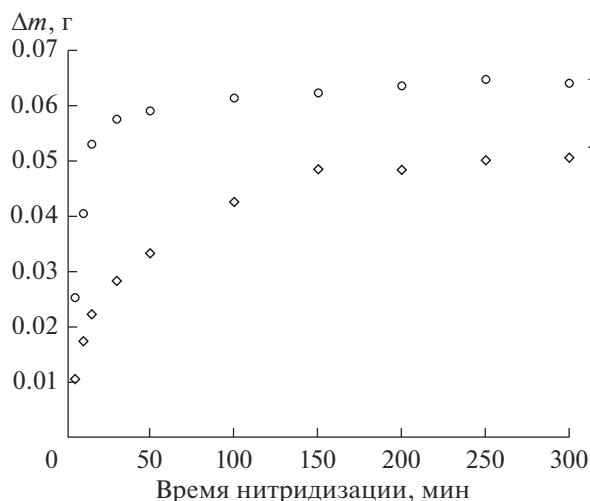


Рис. 4. Временные зависимости массы поглощенного азота для ванадия (1) и титана (2) в процессе нитридации.

повышением сопротивления в результате образования твердого раствора азота в титане.

На рис. 4 приведены зависимости массы поглощенного азота ванадием и титаном от времени нитридации при температуре 1900°C.

Для нитридов, синтезированных при 1900°C в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300 мин, исследовали фазовый состав. На рис. 5 представлены дифрактограммы порошков Ti и V после 50 мин азотирования. К этому моменту титан прореагировал с азотом с образованием трех фаз: $TiN_{0,3}$ — 74 мас. %, $TiN_{0,76}$ — 14 мас. % Ti_2N — 12 мас. % (рис. 5а).

В соответствии с кинетической кривой (рис. 4) скорость диффузии азота в ванадии выше, чем в титане, что подтверждается данными РФА (рис. 5б). Для азотированного ванадия зафиксированы две ГЦК-фазы с параметрами решетки 4,079 и 4,102 Å, причем фазы с меньшим параметром образовалось в ~7,4 раза больше. В соответствии с правилом Вегарда их стехиометрический состав — $VN_{0,84}$ и $VN_{0,88}$ соответственно.

Таблица 2. Результаты локального анализа (ат. %)

Спектр (рис. 10)	Ti	V	N
1	44.19	—	54.95
2	—	46.80	51.93
3	28.29	18.63	51.85
4	24.48	68.05	—
5	16.06	78.17	—
6	44.63	1.92	52.59
7	44.23	1.69	53.55
8	44.31	2.21	52.70

После 150 мин образовались три фазы нитрида титана состава TiN_x с ГЦК-структурой с разным содержанием азота: $x = 0,96$ (карт. № 87-0627), $x = 0,90$ (карт. № 31-1403), $x = 0,88$ (карт. № 87-0630) и значениями параметра решетки: 4,249, 4,242, 4,238 Å соответственно (рис. 6а).

Для ванадия, так же как и ранее, установлены две нитридные ГЦК-фазы с параметрами решетки 4,079 и 4,089 Å. В отличие от титана скорость насыщения ванадия азотом к 150 мин сильно уменьшилась (рис. 6б). Фазы $VN_{0,84}$ с меньшим параметром решетки образовалось больше, чем фазы $VN_{0,89}$.

После 300 мин керамическая пара Ti–V состояла из нитридов с высоким содержанием азота (рис. 7). Азотированный титан состоял из основной фазы $TiN_{0,90}$ с параметром 4,242 Å (карт. № 31-1403) и фазы с очень большим параметром кристаллической решетки — 4,282 Å. В порошковой пробе керамики нитрида ванадия фиксируются две ГЦК-фазы: основная фаза состава $VN_{0,81}$ с параметром 4,058 Å (карт. № 71-139) и следы фазы с параметром 4,100 Å, что, по расчетам, соответствует составу $VN_{0,91}$.

На рис. 8 представлена рентгеновская дифрактограмма порошковой пробы спая нитридной пары Ti–V. Из анализа дифрактограммы видно, что степень нитридации спая ниже, чем индивидуальных металлов пары. На скорость нитридации спая оказывают влияние геометрия и размер спая (рис. 2), а также химическое сродство каждого металла к азоту. Химическое сродство к азоту у титана выше, чем у ванадия. Поэтому на начальной стадии азотирования в спаяе, состоящем из твердого раствора TiV, первым вступает в реакцию титан, образуя фазу состава $TiN_{0,76}$ ($a = 4,244$ Å, карточка 87-0626), которой в начале процесса фиксируется значительно больше, чем фазы $VN_{0,81}$, что соответствует результатам рентгеновской дифрактометрии. По истечении 300 мин в спаяе фиксируются три фазы нитрида титана ($a_{TiN(1)} = 4,228$ Å, $a_{TiN(2)} = 4,212$ Å, $a_{TiN_{0,76}} = 4,244$ Å) и две фазы нитрида ванадия разной стехиометрии ($a_{VN} = 4,076$ Å, $a_{VN_{0,81}} = 4,057$ Å) (рис. 8).

На рис. 9 представлена морфология поверхности поперечных сколов нитридов каждого металла пары Ti–V.

Синтез керамики прямой нитридизацией металлов протекает через образование слоистых градиентных структур с разным содержанием азота. Трехслойная градиентная структура керамики на основе титана сохраняется до 50 мин синтеза (рис. 9а) и характеризуется внешним слоем состава $TiN_{0,76}$ толщиной ~20 мкм и слоем $TiN_{0,5}$. В центре находится слой твердого раствора азота в титане толщиной 17 мкм. Отмечена незначительная пористость с размером пор 1–5 мкм, поры локализованы по границам зерен в объеме среднего слоя и у границы с внешним слоем. Для керамики на

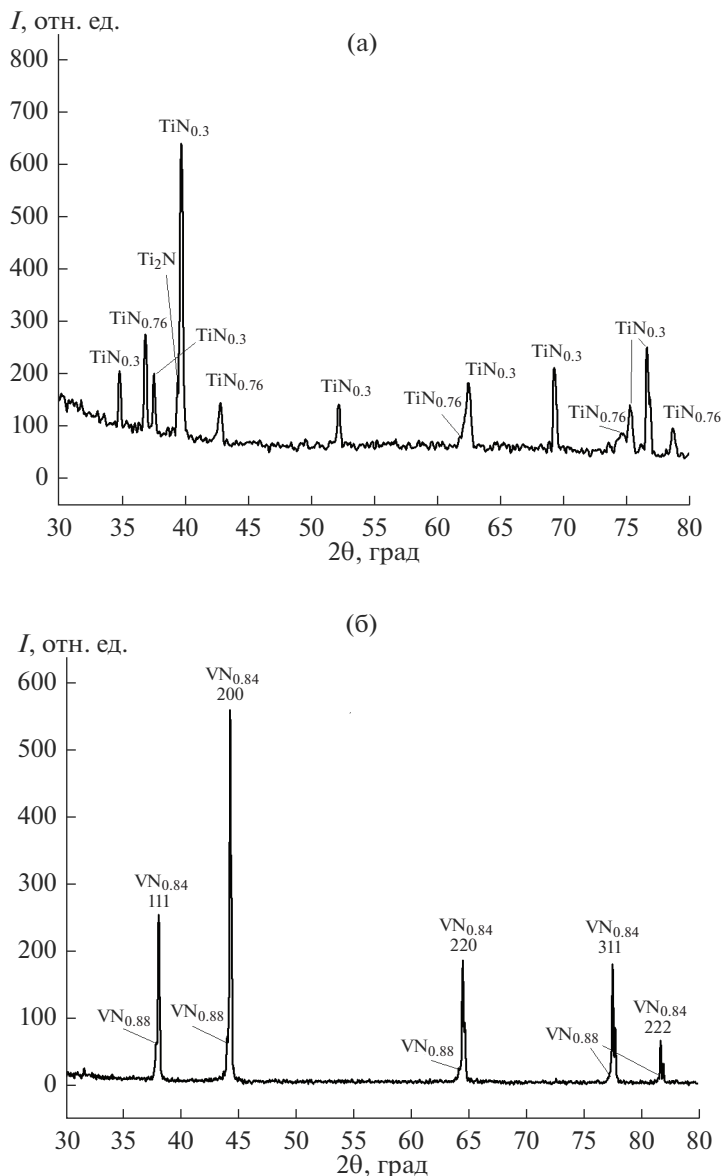


Рис. 5. Порошковые рентгеновские дифрактограммы Ti (а) и V (б), азотированных в течение 50 мин.

основе нитрида ванадия слоистость исчезает уже после 10 мин нитридации. К 50 мин в объеме керамики на основе ванадия в центре можно выделить геометрический образ границы в месте встречи диффузионных потоков (насыщения ванадия азотом) (рис. 9б). Приповерхностный слой толщиной 5–10 мкм характеризуется присутствием трехмерных дефектов в виде пор размером менее 1 мкм на поверхности зиде нитридной фазы (интеркристаллитное расположение). Металлическая фаза отсутствует, образование нитрида прошло на всю толщину образца.

Азотирование титана в течение 150 мин приводит к исчезновению металлической фазы, на ее месте наблюдали образование свободного объема в виде небольших узких полостей. Морфология

поверхности скола однородная, слоистость отсутствует, что указывает на завершение нитридации, что также подтверждается формой кинетической кривой.

В керамике на основе ванадия после 150 мин сохраняются дефекты (поры) по границам зерен и отмечается, что граница центра образца приобретает вид ломаной кривой (рис. 9г), что говорит о начале процесса собирательной рекристаллизации.

В процессе нитридации в течение 300 мин видимых изменений морфологии поверхности скола керамики VN_x не выявлено, что показывает высокую устойчивость нитрида ванадия к длительной выдержке при высокой температуре. Для керамики TiN_x после 300 мин отмечено начало

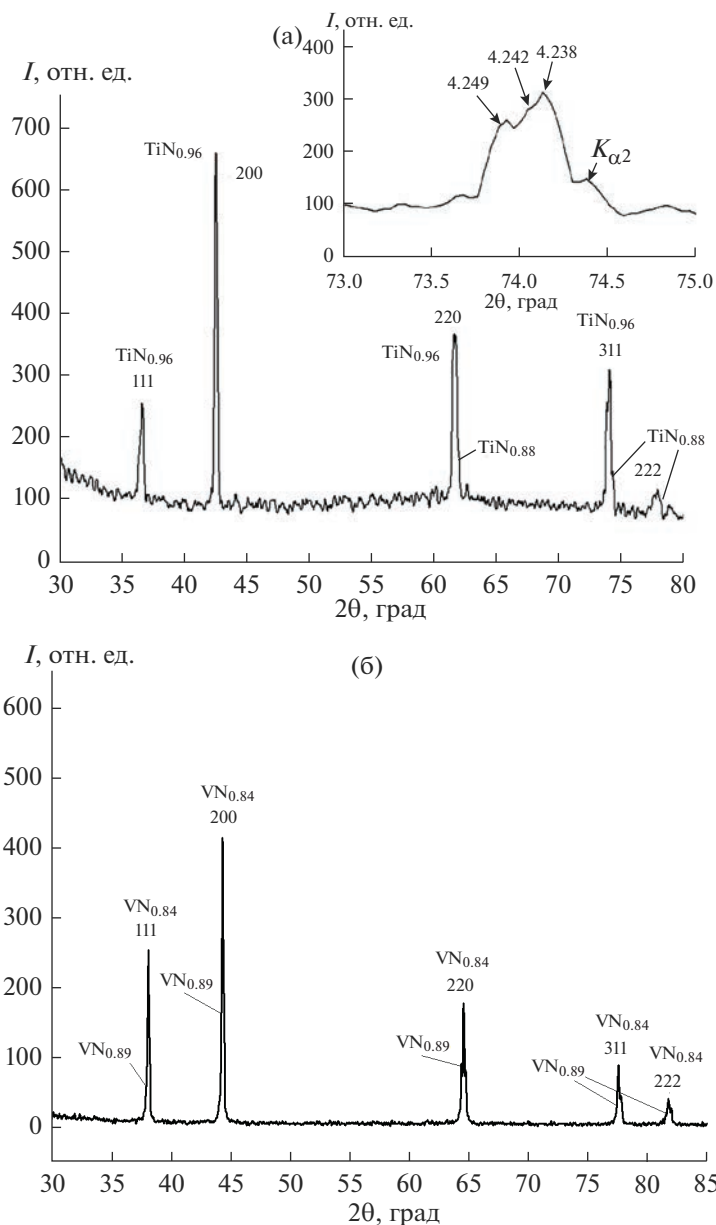


Рис. 6. Порошковые рентгеновские дифрактограммы Ti (а) и V (б), азотированных в течение 150 мин.

процесса рекристаллизации внутреннего объема (рис. 9в).

Распределение концентраций элементов в азотированном сплаве пары Ti–V (рис. 10, табл. 2) подтверждает данные РФА, что процесс нитридации сплава не завершен. Азотирование сплава Ti–V происходит в две стадии. На первой стадии обладающий большим сродством к азоту титан взаимодействует с азотом. Металлический ванадий концентрируется на границах зерен нитрида титана с образованием сплава с высоким содержанием ванадия в виде локальных включений размером до 100 мкм (рис. 10). При этом фаза с высоким содержанием металлического ванадия

РФА не фиксируется. Поскольку атомные радиусы Ti и V близки, возможно их взаимное замещение в различных структурах, в нашем случае атомы ванадия располагаются в структуре нитрида титана. Зафиксировать подобное замещение можно по перераспределению интенсивностей дифракционных максимумов из-за разницы атомного рассеяния рентгеновского излучения на атомах Ti и V. В случае титана и ванадия эти значения очень близки (для межплоскостного расстояния $d = 2.5 \text{ \AA} = 14.97$ и 15.81), поэтому задача практически невыполнима.

Для синтезированных материалов провели оценку величины термо-ЭДС в интервале темпе-

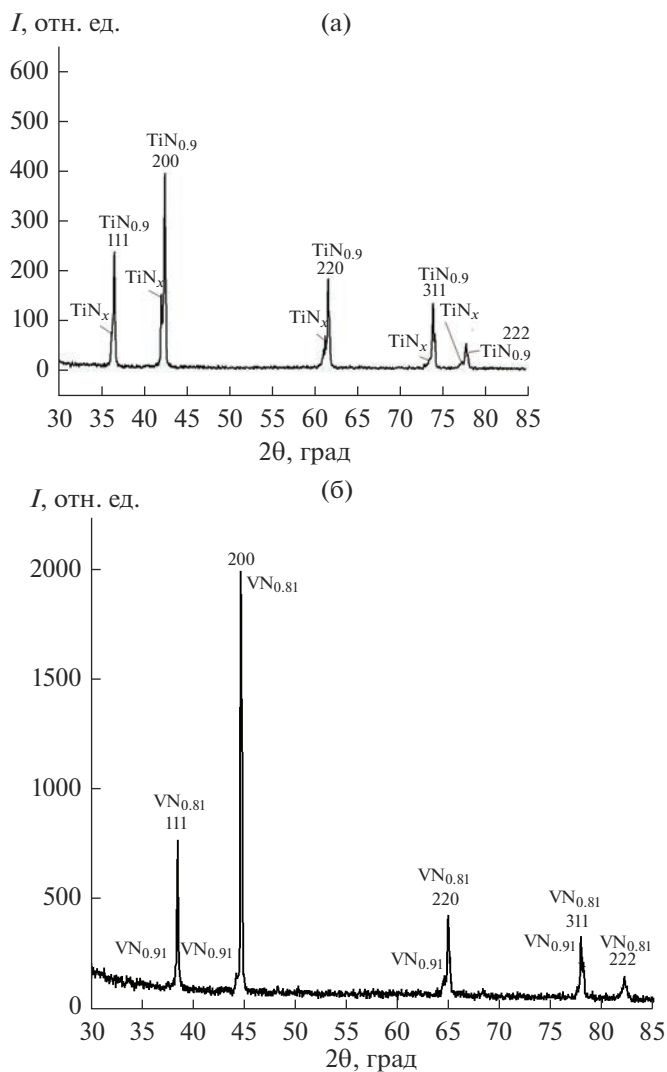


Рис. 7. Порошковые рентгеновские дифрактограммы Ti (а) и V (б), азотированных в течение 300 мин.

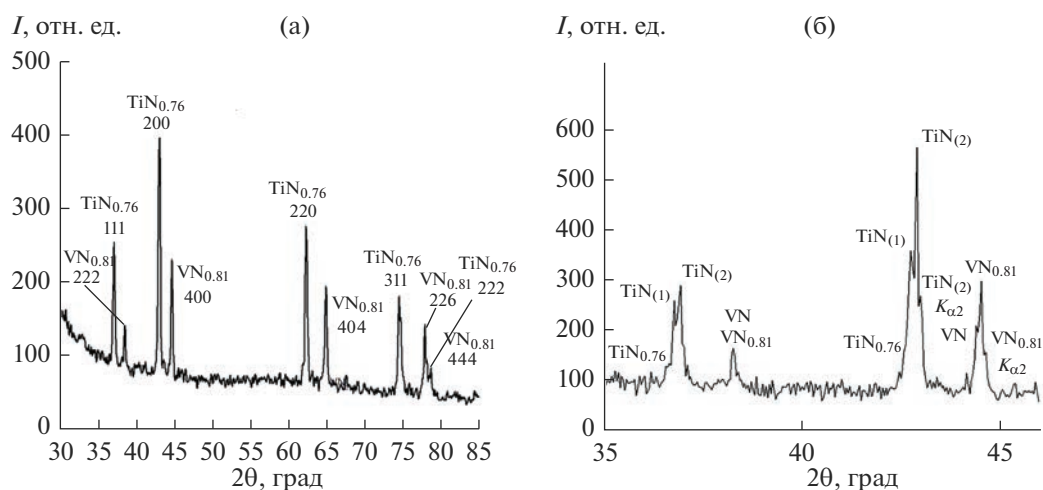


Рис. 8. Рентгеновская дифрактограмма спая нитридной пары Ti–V (1900°C, 300 мин).

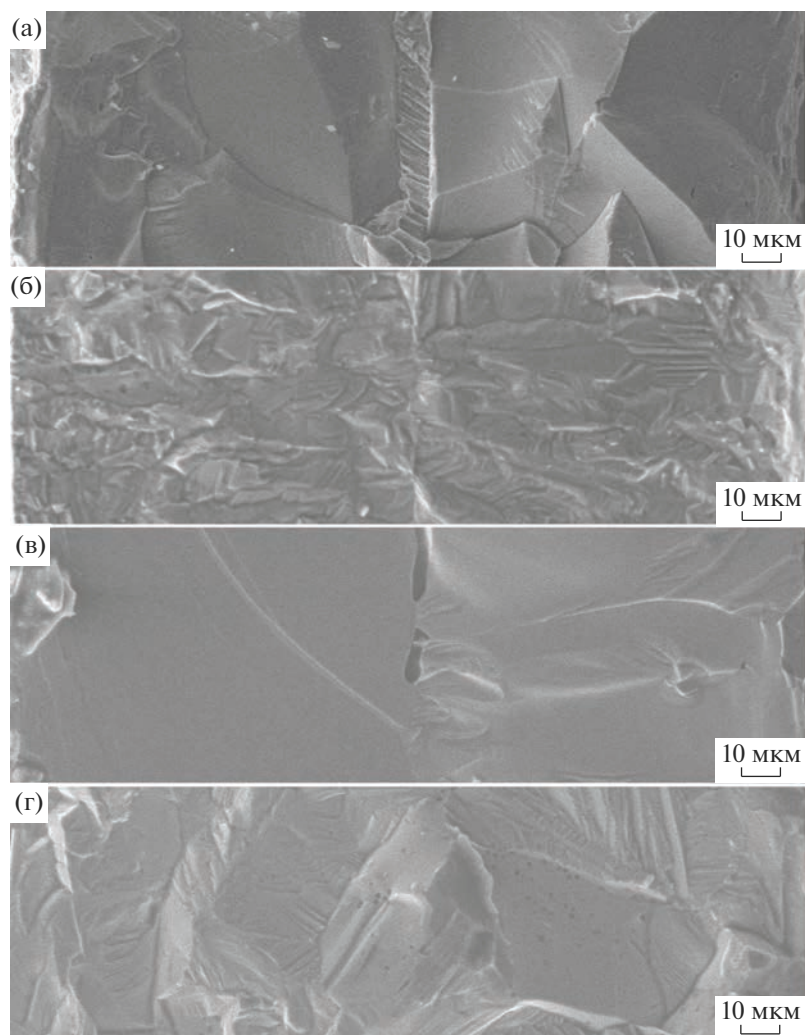


Рис. 9. РЭМ-изображения поверхности поперечных сколов керамики пары Ti–V после азотирования при 1900°C: TiN_x – 50 (а), 300 мин (в); VN_x – 50 (б), 150 мин (г).

ратур от –195.7 до 550°C. На рис. 11 представлены температурные зависимости термо-ЭДС и коэффициента Зеебека для разного времени нитридации пары Ti–V. Установлено, что характер температурных зависимостей коэффициента Зеебека

изменяется на противоположный для систем, нитридованных в течение 10, 50 и 100 мин, относительно металлической системы [25]. В случаях нитридации в течение 150, 200, 250 мин зависимости снова становятся похожими на зависимость для

Таблица 3. Значения коэффициента Зеебека при различных температурах и временах нитридации пары Ti–V

Время нитридации, мин	Коэффициент Зеебека, мкВ/К							
	100 К	200 К	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0	7.51	3.29	3.20	3.30	3.10	2.68	1.94	1.08
10	0	1.32	2.67	3.52	4.15	4.64	5.31	5.86
50	0.20	1.77	3.15	3.84	4.25	4.78	5.22	–
100	1.55	2.15	2.76	3.32	3.65	4.04	4.39	–
150	4.27	2.73	2.60	2.82	3.04	3.14	3.34	–
200	7.24	3.89	3.13	2.57	2.43	2.41	2.45	–
250	7.90	4.32	3.19	2.61	2.42	2.34	2.34	–
300	7.21	4.26	3.45	3.23	3.18	3.27	3.35	–

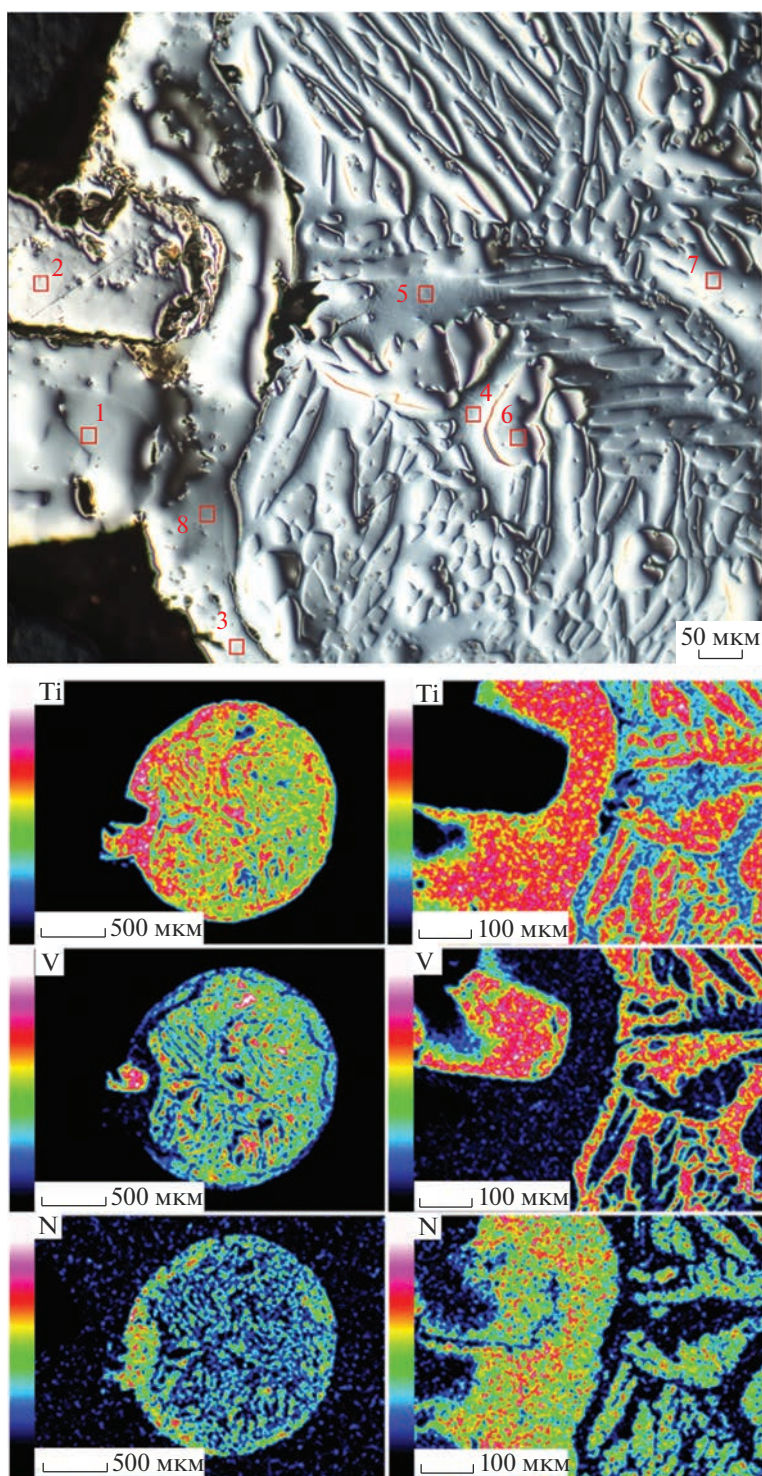


Рис. 10. Оптическое изображение поверхности поперечного шлифа с построением карты распределения концентраций элементов азотированного спая пары Ti–V (1900°C, 300 мин).

металлической пары в интервале до 300 К, однако дальнейшего уменьшения коэффициента Зеебека в температурном интервале от 300 до 800 К, как у металлической системы, не наблюдали. Для всех азотированных пар наблюдали

монотонное увеличение термо-ЭДС во всем интервале температур. В табл. 3 приведены значения коэффициента Зеебека при различных температурах для разных времен нитридации пары Ti–V.

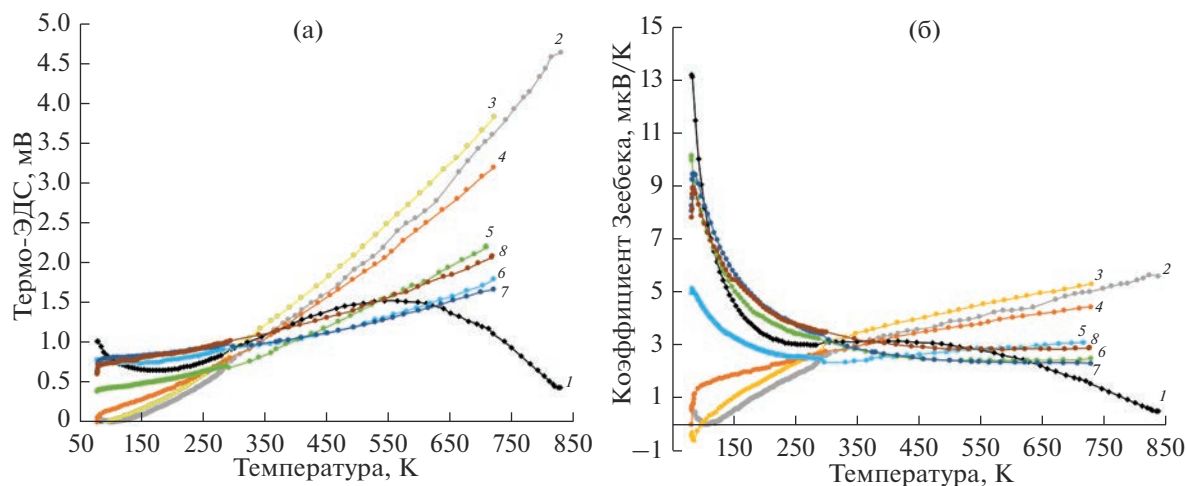


Рис. 11. Температурные зависимости величины термо-ЭДС (а) и коэффициента Зеебека (б) для металлической пары Ti–V до (1) и после нитридации в течение 10 (2), 50 (3), 100 (4), 150 (5), 200 (6), 250 (7) и 300 мин (8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резистивным нагревом металлических пар Ti–V в атмосфере азота при температуре 1900 °С в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мин синтезированы градиентные металлокерамические и керамические нитридные образцы заданной формы. Установлены кинетические и вольтамперные зависимости взаимодействия металлических пар Ti–V с азотом. Для разных частей пары процесс характеризуется разными механизмами. Изменение вольтамперных характеристик в процессе нитридации чистых металлов определяется электрической проводимостью образующихся фаз. На первой стадии азотирования происходит образование трехслойных градиентных структур с разным содержанием азота, которые в процессе дальнейшего взаимодействия с азотом превращаются в керамические нитриды состава $TiN_{0,9}$ и $VN_{0,89}$ с содержанием азота, близким к стехиометрическому. Скорость химической реакции азотирования титана значительно меньше, чем ванадия.

Нитридизация области спая характеризуется наличием в объеме образца твердого раствора Ti–V, взаимодействие которого с азотом определяется химическим сродством к азоту титана и ванадия. Быстрое формирование нитрида титана приводит к распаду твердого раствора Ti–V сплава с сепарацией металлического ванадия на границах зерен и его частичной нитридизацией. В процессе нитридации образовавшихся после распада твердого раствора включений ванадия возможно взаимное растворение нитридов титана и ванадия.

Обнаружено, что продолжительность процесса азотирования металлической пары определяется нитридизацией области спая. Это объясняется шарообразной формой сплава и ступенчатым механизмом нитридации твердого раствора.

Оценка величины термо-ЭДС синтезированных нитридов системы Ti–V проведена в интервале температур от –195.7 до 550 °С. Характер температурной зависимости термо-ЭДС и коэффициента Зеебека определяется составом и структурой керамики. Для всех азотированных пар характерно монотонное увеличение термо-ЭДС во всем температурном интервале. Для систем, нитридованных в течение 10, 50 и 100 мин, характер зависимости коэффициента Зеебека относительно металлической системы изменяется на противоположный. Для систем с временем нитридации 150, 200, 250 и 300 мин характер зависимости в интервале до 300 К подобен зависимости, установленной для металлической системы, однако в температурном интервале от 300 до 800 К уменьшения коэффициента Зеебека не происходит.

Нитридованные пары титан–ванадий заданного состава можно использовать в качестве керамических термоэлектрических преобразователей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-13-00324) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куритный И.П., Бурханов Г.С., Стадник Б.И. Материалы высокотемпературной термометрии. М.: Металлургия, 1986. 207 с.
2. Weiss J.D., Lazarus D. Pressure Dependence of the Thermoelectric Power of Sodium between 5 and 14 K // Phys. Rev. B. 1974. V. 10 № 2. P. 456–473. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.456>

3. *Mott N.F.* The Resistance and Thermoelectric Properties of the Transition Metals // *Proc. R. Soc. L.* 1936. P. A156368–382.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1936.0154>
4. *Cusack N., Kendall P.* The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature // *Proc. Phys. Soc.* 1958. V. 72. № 5. P. 898–901.
<https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/5/429>
5. *Блатт Ф.Дж., Шредер П.А., Фойлз К.Л., Грейг Д.* Термоэлектродвижущая сила металлов: Пер. с англ. / Под ред. Белашенко Д.К. . М.: Металлургия, 1980. 248 с.
6. *Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Рубцов И.Д., Шокодько А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования. Пат. RU 2759827 С1 (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН). 12.02.2021 г.
7. *Chernyavskii A.S.* Synthesis of Ceramics Based on Titanium, Zirconium, and Hafnium Nitrides // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 13. P. 1303–1327.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519130016>
8. *Achour A., Lucio-Porto R., Chaker M., Arman A., Ahmadpourian A., Soussou M.A., Boujtita M., Le Brizoual L., Djouadi M.A., Brousse T.* Titanium Vanadium Nitride Electrode for Micro-Supercapacitors // *Electrochem. Commun.* 2017. V. 77. P. 40–43.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.02.011>
9. *Zhou X., Chen H., Shu D., He Ch., Nan J.* Study on the Electrochemical Behavior of Vanadium Nitride as a Promising Supercapacitor Material // *J. Phys. Chem. Solids.* 2009. V. 70. № 2. P. 495–500.
<https://doi.org/10.1016/j.jpjcs.2008.12.004>
10. *Gregory O.J., Busch E., Fralick G.C., Chen X.* Preparation and Characterization of Ceramic Thin Film Thermocouples // *Thin Solid Films.* 2010. V. 518. № 21. P. 6093–6098.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.102>
11. *Ghailane A., Oluwatosin A.O., Larhlimi H., Hejjaj C., Makha M., Busch H., Fischer C. B., Alami J.* Titanium Nitride, $Ti_xN_{(1-x)}$, Coatings Deposited by HiPIMS for Corrosion Resistance and Wear Protection Properties // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 574. P. 151635.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151635>
12. *Qi R., Pan L., Feng Y., Wu J., Li W., Wang Z.* Evolution of Chemical, Structural, and Mechanical Properties of Titanium Nitride Thin Films Deposited under Different Nitrogen Partial Pressure // *Results Phys.* 2020. V. 19. P. 103416.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103416>
13. *Ravan B.A., Faghihnasi M., Jafari H.* Ab Initio Investigation of Mechanical and Thermodynamic Properties of Vanadium-Nitride // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 228. P. 237–243.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.082>
14. *He F., Zhao J., Hu Q., Liu Y., Huang Q., You Z., Lv X.* Gas-Based Reduction and Nitridation for Synthesis of Vanadium Nitride: Kinetics and Mechanism // *Powder Technol.* 2023. V. 427. P. 118757.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118757>
15. *Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А.* Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Докл. Академии наук. 2001. Т. 378. № 4. С. 492–499.
16. *Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Получение монокристаллического нитрида титана // Перспективные материалы. 2008. № 1. С. 56–59
17. *Кузнецов К.Б., Солнцев К.А., Чернявский А.С.* Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение: Пат. RU2337058 (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН). 2008.
18. ТУ48-4-373-76. Ванадиевые полосы, предназначенные для изготовления различных узлов, деталей и других целей. 1976 г.
19. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки (с изменением № 1). 1992.
20. ГОСТ 2603-79. Реактивы. Ацетон. Технические условия (с изменениями № 1–3). 1980.
21. ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73). Азот газообразный и жидкий. Технические условия (с изменениями № 1–3 и поправкой). 1976.
22. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. Pennsylvania: ICPDS. 1997.
23. *Лякишева Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996. С. 397–399.
24. *Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Zufman B.Ю., Огарков А.И., Шевцов С.В., Канькин С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Кинетика высокотемпературной нитридации титана // Неорган. материалы. 2016. Т. 25. № 12. С. 1306–1310.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16120058>
25. *Burkov A.T.* Thermoelectric Power of Metals at High Temperatures // *Module in Materials Science and Materials Engineering.* 2016. P. 1–8.