

Synthesis of porous NiAl-Ni₃Al alloys for metal supports of solid oxide fuel cells

A.S. Maznoy^{1,2,†}, A.I. Kirdyashkin^{1,2}, V.D. Kitler¹, A.N. Guschin¹, A.A. Solovyev², I.V. Ionov²
[†]maznoy_a@mail.ru

¹Tomsk Scientific center SB RAS, 10/4 Akademicheskoy av., 634055 Tomsk, Russia

²National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina av., 604050 Tomsk, Russia

Synthesis of porous Ni+20%Al alloys with controlled shape of parts and porous structure was investigated. Combustions synthesis in thermal explosion mode under controlled heat losses was used for the sintering. Here thin cylindrical sample, compacted from mixture of nickel and aluminum powders and placed between stainless steel plates, was heated up to a temperature at which occurs an exothermic interaction between the reacting powders. Exothermicity derives from heat of formation of Ni₃Al and NiAl phases. During the reaction the released heat sinks to the stainless steel plates, making it possible to preserve an original shape of the synthesized samples. Using stereometric metallography the effect of porosity and thickness of synthesized materials on following structure parameters was investigated: average sizes of frame elements, closed pores and through channels, specific surface and portion of open porosity. A structural particularity of synthesized materials which occurs under thermal gradients during explosion was revealed. Effect of temperature treatment of the synthesized material in an inert environment at 850 ÷ 1250 degrees centigrade on their pore structure, phase composition, permeability and strength was investigated. Porous materials with Ni₃Al-NiAl composition, 0.5 ÷ 4 mm thickness, 0.39 ÷ 0.57 porosity, the size of the transport pores of 4.5 ÷ 7 microns was obtained. Conditions under which synthesized materials has optimal properties for use as a support of solid oxide fuel cells were found.

Keywords: SOFC, metal support, nickel-aluminium.

Синтез пористых NiAl-Ni₃Al сплавов для несущей металлической основы твёрдооксидных топливных элементов

Мазной А.С.^{1,2,†}, Кирдяшкин А.И.^{1,2}, Китлер В.Д.¹, Гушин А.Н.¹, Соловьёв А.А.², Ионов И.В.²
[†]maznoy_a@mail.ru

¹Томский научный центр СО РАН, пр. Академический 10/4, 634055 Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия

В настоящей работе исследовался процесс получения тонкопористых изделий из сплава состава Ni+20 масс. %Al, заключающийся в использовании для спекания материала экзотермического эффекта образования интерметаллидов Ni₃Al и NiAl. Процесс спекания проводился методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, организованном в режиме теплового взрыва в условиях теплопотерь. Здесь, тонкий цилиндрический образец, спрессованный из реакционной смеси порошков никеля и алюминия, зажимался между стальными обкладками и данная компоновка подвергалась плавному нагреву до температуры начала экзотермической реакции. В ходе реакции тепло из образца отводится в обкладки, что позволяет сохранять размер и форму материала при тепловом взрыве. С использованием методов стереометрической металлогрфии получены зависимости параметров поровой структуры продуктов синтеза, таких как средние размеры элементов скелета, закрытых и открытых пор, удельная поверхность и доля открытой пористости, от общей пористости реакционных образцов и их толщины. Установлены особенности поровой структуры синтезированных материалов, обусловленные влиянием температурных градиентов, возникающих в образце в процессе теплового взрыва. Показано влияние температурной обработки синтезированных материалов в инертной среде при температурах 850 ÷ 1250°C на их поровую структуру, фазовый состав, газопроницаемость и прочность. Получены пористые образцы состава Ni₃Al-NiAl имеющие толщину 0,5 ÷ 4 мм, пористость 0,39 ÷ 0,57, размер транспортных пор 4,5 ÷ 7 мкм; установлены условия, при которых продукты синтеза обладают оптимальными свойствами для использования в качестве несущей основы твёрдооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: Твёрдооксидные топливные элементы, металлическая основа, никель-алюминий.

1. Введение

Твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства, преобразующие свободную энергию химической реакции в электричество. ТОТЭ состоит как минимум из трёх слоёв, обеспечивающих электрохимический процесс — пористый анод, газоплотный электролит и пористый катод. Помимо участия в электрохимическом процессе один из слоёв может выступать в качестве несущей основы всей ячейки. Так как керамические компоненты ТОТЭ способны к хрупкому разрушению, альтернативой является архитектура, когда функциональные слои наносятся на пористую металлическую основу (МО-ТОТЭ). Благодаря пластичности и высокой теплопроводности основы, МО-ТОТЭ потенциально приспособлены к быстрому пуску и термоциклированию, устойчивости к ударным и вибрационным нагрузкам [1]. Широко изучены ТОТЭ на несущей основе из нержавеющей стали. Так, в работе [2] показано, что МО-ТОТЭ на Fe-Cr основе способны выдерживать температурный удар 50°C/мин в диапазоне от 200 до 800°C в среде водорода, а по эффективности могут превосходить ячейки на несущем аноде (при долговременных тестах — 1000 часов при 650°C) [3]. Однако диффузия оксида хрома, образующегося на поверхности сталей при эксплуатации ячейки, отравляет функциональные слои ТОТЭ [4], что приводит к необходимости использования специальных диффузионных барьерных слоёв [5]. Поэтому интерес представляет применение интерметаллидов не содержащих хром, например сплавов на основе интерметаллидов никеля и алюминия [6], которые способны работать в окислительной среде вплоть до 1200°C [7, 8].

Для нанесения функциональных слоёв на металлическую основу без риска окисления последней возможно использование специальных методик вакуумного напыления [9]. Для формирования как можно более тонких слоёв электродов и электролита поверхность металлической основы должна быть тонкопористой с низкой шероховатостью поверхности. Выделяют 3 основных подхода к получению металлических основ ТОТЭ — вспенивание расплавов металла [6], изготовление квазипористых материалов, таких как перфорированные пластины [10] и порошковые технологии спекания, нашедшие наиболее широкое применение. При спекании порошков Ni и Al необходимо учитывать большой тепловой эффект образования фаз NiAl и Ni₃Al — 118,4 кДж/моль и 153,1 кДж/моль соответственно [11]. Если скорость нагрева составляет более 5 К/мин, при достижении температуры плавления алюминия в объёме спекаемого изделия возникает бурная экзотермическая реакция образования интерметаллидов (тепловой взрыв), что приводит к сплавлению материала с потерей его изначальной формы. Для получения пористых Ni-Al изделий применяют метод реакционного спекания [12], где для предотвращения реализации режима теплового взрыва используют скорости нагрева порядка 1°C/мин и многочасовые ступенчатые выдержки [13]. Однако экзотермический эффект можно использовать непосредственно для синтеза материала, что нашло эффективное применение

в методе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [14,15]. Так как для несущей основы требуется получения изделий толщиной 1 ÷ 2 мм, что значительно ниже критического диаметра, при котором возможна реализация волнового режима синтеза [16], процесс СВС необходимо проводить в режиме теплового взрыва. Здесь при нагреве образца до критической температуры возникают условия для протекания реакции во всём объёме реакционной среды, при этом температура процесса на величину предвзрывного разогрева превышает адиабатическую температуру горения. Поэтому для недопущения расплавления образца необходимо либо снижать экзотермичность реакционной среды, либо проводить синтез в условиях интенсивных теплопотерь. Данные приёмы ранее были применены нами для получения несущих металлических основ ТОТЭ, имеющих состав Ni+10мас.%Al [17]. Однако оптимальным сочетанием прочности и коррозионностойкости в системе никель-алюминий обладают двухфазные структуры из Ni₃Al и NiAl [18], содержащих алюминий в диапазоне 13,3–31,5 мас. %. В данной работе рассмотрены особенности поровой структуры и функциональных характеристик материала состава Ni+20мас.%Al, синтезированного методом СВС в режиме теплового взрыва в условиях теплопотерь.

2. Материалы и методика эксперимента

Реакционная шихта смешивалась согласно соотношению Ni+20мас.%Al. В качестве компонентов реакции использовались порошки никеля марки УТ-1 (чистота 99,9, размер < 10 мкм) и алюминия марки АСД-4 (чистота 98,8, размер < 10 мкм). Порошковая смесь тщательно перемешивалась в смесителе турбуле в течение 6 часов и формовалась в цилиндрические образцы диаметром 20 ÷ 80 мм, высотой 0,3 ÷ 4 мм в прессформе с приложением механической нагрузки до 250 МПа. Процесс синтеза проводился путём нагрева образца до критической температуры, при которой происходит тепловой взрыв СВС. Реакционный образец размещался между обкладками диаметром 20 ÷ 80 мм, толщиной 5 мм и шероховатостью поверхности 3 мкм, выполненными из нержавеющей стали. Зажим образца между обкладками осуществляется с усилием 0,2 МПа. Зажатый таким образом образец размещался внутри печи сопротивления в среде аргона при давлении 0,1 МПа, скорость нагрева составляла 5°C/мин. Температура процесса фиксировалась BP5/BP20 термопарой, диаметр спая 100 мкм. С целью стабилизации состава и структуры материала после СВС, образцы подвергались отжигу в печи при температурах 850 ÷ 1250°C в среде аргона при давлении 0,1 МПа и выдержках до 1 часа.

Коэффициент проницаемости пористых материалов определяли путём измерения количества азота Q вязкостью η , проходящего через образец толщиной h , площадью сечения F в единицу времени при заданном перепаде давления ΔP :

$$K = \frac{\eta Q h}{\Delta P F}. \quad (1)$$

Для анализа параметров пористости материалов использовался металлографический анализ с применением микроскопа CarlZeiss «Axiovert 200 M – Mat», программного обеспечения «ImageScore» и стереометрических методик [19]. Определялись следующие параметры поровой структуры: средний размер элементов скелета D_E , удельная поверхность открытой пористости S_s (размерность мм^{-1} или $\text{мм}^2/\text{мм}^3$), диаметр поровых каналов D_c , средний размер замкнутых пор D_p и их количество N в единичном объёме материала 1 мм^3 , долю открытой пористости β . Фазовый состав продукта определялся методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000 и базы данных «PDF4+». Химический состав определялся методом микрорентгеноспектрального анализа на приборе Camebax Micro-Beam. Исследования морфологии поверхности образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515. Прочность образцов исследовалась на Instron Testing Machine, Model # 3369 методом трёхточечного изгиба — исследования проводились на образцах шириной $15 \div 25 \text{ мм}$, расстояние между опорами 30 мм , скорость передвижения таверсы $0,4 \text{ мм/с}$.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследовалось влияние на характеристики продуктов синтеза общей пористости реакционных образцов и их толщины. В первом случае исследовались образцы массой $1,5 \text{ г}$, полученные при усилиях прессования $30 \div 220 \text{ МПа}$. Установлено, что с ростом усилия прессования пористость реакционных образцов уменьшается с $0,42$ до $0,23$. Для получения разнотолщинных образцов навески реакционной шихты массой $0,5 \div 5 \text{ г}$ прессовались усилием 100 МПа . Пористость полученных образцов не зависела от массы навески и составляла $0,33$. Как показали исследования, реакция синтеза протекает в виде быстропотекающего саморазогрева порошковой системы от $T_E \approx 580 \div 640^\circ\text{C}$, (критическая температура взрыва) на величину $\Delta T \approx 25 \div 220^\circ\text{C}$ (амплитуда взрывного разогрева) за время $\Delta t \approx 0,5 \div 1,8 \text{ с}$.

Установлено, что после проведения синтеза пористость материалов превышает исходную на $10 \div 15\%$. Это связано как с увеличением объёма образца в процессе синтеза $\Delta_v \approx 6\%$, так и с изменением плотности вещества Δ_p в ходе реакции. Согласно диаграммы состояния Ni-Al [20], равновесным составом продуктов состава Ni+20 масс. %Al является $63,35\text{масс.}\% \text{Ni}_3\text{Al} + 36,65\text{масс.}\% \text{NiAl}$. Принимая $\rho(\text{Ni}) = 8,9 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{Al}) = 2,7 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{Ni}_3\text{Al}) = 7,5 \text{ г/см}^3$ и $\rho(\text{NiAl}) = 5,63 \text{ г/см}^3$, увеличение плотности составляет $\Delta_p \approx 9\%$.

На рисунках 1 и 2 представлены зависимости параметров поровой структуры от общей пористости синтезированных материалов. Установлено, что с ростом пористости в диапазоне от $0,39$ до $0,56$ структура материала переходит от преобладающе закрыто-пористой к преобладающе открыто-пористой. Трендов в изменении параметров поровой структуры в зависимости от толщины образцов в диапазоне $0,3 \div 4 \text{ мм}$

не обнаружено. Для несущей основы ТОТЭ желательно использовать пористые материалы с максимальной долей открытой пористости и минимальными размерами структурных элементов (пор, элементов скелета). Установлено, что оптимум данных свойств достигается при пористости $0,48$ — синтезированные материалы характеризуются максимальным значением удельной поверхности открытой пористости, доля которой в материале составляет 70% , при этом размер порового канала равен $4,5 \text{ мкм}$.

На рисунке 3 представлены характерные зависимости параметров поровой структуры синтезированных материалов от безразмерной величины X , которая определяется как отношение расстояния от боковой поверхности образца в направлении центра, к его толщине. Установлено, что синтезированные материалы имеют градиент параметров поровой структуры в радиальном направлении — периферийный пояс материала шириной около $2x$ его толщин обладает тонкопористой структурой. Аналогичный градиент поровой структуры обнаружен и по толщине материалов, однако глубина тонкопористого слоя незначительна в сравнении с толщиной образца. Следует отметить, что исходные порош-

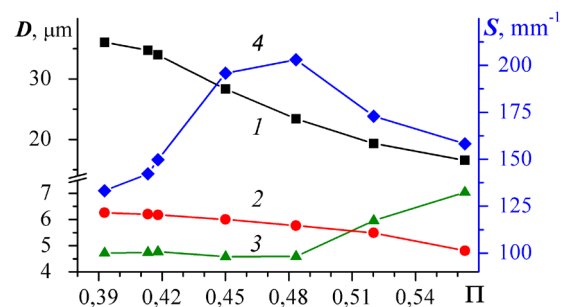


Рис. 1. Зависимости средних значений размеров элементов скелета (кривая 1), замкнутых пор (кривая 2), порового канала (кривая 3) и удельной поверхности открытой пористости (кривая 4) от пористости синтезированных материалов.

Fig. 1. Dependences of structure characteristics on porosity of synthesized materials. Average sizes of skeleton elements (curve 1), closed pores (curve 2), thorough pores (curve 3) and specific surface area of open porosity (curve 4).

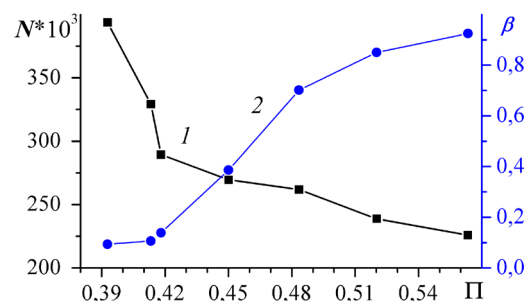


Рис. 2. Зависимости количества замкнутых пор в 1 мм^3 объёма материала (кривая 1) и доли открытой пористости (кривая 2) от пористости синтезированных материалов.

Fig. 2. Dependences of the number of closed pores in the volume of 1 мм^3 (curve 1) and open porosity fraction (curve 2) on porosity of synthesized materials.

ковые образцы не имели данных градиентов параметров пористости. Появление градиентной структуры может быть объяснено эффектами капиллярного перераспределения расплава под действием градиента температур [21,22]. В момент теплового взрыва температура реакционного образца существенно превышает температуру окружающей среды. Это приводит к теплотерям с боковой поверхности и возникновению температурного градиента в радиальном направлении образца. Известно, что в момент теплового взрыва происходит плавление и капиллярное растекание алюминия по пористому никелевому каркасу, после чего образование целевых интерметаллидов определяется диффузионным перераспределением компонентов между твёрдофазными слоями промежуточных продуктов реакции [23]. Скорость движения расплава в канале, концы которого находятся при разных температурах, можно оценить по уравнению Гагена-Пуазейля:

$$V = \frac{\Delta P_c \cdot r^2}{8\eta l}, \quad (2)$$

где ΔP_c — перепад капиллярного давления на концах капилляра, r и l — радиус и длина капилляра, η — вязкость расплава. Величину ΔP_c можно определить, зная поверхностное натяжение расплава σ и угол смачивания α , как:

$$\Delta P_c = \frac{2}{r} (\delta_1 \cos \alpha_1 - \delta_2 \cos \alpha_2). \quad (3)$$

Угол смачивания никеля расплавом алюминия при температуре вблизи точки плавления алюминия составляет $\alpha \approx 120^\circ$. Однако с повышением температуры значение α снижается, так при 800°C $\alpha \approx 20^\circ$. Принимая $\sigma = 0,87 \text{ Н/м}$ [24], $r = 5 \text{ мкм}$, $\eta = 0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$ [25] и $l = 10 \text{ мм}$, скорость движения расплава составит $V = 0,15 \text{ м/с}$. Таким образом, в момент теплового взрыва могут реализоваться условия для миграции расплава, что может определять структуру периферийных слоёв. Данный вопрос представляет самостоятельный интерес с точки зрения изучения динамики процесса теплового взрыва и требует дальнейших исследований.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что в составе синтезированных материалов помимо фаз Ni_3Al и NiAl имеется свободный никель. На рисунке 4 представлена структура материала, полученная методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что свободный никель находится внутри элементов скелета, его окружает слой, содержащий 13,3 масс.% алюминия (предположительно фаза Ni_3Al); внешний слой вещества содержит 31,5 масс.% алюминия (предположительно фаза NiAl). Установлено, что отжиг при скоростях нагрева и охлаждения 5°C/мин с выдержкой при температурах $850 \div 1250^\circ\text{C}$ в течение часа не приводит к изменению внешних форм и размеров синтезированных материалов. Анализ отожженных материалов показал, что для диффузионного выравнивания состава материала достаточно проведения часового отжига при температуре 850°C (рисунк 5).

На рисунке 6 представлены зависимости количества и размера замкнутых пор в синтезированных и отожженных материалах в зависимости от их толщины. Установлено, что стабилизирующий отжиг материалов

приводит к появлению большого количества замкнутых пор у материалов с толщинами менее 1,5 мм. Экспериментально установлено, что амплитуда взрывного разогрева ΔT уменьшается с 220°C для образцов толщиной 4 мм до 25°C для образцов толщиной 0,3 мм. Так как коэффициенты твёрдофазной диффузии существенно зависят от температуры, снижение величины ΔT приводит к снижению степени превращения вещества в целевой интерметаллид при реализации теплового взрыва. В процессе отжига на месте зон, обогащённых никелем, возникает диффузионная пористость, что известно как эффект Киркендалла [11]. Диффундирующее вещество при этом переносится на поверхность элементов пористого скелета. Размер транспортных пор и, следова-

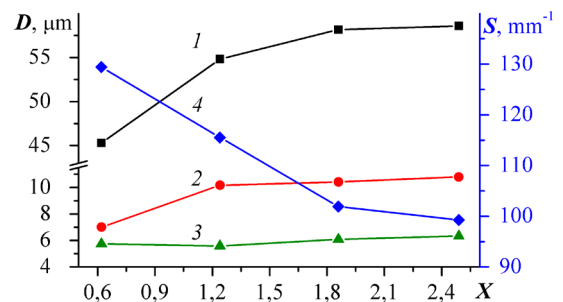


Рис. 3. Распределение средних значений размеров элементов скелета (кривая 1), замкнутых пор (кривая 2), порового канала (кривая 3) и удельной поверхности открытой пористости (кривая 4) в радиальном направлении материала.

Fig. 3. Distribution of structure characteristics in radial axis of synthesized materials. Average sizes of skeleton elements (curve 1), closed pores (curve 2), through pores (curve 3) and specific surface area of open porosity (curve 4).

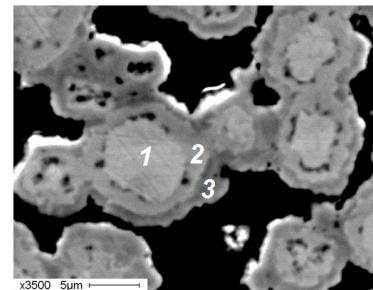


Рис. 4. Структура образцов после синтеза. Сканирующая электронная микроскопия. 1 – Ni, 2 – Ni_3Al , 3 – NiAl .

Fig. 4. Scanning electron microscopy image of synthesized material. 1 – Ni, 2 – Ni_3Al , 3 – NiAl .

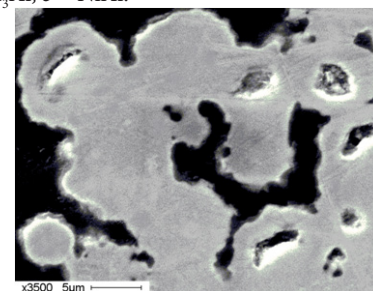


Рис. 5. Структура образцов после отжига. Сканирующая электронная микроскопия.

Fig. 5. Scanning electron microscopy image of material after annealing.

тельно, газопроницаемость (рисунок 7) при этом уменьшаются.

Установлено, что отожжённые материалы толщиной более 1,5 мм обладают коэффициентом газопроницаемости на уровне $1,2 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$. Подобным уровнем газопроницаемости обладают традиционные Ni-YSZ несущие аноды, получаемые методом спекания [26]. Прочность на изгиб синтезированных материалов в диапазоне пористостей $P = 0,39 \div 0,56$ можно аппроксимировать линейной зависимостью $\sigma_b = 234,4[\pm 19,4] - P \cdot 346[\pm 42] \text{ МПа}$. Прочность на изгиб отожженных материалов характеризуется повышением прочности $\sigma_b = 468[\pm 28,7] - P \cdot 669[\pm 60] \text{ МПа}$. Аналогичным уровнем прочности характеризуются спечённые несущие аноды производства SOFCMAN, China (<http://sofc.com.cn/>).

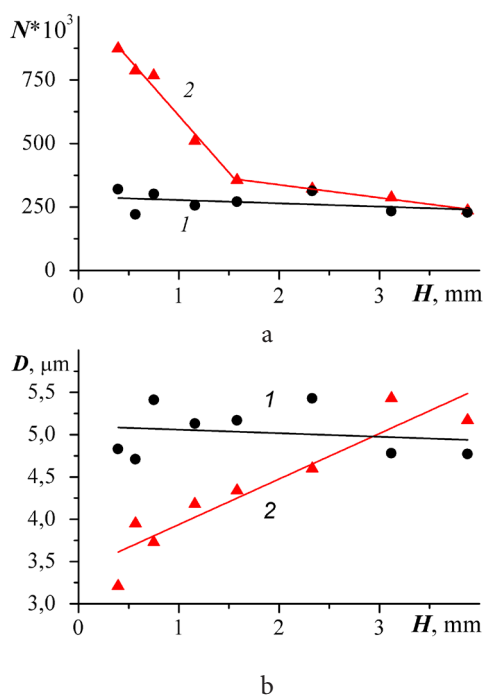


Рис. 6. Зависимости количества замкнутых пор в 1 мм^3 объёма материала (часть а) и среднего размера замкнутых пор (часть б) от толщины материалов после синтеза (кривые 1) и после отжига (кривые 2).

Fig. 6. Dependences of the number of closed pores in the volume of 1 mm^3 (part a) and average size of closed pores (part b) on thickness of materials after synthesis (curves 1) and after annealing (curves 2).

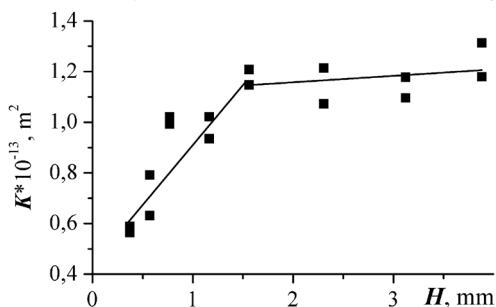


Рис. 7. Зависимость коэффициента газопроницаемости материалов после отжига от толщины.

Fig. 7. Dependence of permeability coefficient on thickness of annealed materials.

4. Выводы

Показана возможность получения плоских изделий из пористого интерметаллида состава Ni+20%Al, адаптированных для использования в качестве несущей основы ТОТЭ, которые характеризуются толщиной $0,5 \div 4 \text{ мм}$ и тонкопористой структурой поверхности. Для получения материалов использовалась двухстадийная температурная обработка. Первая стадия заключается в проведении процесса теплового взрыва СВС в условиях теплопотерь, вторая — в высокотемпературном отжиге полученных образцов при температуре свыше 800°C . Обсуждаемая в данной статье технология позволяет проводить синтез пористых материалов со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин.}$, что является существенным преимуществом по сравнению с методом реакционного спекания [12], где для сохранения формы и структуры пористости образца необходимо использовать скорости нагрева порядка $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и применять многочасовые ступенчатые выдержки [13].

Установлено, что оптимальной структурой для использования в ТОТЭ обладают материалы пористостью 0,48. При этой величине пористости материалы характеризуются максимальным значением удельной поверхности открытой пористости, доля которой в материале составляет 70%, при этом размер порового канала равен $4,5 \text{ мкм}$. Данный вывод подтверждается известными данными [27], где показано, что размер структурных элементов слабоэкзотермичных смесей определяется размером частиц исходных реакционных компонентов.

Показано, что материалы толщиной более 1,5 при проведении стадии высокотемпературного отжига незначительно меняют поровую структуру. Это актуализирует исследование возможности проведения стадии отжига в процессе первого пуска топливной ячейки.

Литература/References

1. M.C. Tucker. Journal of Power Sources. **195** (15), 4570 – 4582 (2010), DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.02.035
2. Y.B. Matus, L.C. De Jonghe, C.P. Jacobson, S.J. Visco. Solid State Ionics. **176** (5-6), 443 – 449 (2005), DOI 10.1016/j.ssi.2004.09.056.
3. P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemenso, S. Ramousse, A. Kromp, A. Leonide, A. Weber. Journal of Power Sources. **196** (17), 7117 – 7125 (2011), DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.08.088.
4. Y. Matsuzaki, I. Yasuda. Journal of the Electrochemical Society. **148**(2), A126-A131 (2001), DOI 10.1149/1.1339869
5. P. Szabo, J. Arnold, T. Franco, M. Gindrat, A. Refke, A. Zagst, A. Ansar. Solid Oxide Fuel Cells 11 (Sofc-Xi). **25** (2), 175 – 185 (2009), DOI 10.1149/1.3205523.
6. V.A. Sadykov, V.V. Usoltsev, Y.E. Fedorova, V.A. Sobyatin, P.V. Kalinin, A.V. Arzhannikov, A.Y. Vlasov, M.V. Korobeinikov, A.A. Bryazgin, A.N. Salanov, M.R. Predtechenskii, O.F. Bobrenok, A.S. Ulikhin, N.F. Uvarov, O.L. Smorygo, A.F. Il'yushchenko, V.Y. Ul'yanitskii, S.B. Zlobin. Russian Journal of Electrochemistry. **47** (4), 488 – 493 (2011), DOI 10.1134/s1023193511040148.

7. H.J. Grabke. *Intermetallics*. **7** (10), 1153–1158 (1999), DOI 10.1016/s0966-9795 (99) 00037–0.
8. H.X. Dong, Y. Jiang, Y.H. He, J. Zou, N.P. Xu, B.Y. Huang, C.T. Liu, P.K. Liaw. *Materials Chemistry and Physics*. **122** (2-3), 417–423 (2010), DOI 10.1016/j.matchemphys.2010.03.017.
9. A.A. Solov'yev, N.S. Sochugov, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, A.N. Kovalchuk, A.O. Borduleva. *Applied Surface Science*. **310**, 272–277 (2014), DOI 10.1016/j.apsusc.2014.03.163.
10. C.B. Lee, J.M. Bae. *Journal of Power Sources*. **176** (1), 62–69 (2008), DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.10.067.
11. K. Morsi. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. **299** (1-2), 1–15 (2001) DOI 10.1016/s0921-5093 (00) 01407–6.
12. H.X. Dong, Y.H. He, Y. Jiang, L. Wu, J. Zou, N.P. Xu, B.Y. Huang, and C.T. Liu. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. **528** (13-14), 4849–4855 (2011), DOI 10.1016/j.msea.2011.02.014.
13. H.X. Dong, Y.H. He, J. Zou, N.P. Xu, B.Y. Huang, C.T. Liu. *Journal of Alloys and Compounds*. **492** (1-2), 219–225 (2010), DOI 10.1016/j.jallcom.2009.12.018.
14. K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. **6** (6), 507–512 (2002) DOI 10.1016/s1359-0286 (02) 00123–7.
15. P. Mossino. *Ceramics International*. **30** (3), 311–332 (2004), DOI 10.1016/s0272-8842 (03) 00119–6.
16. V.I. Itin, Yu.S. Naiborodenko. *High-temperature synthesis of intermetallic compounds. Textbook. Tomsk. TSU. (1989) 214 p. (in Russian) [В.И. ИТИН, Ю.С. Найбороденко. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений, Томск, Изд. Томского университета. 1989. 214 с.]*
17. A. A. Soloviev, N. S. Sochugov, I. V. Ionov, A. I. Kirdyashkin, V. D. Kitler, A. S. Maznoy, Y. M. Maksimov, T. I. Sigfusson. *Inorganic materials: applied research*. **4** (5), 431–437 (2013).
18. S.H. Kim, M.H. Oh, K. Kishida, T. Hirano, D.M. Wee. *Intermetallics*. **13** (2), 129–136 (2005), DOI 10.1016/j.intermet.2004.06.009.
19. A. S. Maznoy, A. I. Kirdyashkin, Yu. M. Maksimov, *Izvestiya vuzov. Powder metallurgy and functional coatings*. **3**, 44–50 (2011) (in Russian) [А.С. Мазной, А.И. Кирдяшкин, and Ю.М. Максимов. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. **3**, 44–50 (2011)].
20. *Binary state diagrams, part 1. Textbook. Moscow. Mashinostroenie (1996) 183 p. (in Russian) [Диаграммы состояния двойных металлических систем, Справочник Т 1, Москва, Машиностроение. 1996. 183 с.]*
21. A. I. Kirdyashkin, V. D. Kitler, V. G. Salamatov, R. A. Yusupov, Yu. M. Maksimov, *Physics of combustion and explosion* **43** (6), 31–39 (2007) (in Russian) [А.И. Кирдяшкин, В.Д. Китлер, В.Г. Саламатов, Р.А. Юсупов, Ю.М. Максимов, Физика горения и взрыва. **43** (6), 31–39 (2007)].
22. A. S. Maznoy, A. I. Kirdyashkin, V. D. Kitler, Yu. M. Maksimov, R. A. Yusupov, *Advanced Materials* **3**, 5–16 (2013) (in Russian) [А.С. Мазной, А.И. Кирдяшкин, В.Д. Китлер, Ю.М. Максимов, Р.А. Юсупов. Перспективные материалы. **3**, 5–16 (2013)].
23. A. Biswas, S.K. Roy, K.R. Gurumurthy, N. Prabhu, and S. Banerjee. *Acta Materialia*. **50** (4), 757–773 (2002), DOI 10.1016/s1359-6454 (01) 00387–1.
24. J. Schmitz, J. Brillo, I. Egry, R. Schmid-Fetzer. *International Journal of Materials Research*. **100** (11), 1529–1535 (2009), DOI 10.3139/146.110221.
25. A. T. Dinsdale, P. N. Quested. *Journal of Materials Science*. **39** (24), 7221–7228 (2004), DOI 10.1023/b:jmsc.0000048735.50256.96.
26. H. Moon, S. D. Kim, S. H. Hyun, H. S. Kim. *International Journal of Hydrogen Energy*. **33** (6), 1758–1768 (2008), DOI 10.1016/j.ijhydene.2007.12.062.
27. A. S. Maznoi, A. I. Kirdyashkin. *Combustion Explosion and Shock Waves*. **50** (1), 60–67 (2014), DOI 10.1134/s0010508214010079.