

УДК 546.831+546.882

НИТРИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПАРЫ Ti-Zr И ОЦЕНКА термоЭДС СИНТЕЗИРОВАННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА¹

©2024 г. И.А. Ковалев, Г.С. Дробаха, Г.П. Кочанов, А.Н. Рогова, А.И. Ситников, А.В. Шокодько, С.В. Шевцов, К.Ю. Дёмин, А.А. Ашмарин, А.И. Огарков, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 28 декабря 2023 г.

После доработки 23 сентября 2024 г. принята к публикации 25 сентября 2024 г.

Контролируемой нитридизацией металлических пар Ti-Zr синтезированы керамические нитридные образцы заданных состава и формы. Установлены кинетические и вольт-амперные зависимости взаимодействия пар Ti-Zr с азотом. Взаимодействия индивидуальных металлов и области спая с азотом протекают по разным механизмам. Для чистых металлов формирование керамики, близкой к стехиометрическому составу, происходит через образование трех- и двухслойных градиентных структур. Нитридизация области спая, содержащего твердый раствор Ti-Zr, характеризуется параллельно протекающими процессами и определяется химическим сродством каждого металла к азоту. Скорость реакции циркония с азотом возрастает с уменьшением количества титана в твердом растворе. Образование нитрида титана приводит к распаду твердого раствора Ti-Zr, сопровождающемуся сепарацией металлического циркония на границах зерен в виде отдельной фазы с одновременным взаимным растворением образующихся твердых растворов азота в титане и цирконии, взаимным растворением нитридов и диффузией атомов азотированных металлов в противоположные «ветки» пары. Проведена оценка величины термоЭДС системы Ti-Zr разной степени азотирования в интервале температур от $-195,7$ до $+550$ °C. Установлены зависимости термоЭДС для градиентных и керамических структур. Нитридизованные пары Ti-Zr, содержащие разное количество азота, можно использовать в качестве керамических термоэлектрических преобразователей.

Ключевые слова: сплав; бинарные нитриды; термоэлектрические преобразователи; нитрид титана; нитрид циркония; окислительное конструирование; керамика.

Тугоплавкая керамика, обладающая хорошей электрической проводимостью, — перспективный материал для использования ее в качестве термоэлектрических преобразователей в источниках энергии и термометрии [1—4]. Принцип действия термоэлектрических преобразователей (термопар) основан на эффекте Зеебека, заключающемся в возникновении электрического тока в цепи, состоящей из двух разнородных материалов, контакты которых находятся при разных температурах. В настоящее время разработаны термопары с разнообразными характери-

стиками и в зависимости от свойств они широко используются в разных областях техники [1]. Наибольший интерес представляют термопары, работающие при сверхвысоких температурах (1300 — 2800 °C) [5].

Высокие коэффициенты электропроводности керамики на основе нитридов титана и циркония позволяют использовать материалы на их основе в качестве термоэлектрических преобразователей в области рабочей температуры вольфрам-рениевых термопар [6]. В литературных источниках представлены работы по использованию электропроводящей керамики на основе нитридов металлов подгрупп титана в качестве высокотемпературных проводников и материалов электродов [7—10], которые применяли в виде нановолокон, микросфер, пленок и напыленных на подложку покрытий. Информации о

¹Исследование 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).

термоэлектрических свойствах преобразователей на основе компактных керамических нитридов в доступной литературе не представлено, поэтому исследование термоэлектрических свойств керамических пар является важной научной задачей.

Нитриды титана и циркония характеризуются высокими температурой плавления и теплопроводностью, устойчивостью к коррозии и износу, стойкостью в агрессивных химических средах и высокой твердостью [7, 11–13]. Термодинамическое моделирование системы Ti-Zr-N, в том числе возможность неограниченного смешивания компонентов рассмотрены в статье [14]. Указанные свойства обуславливают востребованность нитридной керамики в машиностроении, металлообрабатывающей промышленности, энергетике, микроэлектронике и медицине, где нитридная керамика 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] дает возможность получать керамические изделия разной формы. Окислительным конструированием созданы керамические и композитные нитриды титана и циркония разной стехиометрии [16, 17].

В данной работе представлены результаты исследования материалов, которые могут быть использованы в качестве высокотемпературных преобразователей. Цель работы — синтез бинарных нитридов состава Ti-Zr и изучение их термоэлектрических характеристик.

Материалы и методика экспериментов. Для синтеза бинарных нитридов использовали прокат иодидного циркония и титана BT1-0 (ГОСТ 19807—91) в виде лент длиной 60 мм, сечением 3,0×0,3 мм, соединенных электродуговой сваркой неплавящимся электродом (TIG) в среде аргона особой чистоты марки 6,0. Для создания шва (спая) необходимой формы использовали легированные иттрием вольфрамовые электроды марки WY-20 с углами заточки от 60 до 90°.

Перед установкой заготовок в реактор образцы протравливали в растворе плавиковой кислоты и обезжиривали в ацетоне (ГОСТ 2603—79)

Нитридизацию образцов проводили в условиях резистивного быстрого (1000 °C/мин) нагрева в среде азота особой чистоты марки 6,0 (ГОСТ 10157—79) до 1900 °C. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мин. Температуру нитридизации спая и титана контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO, а пирометром спектрального соотношения RXR PRO контролировали изменение температуры нитридизации циркония. Выбор температуры и контроля изотермичности процесса по титану обусловлен меньшей температурой плавления металлического титана и нитрида титана по сравнению с цирконием и его нитридом. В процессе синтеза контролировали изменение вольт-амперных характеристик.

Фазовый состав спавов и порошковых проб нитридов определяли на вертикальном рентгеновском θ -2 θ дифрактометре XRD-6000 (фирма Shimadzu) в монохроматизированном медном излучении. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [18].

Исследование морфологии поверхности поперечных сколов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420 (Carl Zeiss).

Микроструктуру металлических и керамических образцов исследовали 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, оснащенном детекторами вторичных (SE) и обратнорассеянных (BED-C) электронов, а также энергодисперсионным детектором характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с образцом. Исследования проводили в режиме «точечный анализ» и «картирование», построением карты распределения концентраций элементов по поверхности образца.

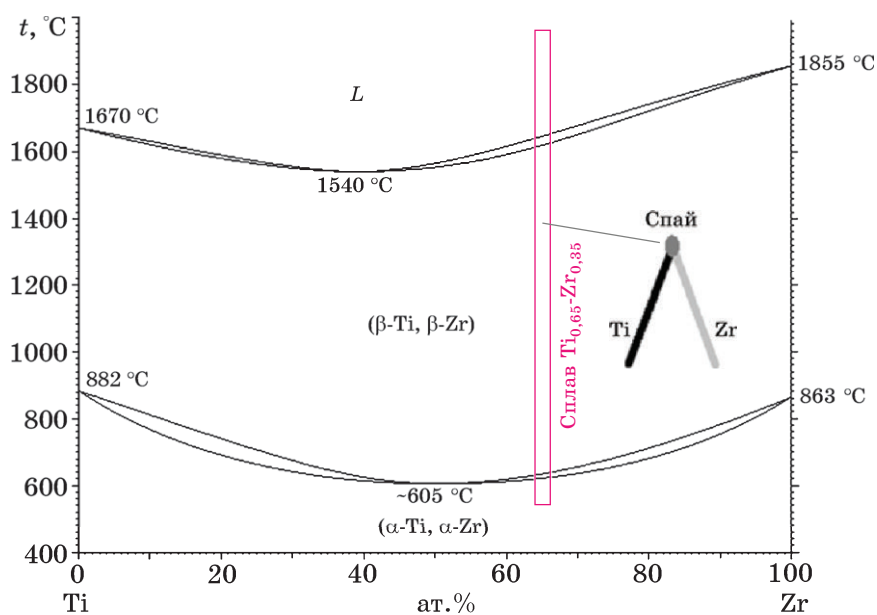
Испытания синтезированных материалов проводили в интервале температур от –195,7 до +550 °C. Для достижения нижнего предела температур исследуемые образцы состава Ti-Zr и Ti-Zr-N_{1-x} охлаждали в жидком азоте с последующим плавным нагревом среды до комнатной температуры; для достижения верхнего предела темпера-

туры образцы нагревали в трубчатой печи в среде аргона высокой частоты. Температуру среды при проведении испытаний контролировали хромель-алюмелевой термопарой типа ТХА.

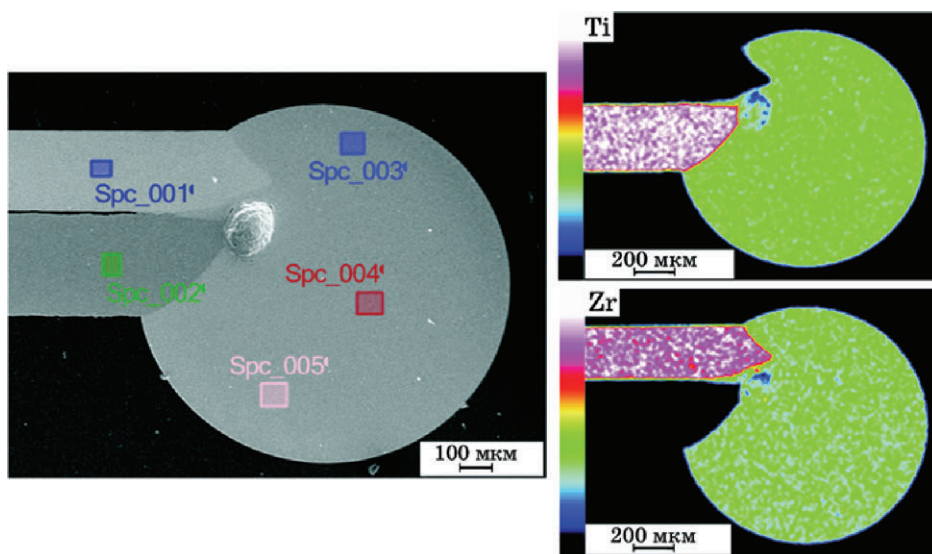
Результаты экспериментов и их обсуждение. В месте контакта лент титана и циркония электродуговой сваркой формировали спай в виде капли диаметром ~1 мм. Диаграмма состояния системы Ti-Zr и внешний вид образца после сварки представлены на фиг. 1.

В результате сварки в области спая образуется сплав состава ~65 ат.% Ti и ~35 ат.% Zr. Сплав равномерно распределен по объему в месте спая (фиг. 2), что соответствует области твердого раствора на диаграмме состояния Ti-Zr (см. фиг. 1) [14, 19]. Данные локального элементного анализа в спаях приведены в табл. 1.

Контроль температуры нитридации проводили двумя пирометрами: один для циркония, другой для титана. Строили зависимости изменения температурных (фиг. 3, а)



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Ti-Zr и форма исходного образца после аргоновой сварки



Фиг. 2. Оптическое изображение поверхности поперечного шлифа спая и карта распределения концентраций элементов (Ti, Zr) по его поверхности

Таблица 1

Локальный элементный анализ с спае, ат. %
(см. фиг. 2)

Спектр (см. фиг. 1)	Ti	Zr	Al
Spс. 1	—	100,00	—
Spс. 2	99,31	—	0,69
Spс. 3	64,19	35,26	0,55
Spс. 4	64,47	34,93	0,60
Spс. 5	64,75	34,66	0,59

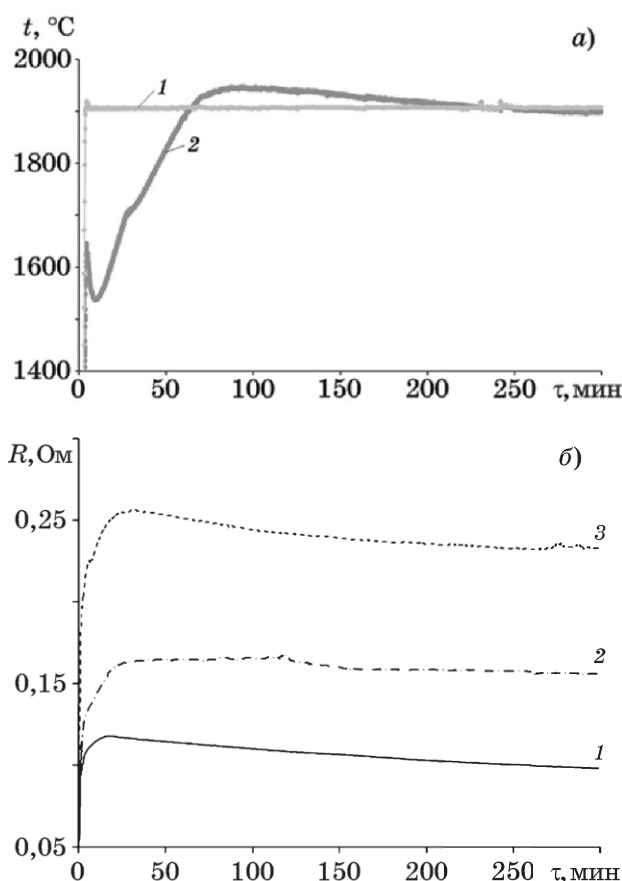
и вольт-амперных (фиг. 3, б) характеристик индивидуальных металлов и металлической пары Ti-Zr от длительности азотирования τ .

Зависимость изменения сопротивления R от длительности τ азотирования пары Ti-Zr характеризуется двустадийностью, но отличается от аналогичной зависимости для индивидуальных металлов более чем в 2 раза для Zr и в 3 раза для Ti. Начало нитридации характеризуется резким повышением сопротивления вследствие образования твердого раствора азота в металле, имеющего большее по сравнению с чистым металлом сопротивление. После 270 мин азотирования пары Ti-Zr изменение сопротивления замедляется, начинается выход на плато.

Установленные зависимости изменений вольт-амперных характеристик коррелируют с кинетикой насыщения азотом индивидуальных металлов, подробно исследованной для процесса азотирования титана и циркония в интервале температур 1300—2400 °C [20, 21]. Кривая 2 изменения температуры азотирования циркония (фиг. 3, а) на начальной стадии характеризуется снижением температуры, как и кривая 2 изменения вольт-амперных характеристик (фиг. 3, б).

Исследовали фазовый состав нитридов, синтезированных при 1900 °C в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300 мин. На фиг. 4 представлены дифрактограммы порошковой пробы пары нитридов титана и циркония после 50 мин азотирования. К этому моменту титан прореагировал с азотом (фиг. 4, а) с образованием трех фаз: $\text{TiN}_{0,3}$ (74 мас. %), $\text{TiN}_{0,76}$ (14 мас. %) и Ti_2N (12 мас. %).

В соответствии с кинетическими кривыми [20, 21] скорость нитридации титана при соответствующих температурах (см. фиг. 3, а) выше, чем скорость нитридации циркония, что подтверждается также данными



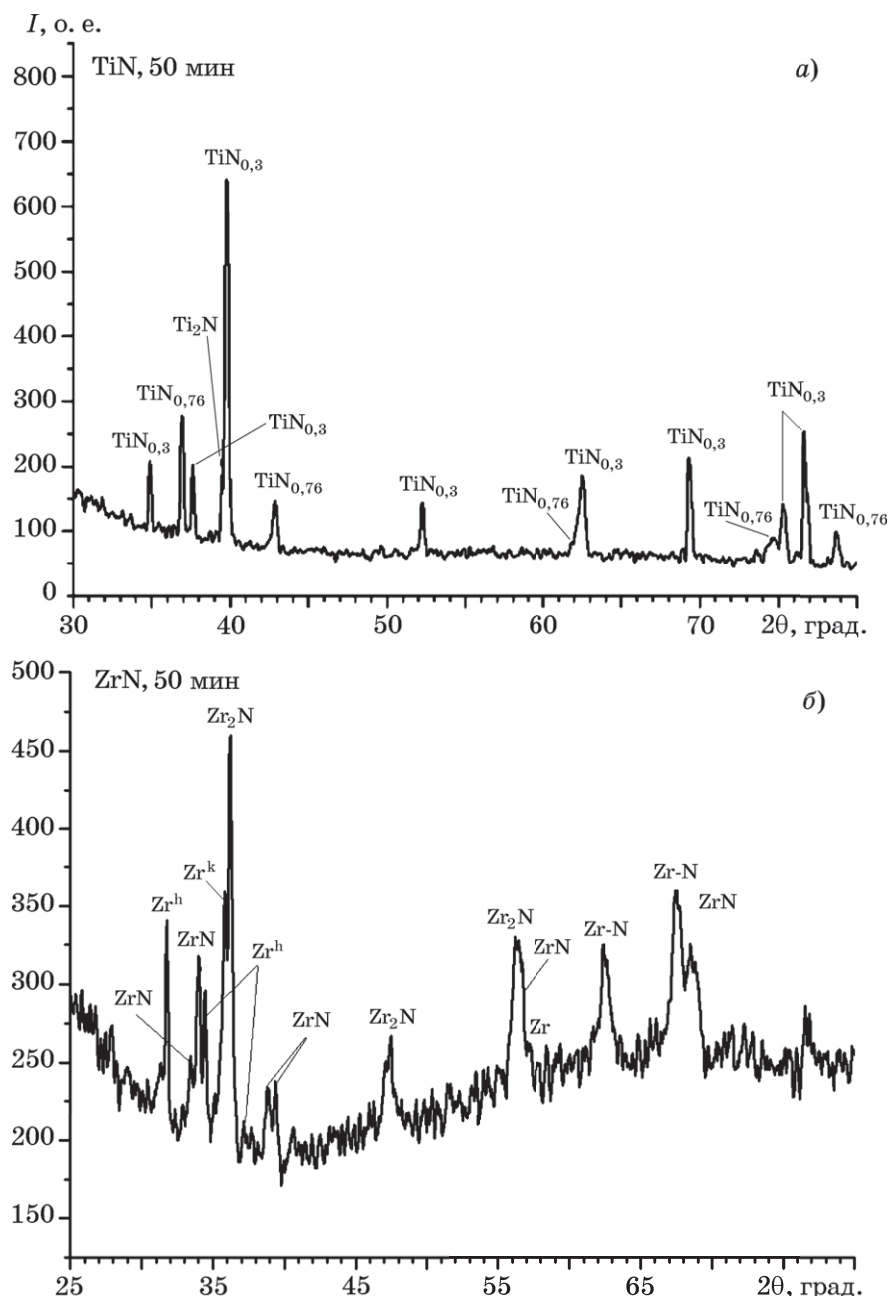
Фиг. 3. Температурные (а) и вольт-амперные (б) характеристики процесса нитридации Ti (1), Zr (2) и Ti-Zr (3)

РФА (фиг. 4, б). Для азотированного циркония зафиксированы ряд нитридов разного состава: основная фаза Zr_2N (карт. №46-1204) и две фазы ГЦК ZrN (параметры ZrN с ГЦК структурой 4,647 и 4,570 Å), твердый раствор азота в цирконии с гексагональным строением решетки (карт. №02-0821). Присутствие фазы кубического циркония указывает на низкое содержание азота в фазе или его отсутствие [22].

После 150 мин азотирования титан в спае Ti-Zr образует три нитридные фазы состава TiN_x с ГЦК структурой и содержанием азота: $x = 0,96$ (карт. №87-0627); $x = 0,90$ (карт. №31-1403); $x = 0,88$ (карт. №87-0630) со значениями параметра решетки 4,249; 4,242; 4,238 Å соответственно (фиг. 5, а).

Для циркония установлено три нитридные фазы ГЦК со значениями параметра решетки 4,595 4,578 и 4,574 Å, а также фиксируется твердый раствор азота в цирконии с гексагональной решеткой.

После 300 мин азотирования керамическая пара Ti-Zr состоит из нитридов с высо-

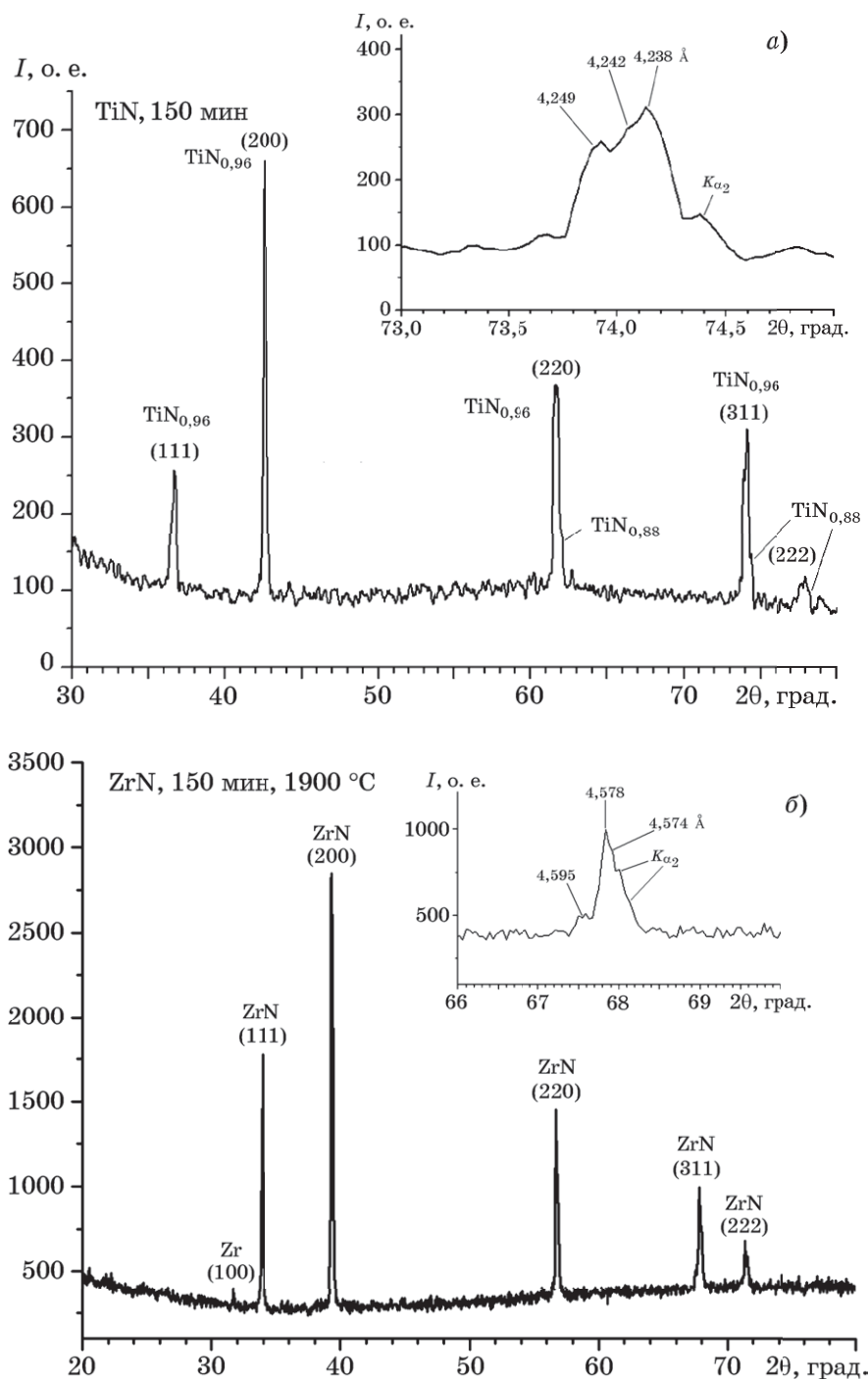


Фиг. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошковой пробы пары нитридов титана (а) и циркония (б) после азотирования в течение 50 мин

ким содержанием азота (фиг. 6). Азотированный титан состоит из основной фазы TiN_x , $x = 0,90$ с параметром $4,242 \text{ \AA}$ (карт. №31-1403) и фазы с очень высоким параметром кристаллической решетки $4,282 \text{ \AA}$. В порошковой пробе циркония фиксируется ГЦК нитрид циркония с параметром решетки $4,581 \text{ \AA}$ (карт. №31-1493) и твердый раствор азота в цирконии с гексагональной решеткой состава $\text{ZrN}_{0,36}$ с параметрами решетки $a = 3,257 \text{ \AA}$, $c = 5,213 \text{ \AA}$. Из данных по РФА следует, что в паре Ti-Zr после азотирования в течение 300 мин цирконий образует гете-

роструктуру, содержащую в том числе твердый раствор азота в металле.

На фиг. 7 представлены микрофотографии (РЭМ) поверхности до и после травления поперечного шлифа керамики нитрида циркония, синтезированной азотированием пары Ti-Zr в течение 300 мин. Локальный элементный анализ (табл. 2) подтвердил наличие в образце нитрида с высоким содержанием азота, а в центре образца — присутствие мелкокристаллической фазы с содержанием азота до $x = 0,36—0,38$ и с твердым раствором азота в цирконии, что под-



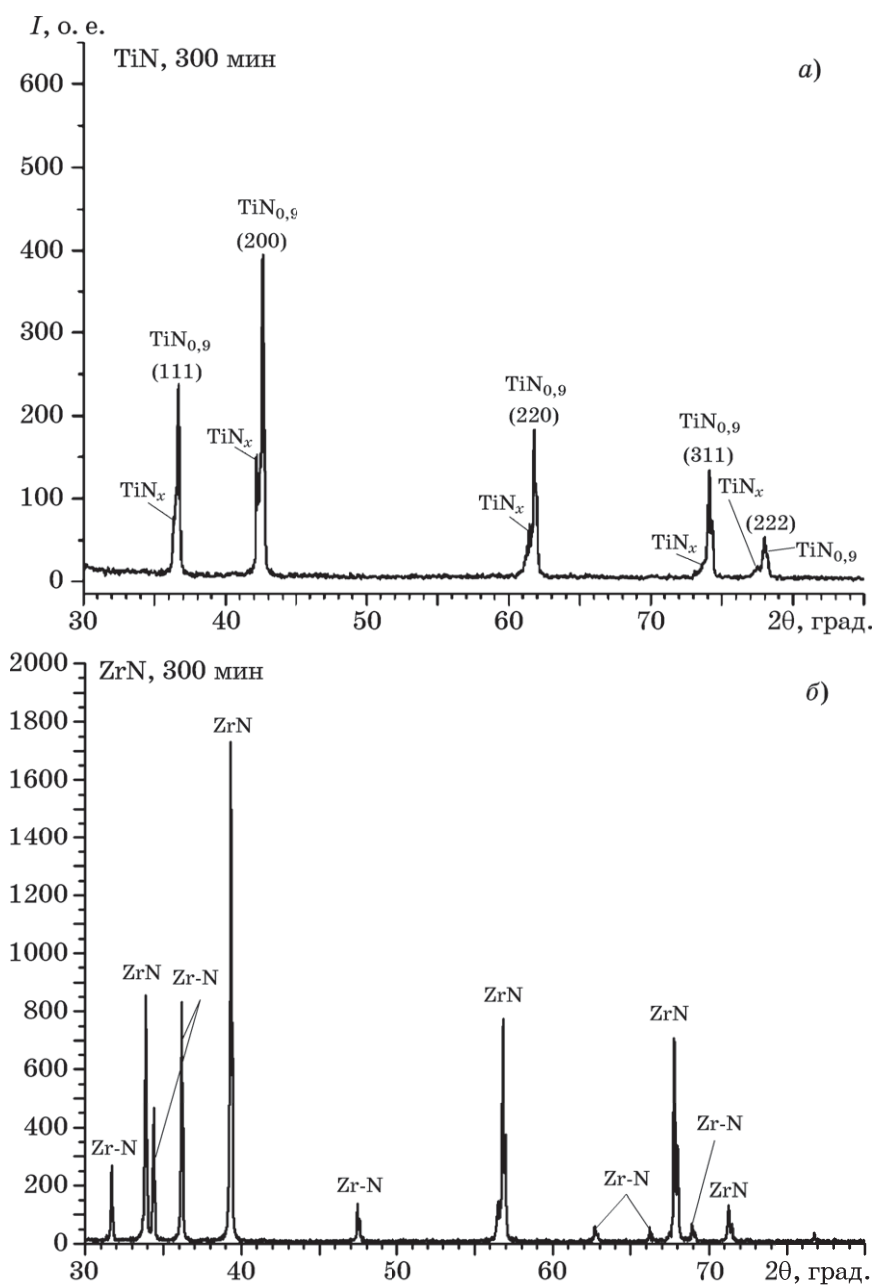
Фиг. 5. Рентгеновские дифрактограммы порошковой пробы пары нитридов титана (а) и циркония (б) после 150 мин азотирования

тверждается результатами РФА порошковой пробы.

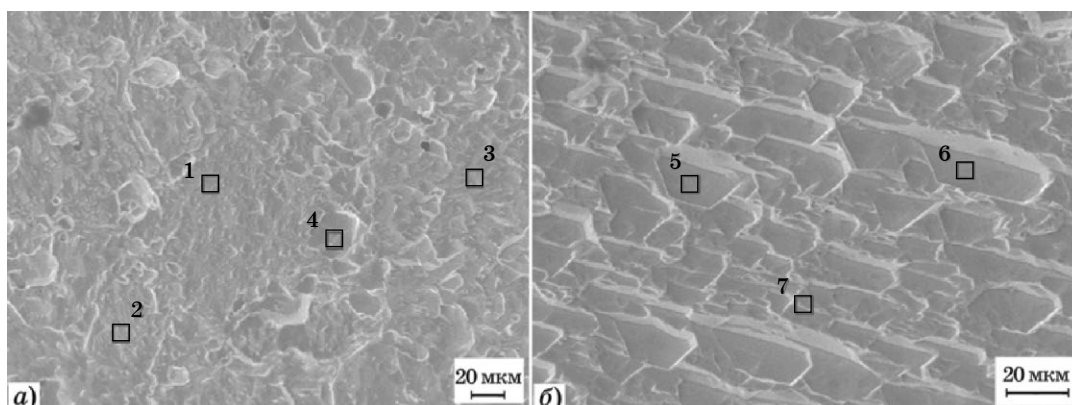
На фиг. 8 представлена рентгеновская дифрактограмма порошковой пробы области спая Ti-Zr после 300 мин азотирования при 1900 °С. Из анализа дифрактограммы следует, что степень нитридации спая ниже, чем индивидуальных металлов пары. На скорость нитридации спая оказывают влияние геометрия и размер спая (см. фиг. 2), а

также механизм процесса азотирования, зависящий от химического сродства к азоту каждого металла в твердом растворе. В образце фиксируются смесь нитридов титана и циркония с невысоким значением по содержанию азота и твердые растворы азота в обоих металлах.

Химическое сродство к азоту у титана выше, чем у циркония. Поэтому на начальной стадии азотирования в спаяе, состоящем



Фиг. 6. Рентгеновские дифрактограммы порошковой пробы пары нитридов титана (а) и циркония (б) после 300 мин азотирования



Фиг. 7. Микрофотографии (РЭМ) поверхности поперечного шлифа керамики нитрида циркония ($t = 1900^\circ\text{C}$, $\tau = 300$ мин), до (а) и после (б) травления в растворе HF

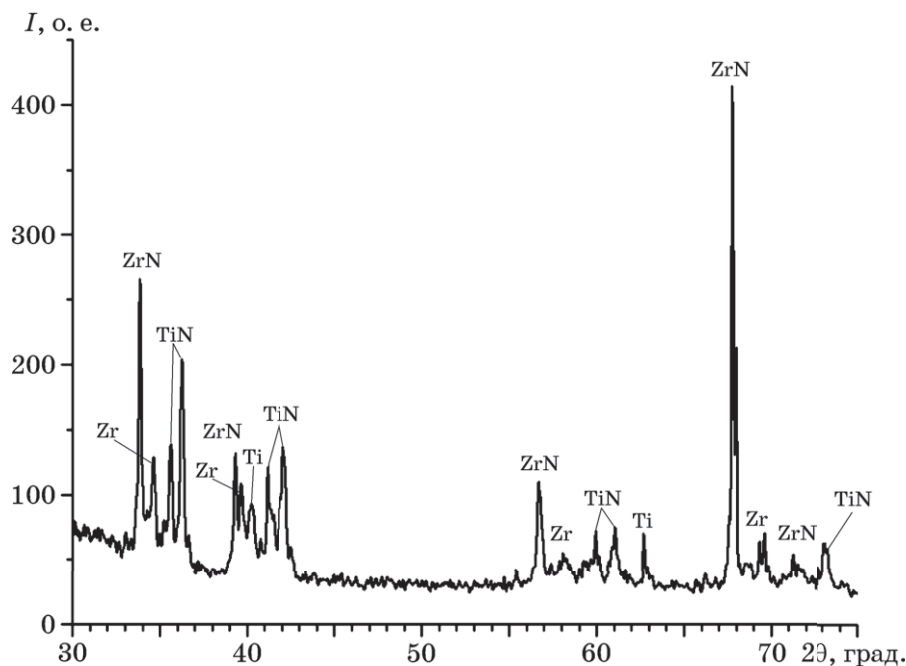
Таблица 2

Локальный элементный анализ, ат.%, керамики
нитрида циркония

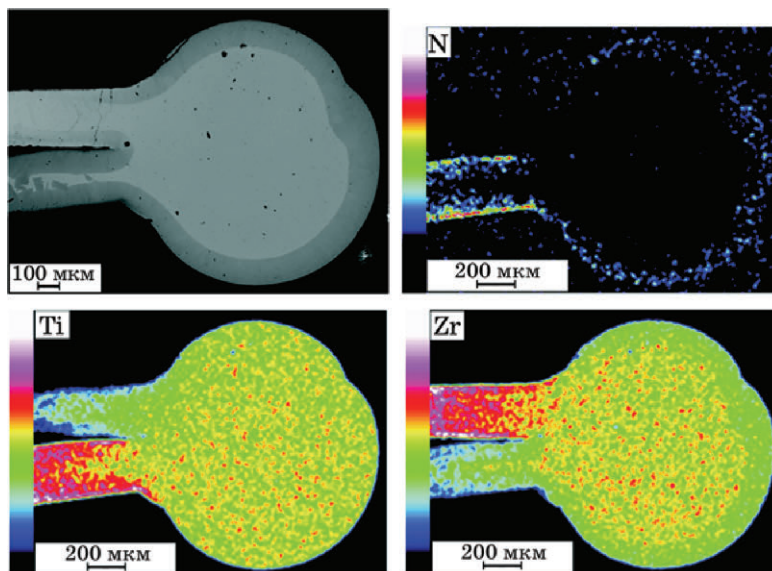
Спектр (см. фиг. 7)	N	Zr	$x(\text{ZrN}_x)$
1	27,70	72,30	0,38
2	28,71	71,29	0,40
3	27,99	72,99	0,38
4	35,63	64,37	0,55
5	47,61	52,39	0,91
6	46,30	53,73	0,86
7	38,93	61,07	0,63

из твердого раствора $\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35}$, в химическую реакцию с азотом преимущественно вступает титан. При этом цирконий тоже взаимодействует с азотом, но с гораздо меньшей скоростью (фиг. 9).

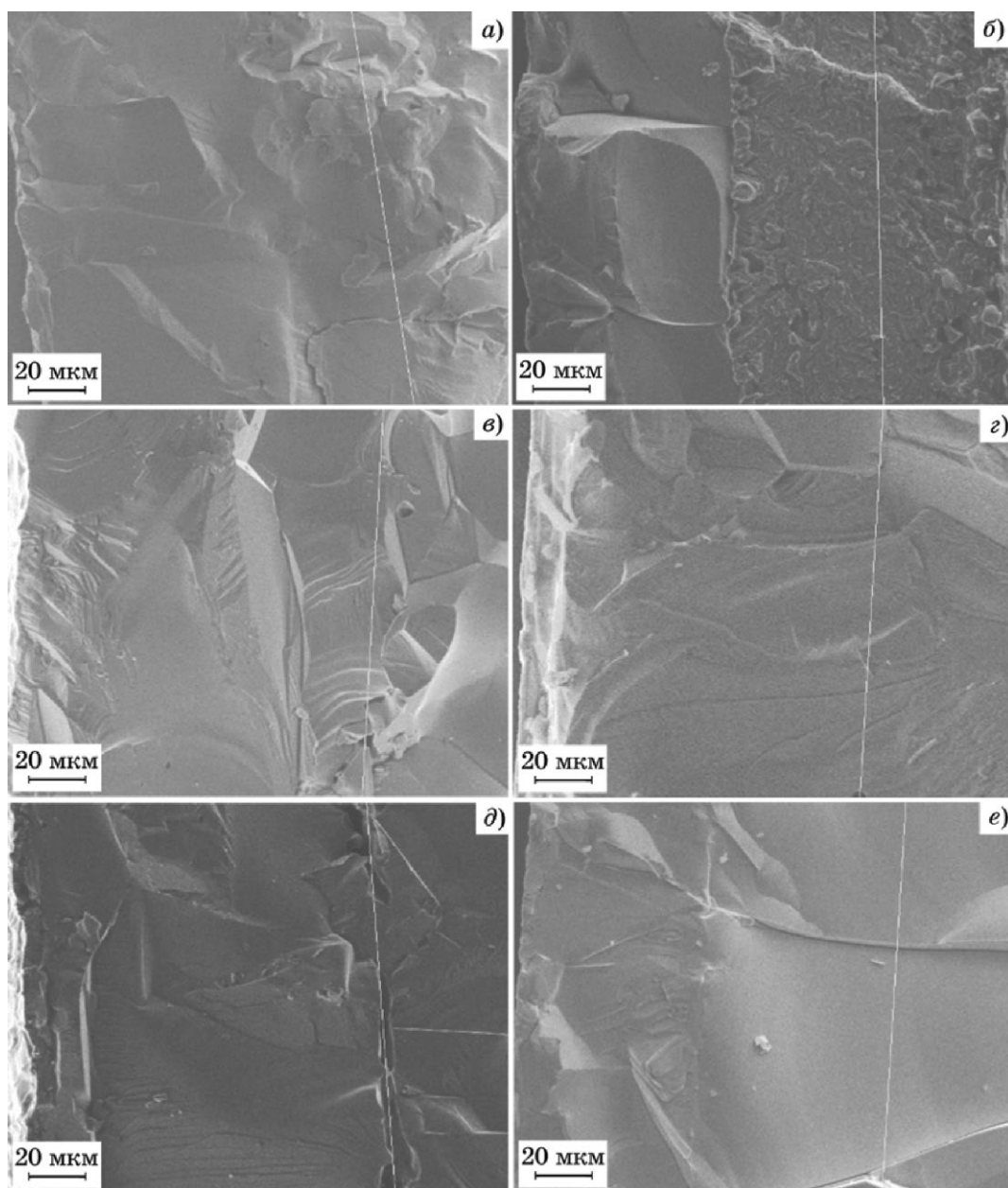
Из литературных данных известно, что скорости взаимного растворения нитридизованных фаз обоих металлов близки между собой [14]. В нашем случае это проявляется в виде диффузии атомов азотированных металлов в противоположные «ветки» пары, приводящей к плавному уменьшению гради-



Фиг. 8. Рентгеновская дифрактограмма в области спая пары Ti-Zr после 300 мин азотирования при 1900 °C



Фиг. 9. Оптическое изображение поверхности поперечного шлифа азотированного спая ($t = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 50\text{ мин}$) и карта распределения концентраций элементов (N, Ti, Zr) по его поверхности



Фиг. 10. РЭМ-изображения поверхности поперечных сколов керамики пары нитрида титана TiN_x ($\tau = 50$ (а), 150 (в) и 300 мин (д)) и нитрида циркония ZrN_x ($\tau = 50$ (б), 150 (г) и 300 мин (е))

ента концентраций, что в итоге повышает устойчивость системы к термоудару.

На фиг. 10 представлена морфология поверхности поперечных сколов нитридов каждого металла пары Ti-Zr: TiN_x ($\tau = 50, 150$ и 300 мин); ZrN_x ($\tau = 50, 150$ и 300 мин).

Синтез керамики прямой нитридизацией металлов протекает через образование слоистых градиентных структур. Трехслойная градиентная структура керамики на основе титана сохраняется до 50 мин с начала азотирования (см. фиг. 4, а). Внешний слой — композит состава $\text{TiN}_{0,76}$ толщиной ~20 мкм, далее слой $\text{TiN}_{0,5}$. В центре наблюдали об-

ласть состава $\text{TiN}_{0,3}$ твердого раствора азота в титане. В объеме нитрида видна центральная область ~70 мкм без явных очертаний границ, но с характерным расположением в их пределах пор размером в несколько микрометров. Вблизи свободной поверхности образца граница внешнего слоя может терять морфологическую четкость (см. фиг. 10, а). Керамика на основе нитрида циркония также имеет слоистую структуру, центральная область которой — фаза твердого раствора исходного металла с низким содержанием азота. Внешний слой нитрида ZrN имеет толщину до 10 мкм, внутренний — Zr_2N , толщи-

на 70—80 мкм, в центре — твердый раствор азота в цирконии (фиг. 10, б).

После 150 мин азотирования титана металлическая фаза (фаза твердого раствора азота в титане) исчезает (фиг. 10, в). Границы слоев неоднородны, толщина внешнего слоя меняется в пределах от 30 до 100 мкм. Размер зерен нитридной фазы во внешнем слое меньше, чем в слоях, расположенных глубже. В центральной части керамической структуры присутствует свободный объем в виде вытянутых полостей с размерами в сотни микрометров. Характер огранки зерен, проявившихся при формировании скола, указывает на протекание процессов собирательной рекристаллизации и стабилизации состава внешнего слоя. В керамике на основе циркония фаза твердого раствора отсутствует, нет четкой границы между нитридными слоями, толщина внешнего слоя нитрида не постоянна, колеблется в интервале 20—30 мкм. Основной объем нитрида однороден, в геометрическом центре образца прослеживается граница, ломаный характер которой также указывает на начало перекристаллизации. По линии этой границы локализованы поры, а также видны полости размерами 10—20 мкм (см. фиг. 10, г).

Нитридизацией титана в течение 300 мин синтезирована керамика, внешний слой которой толщиной 20—100 мкм представлен нитридом с составом, близким к стехиометрическому. В центральной части внутреннего слоя имеется расположенная вдоль геометрического центра образца пористость с размером до десятков микрометров, которая формирует образ границы встречи диффузионных потоков (фиг. 10, д). В керамике на основе циркония в образце фаза твердого раствора также отсутствует, морфологически четко различается двухслойная структура. Внешний слой толщиной 30—70 мкм имеет мелкую зеренную структуру, размер зерна во внутреннем слое достигает его толщины (фиг. 10, е).

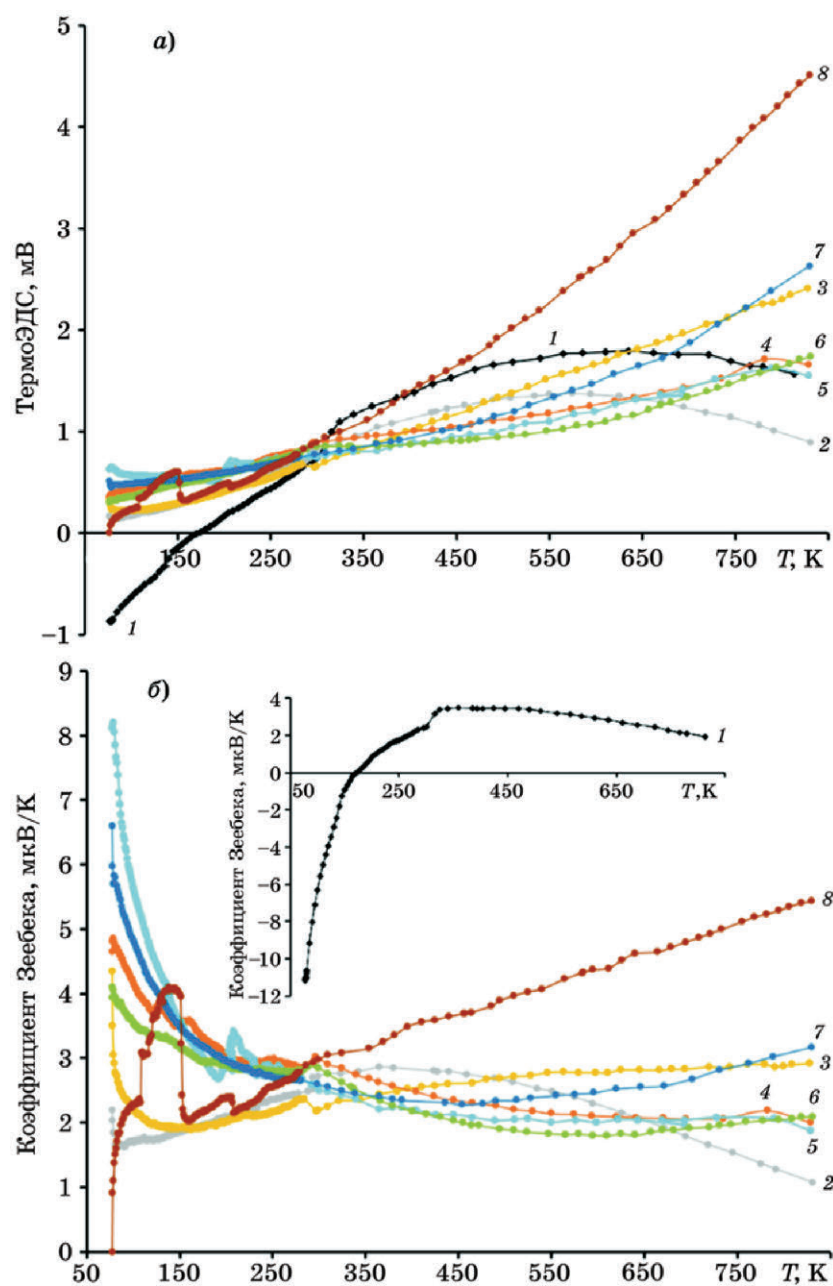
Распределение концентраций элементов в азотированном сплаве пары Ti-Zr подтверждает данные РФА о незавершенности процесса нитридизации. Согласно данным анализа взаимодействие твердого раствора с азотом в паре Ti-Zr происходит в две стадии. На первой стадии с ним взаимодействует титан, обладающий большим сродством к азоту. Металлический цирконий частично

концентрируется на границах зерен нитрида титана с образованием сплава с высоким содержанием циркония в виде локальных включений, а частично вытесняется в центр спая, увеличивая концентрацию циркония в металлическом остатке (см. фиг. 9). В процессе взаимодействия с азотом образующиеся твердые растворы азота в металлах взаимно растворяются один в другом.

Для синтезированных материалов провели оценку величины термоЭДС в интервале температур от $-195,7$ до $+550$ °С. На фиг. 11 представлены зависимости термоЭДС от температуры для разной длительности нитридации пары Ti-Zr.

Из анализа полученных зависимостей следует, что характер поведения коэффициента Зеебека для систем, нитридизованных в течение от 50 до 250 мин, изменяется относительно металлической системы на противоположный [23]. Для систем с длительностью нитридации 300 мин характер зависимости снова приближается к металлической системе в интервале температур от температуры жидкого азота до 300 К. В температурном интервале от 300 до 800 К в отличие от металлической системы наблюдали линейный рост коэффициента Зеебека, значительно превосходящий характеристики коэффициента Зеебека для систем с низким насыщением по азоту. На кривой зависимости термоЭДС от температуры для системы Zr-Ti-N с длительностью нитридации 300 мин наблюдали перегиб (фиг. 11, а). В табл. 3 приведены значения коэффициента Зеебека при разных температурах для значений длительности нитридации системы Ti-Zr от 10 до 300 мин.

Выводы. 1. Резистивным нагревом металлических пар Ti-Zr в среде азота при температуре 1900 °С в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мин синтезированы градиентные и керамические нитридные образцы заданной формы. Процесс азотирования отдельных частей пары характеризуется разными механизмами. Установлены кинетические и вольт-амперные зависимости, описывающие процесс азотирования металлических пар Ti-Zr. Изменение вольт-амперных характеристик в процессе нитридации чистых металлов определяется электрической проводимостью образующихся фаз. На первой стадии происходит образование трехслойных градиентных структур, которые в процессе взаи-



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

Таблица 3

Значения коэффициента Зеебека при разных температурах и длительностях нитридации τ системы Zr-Ti

τ , мин	Коэффициент Зеебека, мкВ/К, при температуре T , К							
	100	200	300	400	500	600	700	800
0	-6,32	0,83	2,46	2,43	3,28	2,97	2,49	1,99
10	1,70	2,09	2,71	2,80	2,64	2,29	1,76	1,26
50	2,21	2,01	2,19	2,53	2,70	2,77	2,83	2,87
100	4,19	3,06	3,02	2,48	2,23	2,10	2,06	2,07
150	5,65	2,88	2,49	2,20	2,03	2,00	2,03	2,03
200	3,56	2,88	2,85	2,18	1,89	1,80	1,92	2,05
250	4,82	0,47	2,60	2,33	2,34	2,46	2,68	3,03
300	2,25	2,37	3,00	3,49	3,92	4,37	4,82	5,34

модействия с азотом превращаются в керамические нитриды. Скорость химической реакции азотирования титана значительно выше, чем иодидного циркония.

2. Нитридизация области спая характеризуется наличием в объеме образца твердого раствора Ti-Zr, взаимодействие которого с азотом определяется химическим сродством к азоту титана и циркония. Быстрое формирование нитрида титана приводит к распаду твердого раствора азота Ti-Zr, сопровождающемуся двумя параллельно протекающими процессами: сепарацией металлического циркония в центре спая и его реакцией с азотом, протекающей с меньшей скоростью. Одновременно с распадом сплава происходит взаимное растворение образующихся твердых растворов азота в титане и азота в цирконии, а также образующихся нитридов обоих металлов.

3. Длительность процесса азотирования металлической пары определяется временем нитридизации области спая. Это объясняется шарообразной формой этой части образца и ступенчатым механизмом нитридизации сплава, из которого он состоит.

4. Оценка величины термоЭДС синтезированных нитридов системы Ti-Zr проведена в интервале температур от $-195,7$ до $+550$ °C. Характер зависимости термоЭДС определяется составом и структурой керамики. Для всех азотированных пар характерно монотонное увеличение термоЭДС во всем температурном интервале.

5. Для систем, нитридизованных в течение 10—250 мин, коэффициент Зеебека относительно металлической системы изменяется на противоположный. Для систем с длительностью нитридизации 300 мин характер зависимости в интервале от 50 до 300 К подобен зависимости, установленной для металлической системы, однако в температурном интервале от 300 до 800 К уменьшения коэффициента Зеебека не происходит.

6. Нитридизованные металлические пары Ti-Zr заданного состава можно использовать в качестве керамических термоэлектрических преобразователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куритный, И.П. Материалы высокотемпературной термометрии / И.П. Куритный, Г.С. Бурханов, Б.И. Стадник. — М. : Металлургия, 1986. 207 с.
2. Weiss, J.D. Pressure dependence of the thermoelectric power of sodium between 5 and 14 K / J.D. Weiss, D. Lazarus // Phys. Rev. B. 1974. V.10. №2. P.456—473. DOI : 10.1103/PhysRevB.10.456
3. Mott, N.F. The resistance and thermoelectric properties of the transition metals / N.F. Mott // Proc. R. Soc. Lond. 1936. A156. P.368—382 <http://doi.org/10.1098/rspa.1936.0154>
4. Cusack, N. The absolute scale of thermoelectric power at high temperature / N. Cusack, P. Kendall // Proceed. Phys. Soc. 1958. V.72. №5. P.898—901. DOI : 10.1088/0370-1328/72/5/429
5. Блатт, Ф.Дж. Термоэлектродвижущая сила металлов / Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг ; пер. с англ. ; под ред. Д.К. Белащенко. — М. : Металлургия, 1980. 248 с.
6. Пат. RU 2759827 : МПК C1. Способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования / И.А. Ковалев, Г.П. Кочанов, И.Д. Рубцов, А.В. Шокодько, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев. Оpubл. 12.02.2021.
7. Chernyavskii, A.S. Synthesis of ceramics based on titanium, zirconium, and hafnium nitrides / A.S. Chernyavskii // Inorg. Mater. 2019. V.55. №13. P.1303—1327. DOI : 10.1134/S0020168519130016
8. Achour, A. Titanium, vanadium nitride electrode for micro-supercapacitors / A. Achour, R. Lucio-Porto, M. Chaker, A. Arman, A. Ahmadipourian, M.A. Soussou, M. Boujtita, L. Le Brizoul, M.A. Djouadi, T. Brousse // Electrochem. Commun. 2017. V.77. P.40—43. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.02.011>
9. Adachi, J. Thermal and electrical properties of zirconium nitride / J. Adachi, K. Kurosaki, M. Uno, Sh. Yamanaka // J. Alloys Comp. 2005. V.399. P.242—244. DOI : 10.1016/j.jallcom.2005.03.005
10. Gregory, O.J. Preparation and characterization of ceramic thin film thermocouples / O.J. Gregory, E. Busch, G.C. Fralick, X. Chen // Thin Solid Films. 2010. V.518. Is.21. P.6093—6098. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.102>
11. Ghailane, A. Titanium nitride, $Ti_xN_{(1-x)}$, coatings deposited by HiPIMS for corrosion resistance and wear protection properties / A. Ghailane, A.O. Oluwatosin, H. Larhlimi, C. Hejjaj, M. Makha, H. Busch, C.B. Fischer, J. Alami // Applied Surf. Sci. 2022. V.574. Art.151635. DOI : 10.1016/j.apsusc.2021.151635
12. Qi, R. Evolution of chemical, structural, and mechanical properties of titanium nitride thin films deposited under different nitrogen partial pressure / Qi R., Pan L., Feng Y., Wu J., Li W., Wang Z. // Results in Physics. 2020. V.19. Art.103416. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103416>
13. Shirvani, F. An ab-initio study of structure and mechanical properties of rocksalt ZrN and its bilayers / F. Shirvani, A. Shokri, B.A. Ravan // Solid State Communications. 2021. V.328. Art.114218. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114218>
14. Sridar, S. Thermodynamic modelling of Ti-Zr-N system / S. Sridar, R. Kumar, K.C.H. Kumar // CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2017. V.56. P.102—107. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.12.003>
15. Солнцев, К.А. Окислительное конструирование тонкопленочной керамики / К.А. Солнцев, Е.М. Шусторович, Ю.А. Буслаев // ДАН. 2001. Т.378. №4. С.492—499.

16. Кузнецов, К.Б. Получение монокристаллического нитрида титана / К.Б. Кузнецов, А.П. Стецовский, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев // Перспективные материалы. 2008. №1. С.56—59.
17. Пат. RU 2337058C2 : МПК С 01821/76. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский ; заявитель и патентообладатель ИМЕТ РАН ; заявлено 04.12.2006 ; опубликовано 27.10. 2008.
18. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. — Pensilvania : ICPDS. 1997.
19. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем ; справочник / Н.П. Лякишев. — М. : Машиностроение, 1996. С.397—399.
20. Ковалев, И.А. Кинетика высокотемпературной нитридации титана / И.А. Ковалев, К.Б. Кузнецов, В.Ю. Зуфман, А.И. Огарков, С.В. Шевцов, С.В. Канныкин, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев // Неорган. матер. 2016. Т.25. №12. С.1306—1310. DOI : 10.1134/S0002337X19070091. — (Kovalev, I.A. High-temperature titanium nitridation kinetics / I.A. Kovalev, K.B. Kuznetsov, V.Y. Zufman, A.I. Ogarkov, S.V. Shevtsov, S.V. Kannykin, A.S. Chernyavskii, K.A. Solntsev // Inorg. Mater. 2016. V.52. №12. P.1230—1234. DOI : 10.1134/s0020168516120050)
21. Кузнецов, К.Б. Кинетика насыщения циркония азотом в процессе высокотемпературной нитридации / К.Б. Кузнецов, И.А. Ковалев, В.Ю. Зуфман, А.И. Огарков, С.В. Шевцов, А.А. Ашмарин, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев // Неорган. матер. 2016. Т.52. №6. С.609—611.
22. Gribaudo, L. The N-Zr (nitrogen-zirconium) system / L. Gribaudo, D. Arias, J. Abriata // J. Phase Equilibria. 1994. V.15. P.441—449.
23. Burkov A.T. Thermoelectric power of metals at high temperatures / A.T. Burkov // Module in Materials Science and Materials Engineering : Reference 2016. December. P.1—8. DOI : 10.1016/B978-0-12-803581-8.02768-5