

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-73-81

## Перспективы нанотехнологии и дизайна материалов на основе тугоплавких соединений

© 2018 г. **И.Л. Шабалин**

Университет Салфорда, Манчестер, Великобритания

Статья поступила в редакцию 23.07.18 г., доработана 26.07.18 г., подписана в печать 01.08.18 г.

В порядке дискуссии рассмотрены перспективы развития высокотемпературного керамического материаловедения. Дано обоснование разработки гетеромодульных керамических композитов как возможности реализации уникальных физико-химических свойств тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов и др.) в условиях их применения при высоких и сверхвысоких температурах. Показаны перспективы нанотехнологического подхода к получению подобных материалов в инженерной практике.

**Ключевые слова:** тугоплавкие соединения, гетеромодульная керамика, ридж-эффект, МАХ-фазы, графен, 2D-MX'ены.

**Шабалин И.Л.** – доктор, профессор Центра физического материаловедения Университета Салфорда (Салфорд Кресент, Манчестер, М5 4WT, Соединенное Королевство).

E-mail: i.shabalin@salford.ac.uk. [https://www.researchgate.net/profile/Igor\\_Shabalin](https://www.researchgate.net/profile/Igor_Shabalin).

**Для цитирования:** Шабалин И.Л. Перспективы нанотехнологии и дизайна материалов на основе тугоплавких соединений. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2018. No. 4. С. 73–81.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-73-81.

*Shabalin I.L.*

### **Prospects of nanotechnology and materials design on the basis of refractory compounds**

As a matter of discussion, the prospects for the development of high-temperature ceramic materials science are considered. The paper provides a rationale for developing hetero-modulus ceramic composites as a possibility to implement the unique physico-chemical properties of refractory compounds (carbides, nitrides, borides, etc.) under the conditions of their application at high and ultra-high temperatures. The prospects of nanotechnology-based approach to the preparation of similar materials in engineering practice are shown.

**Keywords:** refractory compounds, hetero-modulus ceramics, ridge effect, MAX phases, graphene, 2D MXenes.

**Shabalin I.L.** – MSc, MBA, PhD, MIMMM, MACerS, research professor, Materials & Physics Research Centre, University of Salford (The Crescent, Salford, Manchester, M5 4WT, United Kingdom). E-mail: i.shabalin@salford.ac.uk.

[https://www.researchgate.net/profile/Igor\\_Shabalin](https://www.researchgate.net/profile/Igor_Shabalin).

**Citation:** Shabalin I.L. Prospects of nanotechnology and materials design on the basis of refractory compounds. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 4. P. 73–81 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-73-81.

Развитие материаловедения традиционно осуществляется на базе передовых достижений физики, химии и их инженерно-технологических дисциплин и приложений. Формально появление этой самостоятельной научной дисциплины связывают с образованием первых Departments of Materials Science & Engineering в ведущих американских и британских университетах. Традиционные стимулы развития приводили физиков и химиков главным образом к изучению тех нестандартных (любопытных!) систем, поведение которых существующие на тот день представления (теории) не могли объяснить. Особенностью же материаловедческой науки является ее «соци-

альная значимость», обуславливающая приоритет принципа социальной полезности над этими стимулами. Поэтому и главным предметом собственно материаловедческой науки являются не теории строения твердых тел (материалов) и их свойств, как представляют некоторые исследователи, а именно дизайн (разработка) материалов с необходимой степенью полезности, его алгоритмизация и оптимизация этой самой полезности; именно такой концепции и придерживается автор данной работы [1, 2].

Диалектика развития материаловедения в значительной степени отличается от таковой в физике и химии, что можно показать на примере дизайна

материалов на основе тугоплавких соединений. Впервые открытые Муассаном около 125 лет назад как результат развития высокотемпературной химии, тугоплавкие соединения (карбиды, бориды и др.) [3, 4] сразу были отмечены среди множества субстанций благодаря своим уникальным свойствам; несомненно, что в первую очередь — это сверхвысокие температуры плавления, а также твердость этих соединений металлов и неметаллов с бором, углеродом, азотом и др. Дальнейшие исследования показали, что уникальные физико-химические свойства являются следствием формирования в этих соединениях совершенно необычного характера межатомного взаимодействия и химической связи [5–7]. Парадоксально, но практическая реализация тугоплавкости карбидов путем дизайна новых эффективных материалов на их основе на протяжении множества лет не принесла ощутимых результатов, в то время как успешный материаловедческий дизайн твердых и износостойких карбидных композиций для весьма умеренных температур привел к технической революции в целом ряде отраслей промышленности. Другим парадоксом дизайна материалов стала находка пары «карбид вольфрама — кобальт». Впервые приготовленные около 100 лет назад, керамико-металлические композиты (керметы) такого состава до настоящего времени остаются практически непревзойденными по своим «полезным свойствам» несмотря на обширнейшие исследования по поиску более эффективных материалов в этой отрасли техники, не прекращающиеся по сей день [8].

Таким образом, дизайн керметов [9] стал наиболее распространенным методом реализации свойств тугоплавких соединений в материаловедческой практике и особенно удачным — в технологической, позволяющей проводить процесс получения материалов в экономичном режиме жидкофазного спекания. Подобный подход к конструированию материалов позволяет устранить в определенной степени традиционные недостатки керамики — обширного класса материалов, к которому относятся и все те, что могут быть приготовлены на основе различных фаз тугоплавких соединений. К таким очевидным недостаткам керамики, по сравнению с другими материалами, относятся прежде всего хрупкость, низкие трещиностойкость, термостойкость и ударная вязкость и, наконец, «проблемные» обрабатываемость и технологичность (рис. 1).

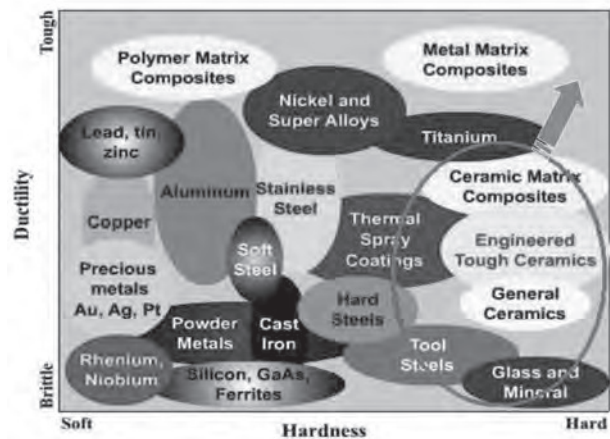


Рис. 1. Сравнительная диаграмма различных материалов в координатах «твердость—пластичность»  
Класс керамических материалов выделен с указанием основного тренда их дизайна

Однако «керметный» подход в дизайне материалов, который привел к широкому использованию тугоплавких соединений, в первую очередь карбидов, в производственной деятельности, не позволяет реализовать их высокотемпературные свойства: относительно специфическая микроструктура наряду с низкими температурами эвтектик «карбид (нитрид, борид) — металл» обуславливают катастрофическое падение прочностных характеристик керметов с ростом температуры уже в области 1000–1200 °С, а следовательно, невозможность их применения в области высоких температур.

Попытки использования как однофазных тугоплавких соединений, так и их многофазных композиций в технике высоких и сверхвысоких температур показали, что наиболее слабым звеном таких материалов является их низкая термостойкость, т.е. недостаточная прочность по отношению к возникающим при нагреве термическим напряжениям. Если в технологии и применении традиционных материалов, например в металлургии, оставались возможности плавного увеличения рабочих температур огнеупорной керамики и перевода процесса их эксплуатации в стационарный режим, то в современной технике неуклонное повышение эксплуатационных температур неразрывно связано с ростом величин тепловых потоков (до 2 МВт/м<sup>2</sup> и более), воздействующих на поверхность материала и приводящих к чрезвычайно высоким скоростям его нагрева (до 10<sup>4</sup> К/с и более) [10]. При участии автора данной работы, уже на ранних стадиях исследований и испытаний пове-

дения сверхтугоплавких керамических материалов в высокоскоростных и высокоэнтальпийных газовых потоках и потоках низкотемпературной плазмы было показано, что разрушение монолитных изделий из тугоплавких соединений обычно происходит от превышающих критические значения термических напряжений (термоудар), т.е. ранее процесса оплавления этих материалов и без какой-либо возможности реализовать их наивысшие температуры плавления, достигающие 3500—4000 °С, в качестве рабочих температур изделий. При этом такие физико-химические свойства, как коррозионная и/или эрозионная стойкости тугоплавких карбидов (нитридов, боридов) и их композиций типа  $ZrB_2-SiC$ ,  $HfB_2-SiC$  и т.п., играют значительно меньшую роль.

Возможные пути решения проблем несовершенства технической керамики в дизайне высокотемпературных материалов были предложены еще в 1960—70-е годы в виде двух основных направлений исследований и разработок:

— поиск тугоплавких соединений, обладающих

особой атомарной структурой («кристаллографический» подход);

— поиск систем тугоплавких соединений, модифицированных особым образом («микроструктурный» подход).

В эти годы были открыты отличные от множества других тугоплавкие соединения, так называемые Н-фазы [11, 12], а по существу первая разновидность МАХ-фаз —  $M_2AX$  или просто «211». Именно термин «МАХ-фазы» используется в настоящий момент для совокупности тройных тугоплавких карбидов и нитридов, общая формула которых может быть представлена в виде  $M_{n+1}AX_n$ , где М —  $d^{1-4}$  переходный металл (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta); А —  $p^{1-4}$  элемент (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn, Tl, Pb), или, как исключение,  $d^{10}p^0$  элемент Cd; X — C, N;  $n = 1, 2$  или 3 (соответственно для 211, 312 и 413 типов МАХ-фаз) [13]. Слоистая кристаллическая структура этих фаз с высокой степенью гетеродесмичности химической связи (табл. 1) обуславливает особый комплекс физических свойств материалов на их основе. Этим ма-

Таблица 1. Систематика синтезированных к настоящему времени карбидных МАХ-фаз [13]

Номер группы (в периодах 3, 4, 5 и 6) химических элементов А в $M_{n+1}AX_n$ ( $n = 1, 2, 3$ ) фазах				
12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)
	$Ti_2AlC$ , $V_2AlC$ , $Cr_2AlC$ $Ti_3AlC_2$ $V_4AlC_3$	$Ti_3SiC_2$	$V_2PC$	$Ti_2SC$
	$Nb_2AlC$ $Nb_4AlC_3$		$Nb_2PC$	$Zr_2SC$ , $Nb_2SC$
	$Ta_2AlC$ $Ta_3AlC_2$ $Ta_4AlC_3$			$Hf_2SC$
	$Ti_2GaC$ , $V_2GaC$ , $Cr_2GaC$	$Ti_2GeC$ , $V_2GeC$ , $Cr_2GeC$ $Ti_3GeC_2$	$V_2AsC$ , $Cr_2AsC$	
	$Nb_2GaC$ , $Mo_2GaC$			
	$Ta_2GaC$ $Ta_4GaC_3$			
$Ti_2CdC$	$Sc_2InC$ , $Ti_2InC$	$Ti_2SnC$ $Ti_3SnC_2$		
	$Zr_2InC$ , $Nb_2InC$	$Zr_2SnC$ , $Nb_2SnC$		
	$Hf_2InC$	$Hf_2SnC$		
	$Ti_2PbC$	$Ti_2PbC$		
	$Zr_2PbC$	$Zr_2PbC$		
	$Hf_2PbC$	$Hf_2PbC$		

териалам, обладающим повышенными пластичностью, вязкостью разрушения и устойчивостью к внешним термомеханическим, химико-термическим и радиационно-энергетическим воздействиям, в значительно меньшей степени присущи традиционные недостатки керамического класса материалов, в том числе это касается их обрабатываемости традиционными инструментами [13].

В те же годы, главным образом с целью повышения стойкости к термическим ударам (термостойкости), впервые был предложен и использован новый подход к дизайну микроструктуры керамических материалов на основе тугоплавких соединений. Разработанные на основе этого принципа материалы получили название высоко- $E$  — низко- $E$  композитов [14—16], где  $E$  — модуль упругости, или гетеромодульной керамики [10, 17]. Как и твердость, так и модуль упругости (Юнга) являются своеобразными показателями энергии химической связи в твердых телах. Поэтому практически все тугоплавкие элементы и соединения наряду с наивысшими температурами плавления

(сублимации) характеризуются также высокими значениями этих физико-механических характеристик (рис. 2), обуславливающих в том числе и хрупкость материалов, полученных на их основе. Дизайнерам новых высокотемпературных материалов природа дала лишь один единственный шанс в виде двух графеноподобных (углеродной и изоэлектронной ей нитридоборной) фаз, которые, имея весьма высокие по температуре пределы термической устойчивости, обладают в то же время низкими величинами модуля упругости за счет того, что в одном из геометрических направлений, вследствие высокой анизотропии межатомного взаимодействия, эта характеристика на 1—2 порядка ниже, чем в двух остальных направлениях, как это показано для кристалла графита на вставке к рис. 2. Введение в материалы на основе тугоплавких соединений химически устойчивых по отношению к ним микровключений графита или графитоподобного нитрида бора, по результатам ряда исследований, кардинальным образом модифицирует их [10, 14—17].

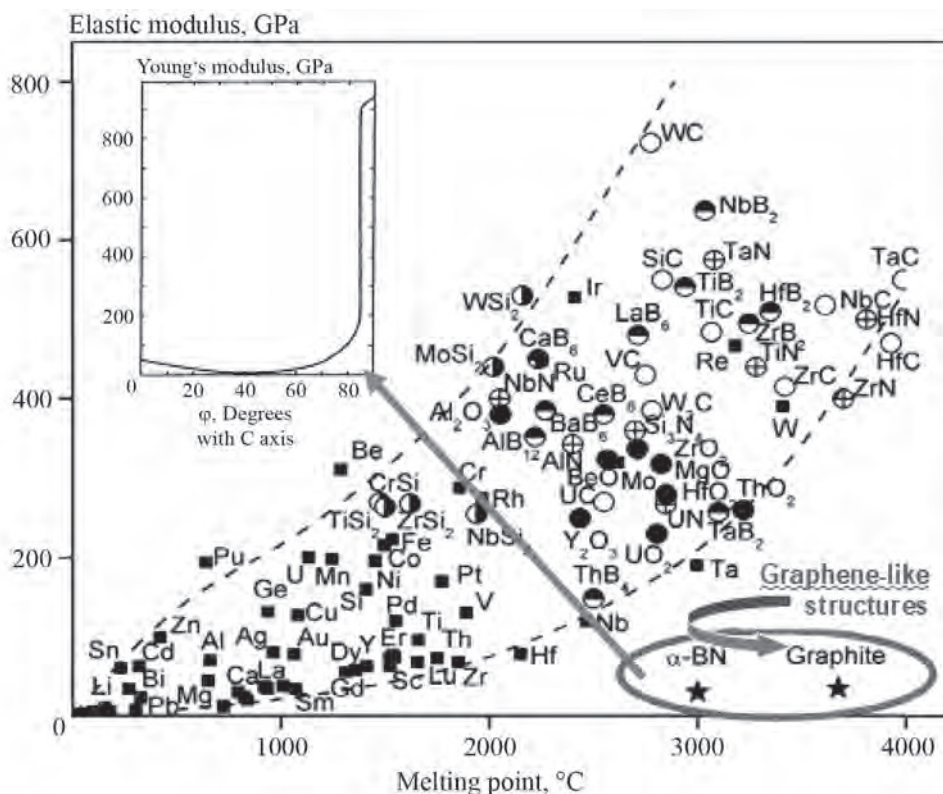


Рис. 2. Диаграмма «температура плавления (разложения) — модуль упругости» химических элементов и тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, оксидов, боридов и силицидов)

Вставка — модуль упругости квази-монокристалла графита в зависимости от угла к нормали базисной плоскости (выделено положение низко модульных графеноподобных структур)



Гетеромодульные керамические материалы, полученные дуговой плавкой, горячим прессованием или газофазным осаждением, характеризуются существенными различиями формирующих их фаз, например тугоплавкого карбида и графита, и по величинам коэффициентов термического расширения. Для матричной (карбидной) фазы эта величина оказывается промежуточной между соответствующими величинами в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно нормали к базисной плоскости (001) углеродного (графитового) включения, обладающего высокой степенью анизотропии:

$$\alpha_{C(\text{перп})} < \alpha_{\text{MeC}} < \alpha_{C(\text{парал})}, \quad (1)$$

в результате чего после окончания технологических операций включение оказывается под воздействием высоких остаточных механических напряжений, различающихся по величине и знаку в зависимости от направления. Такое напряженное состояние наряду с квазинасыщенным характером химической связи в графеновой (базисной) плоскости, приводящим к ее относительной инертности, формирует специфическую микроструктуру, которой присущи повышенные демпфирующие свойства при физико-механических воздействиях, в том числе термомеханическом и ударном нагружении. В подобных условиях свойства материалов системы «тугоплавкое соединение — графит (гексагональный нитрид бора)» удовлетворяют критерию Кендалла [18, 19]:

$$\gamma_{\text{ад}} < \gamma_{\text{со}} / 4\pi(1 - \nu^2), \quad (2)$$

где  $\gamma_{\text{ад}}$  — энергия адгезии на межфазной границе «матрица—включение»,  $\gamma_{\text{со}}$  — энергия когезии матричного материала,  $\nu$  — коэффициент Пуассона, обеспечивая повышенную вязкость разрушения и, соответственно, высокую термостойкость керамики. Таким образом, дизайн гетеромодульных материалов оптимизирует величину межфазной адгезии, которая оказывается достаточно слабой, чтобы обеспечить притупление и последующее отклонение развивающейся в материале трещины, но в то же время остается достаточно высокой для поддержания прочности материала выше необходимого уровня. Фрактография гетеромодульной керамики существенно отличается от характеристик изломов обычных хрупких материалов, так как площадь реальной поверхности, «открывшейся» при разрушении гетеромодульных материалов, многократно превосходит площадь ее проекции

(сверхвысокий коэффициент шероховатости), что может быть свидетельством того, что в этих материалах торможение/притупление трещин и, соответственно, поглощение и рассеяние упругой энергии реализуются по механизму Кука—Гордона [20]. Принципы дизайна гетеромодульной керамики и конкретные примеры оптимизации ее состава (объемного соотношения между высоко- и низко-модульными компонентами) на основе критериев термостойкости Хассельмана (сопротивление трещинообразованию, стойкость к распространению трещин) [21, 22] были представлены автором работы в ряде публикаций [10, 23, 24].

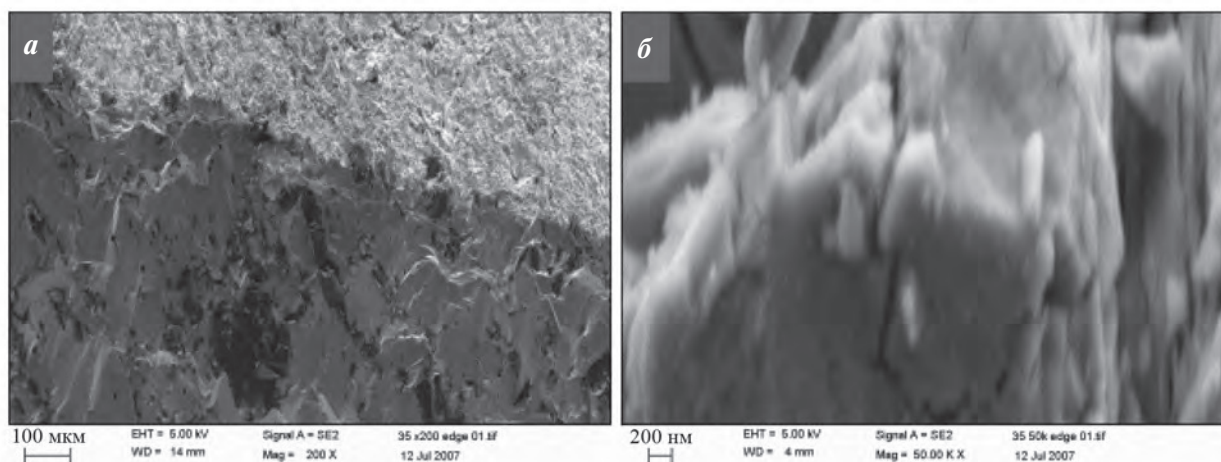
Сравнивая разные подходы к проблемам совершенствования керамических материалов, можно сделать вывод, что как «кристаллографический», так и «микроструктурный» подходы позволяют получать новую керамику с повышенными характеристиками вязкости разрушения, включая динамическую ударную стойкость и термостойкость, в сочетании с возможностью обработки материалов обычными инструментальными методами. Однако несомненными недостатками первого из этих подходов являются сложность химического синтеза тройных соединений, а также, что наиболее важно, недостаточно высокие температуры их термической стабильности. Повышенная пластичность материалов на основе МАХ-фаз и, как следствие, низкое сопротивление ползучести могут стать препятствием в случае долговременной эксплуатации изделий из таких материалов при повышенных температурах, точно так же открытая Харадой [25] и Андриевским с сотр. [26] высокотемпературная сверхпластичность некоторых композиций керамических гетеромодульных систем может ограничивать сроки их применения, но при температурах гораздо более высоких. Важным достоинством гетеромодульной керамики является ее устойчивость по отношению к высокотемпературной рекристаллизации. Подобное свойство обусловлено наличием в таких материалах дисперсии низко-модульных и термодинамически устойчивых по отношению к матрице включений, выступающих в роли ингибиторов роста зерна [27].

Некоторые материалы на основе МАХ-фаз обладают чрезвычайно высокими химической устойчивостью и коррозионной стойкостью, однако в части газовой коррозии это свойство не распространяется на высокие и сверхвысокие температуры. Особая обработка карбидно-углеродных композиционных материалов на основе туго-

плавких карбидов 4-й группы, базирующаяся на физико-химической природе мезоскопического феномена, открытого автором и получившего название «ридж-эффект», позволяет путем бланкет-преоксидирования получить на поверхности материалов защитные градиентные слои на основе наиболее тугоплавких оксидных фаз, стабилизируемых углеродом. Ранее неизвестный феномен зависимости окислительных процессов на поверхности углеродсодержащего материала от температуры и давления заключается в том, что в некоторых интервалах этих параметров реактивность системы (кинетика окисления) снижается, несмотря на рост мобильности/активности атомов реагентов с повышением температуры и давления кислорода. Это происходит за счет уменьшения проницаемости образующихся твердых продуктов окисления для встречно-направленной диффузии атомов кислорода и газообразных продуктов реакций ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Спекание образующихся оксидных слоев приводит к тому, что с дальнейшим повышением температуры и давления кислорода процесс замедляется, т.е. формально-кинетические константы (энергия активации, экспонента давления) меняют свой знак на противоположный. На диаграмме «температура—давление» интервалы параметров окисления, в которых наблюдается подобное поведение материалов, получили название областей отрицательной кинетики [28, 29]. Используя именно такие параметры, возможно получение бланкет-преоксидированных кар-

бидно-углеродных материалов (рис. 3) с повышенной коррозионно-эрозионной стойкостью в высокоэнтальпийных окислительных газовых потоках за счет саморегулируемого (синергетического) поведения предварительно полученных защитных поверхностных слоев. Преоксидированные карбидно-углеродные материалы могут содержать в поверхностных окисленных слоях неповрежденные (неокисленные) углеродные компоненты, в том числе, например, волокна, что позволяет использовать в них непрерывные 3D-или 4D-углеродные каркасы, армирующие как основную матрицу, так и ее внешние защитные предварительно окисленные слои. Только подобные керамические материалы могут превзойти по своим служебным характеристикам получившие широкое практическое применение в аэрокосмической технике углерод-углеродные композиты, поскольку решение проблемы нанесения на эти композиты защитных покрытий весьма затруднено в силу низкой адгезии покрытий к углеродной основе.

Нанотехнологическая революция существенным образом изменила ход развития материаловедческой науки. Одним из важнейших открытий, по сути определивших ее, явились пионерские работы Гейма и Новоселова, посвященные двумерному (2D) углероду — графену [30, 31]. В череде последующих открытий в области 2D-молекулярных материалов особое место заняли работы Гогоци и Барсоума с сотр. [32—35], в которых было



**Рис. 3.** Микроструктура бланкет-преоксидированных гетеромодульных материалов «карбид циркония — 10 об.% графит» (обработка поверхности окислением при высоких температурах и низких давлениях в интервале, соответствующем области так называемой отрицательной кинетики на ридж-эффект диаграмме «температура — давление кислорода») Увеличение — 200 $\times$  (а) и 50000 $\times$  (б)

Таблица 2. Систематика синтезированных (экслоцированных) или обоснованных (предсказанных) теоретически 2D-молекулярных карбидных МХ'енов [33–36]

Номер группы (в периодах 4, 5 и 6) переходных металлов М в 2D-молекулярных $M_{n+1}X_nT_x^*$ ( $n = 1, 2, 3$ )			
3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)
$Sc_2CT_x$	$Ti_2CT_x$	$V_2CT_x$	$Cr_2CT_x$ $Cr_3C_2T_x$
	$Ti_3C_2T_x$ $Ti_4C_3T_x$	$V_3C_2T_x$ $V_4C_3T_x$	
	$Zr_2CT_x$	$Nb_2CT_x$ $Nb_4C_3T_x$	$Mo_3C_2T_x$
	$Hf_2CT_x$	$Ta_2CT_x$ $Ta_3C_2T_x$ $Ta_4C_3T_x$	

\*  $T_x$  – поверхностные функциональные группы –ОН, =О, –F и др.

показано, что путем селективной экстракции и эксфолиации МАХ-фаз, рассмотренных ранее (см. табл. 1), могут быть получены 2D-молекулярные тугоплавкие соединения. Оказалось, что, будучи химически более активными, атомы А элементов могут быть селективно вытравлены сильными растворителями из слоистой кристаллической структуры  $M_{n+1}AX_n$ -фазы с образованием 2D- $M_{n+1}X_n$  молекулярных слоев. По аналогии (родству) одновременно с графеном и МАХ-фазами эти соединения получили название МХ'енов (табл. 2). Состав МХ'ена лучше отражает формула  $M_{n+1}X_nT_x$ , где  $T_x$  – поверхностные функциональные группы –ОН, =О, –F и др., которые присоединяются к атомам переходных металлов МХ'енов в растворах в процессе получения и последующих технологических операций.

На основе функционализированных 2D-молекулярных графена (например, в виде оксида графена) и различных по составу МХ'енов возможно приготовление технологических растворов/суспензий необходимых композиции и консистенции с использованием как водных, так и органических жидких сред (в основном на основе полярных растворителей). Необходимо отметить также отсутствие каких-либо масштабных ограничений для реализации подобных технологических операций с 2D-молекулярными материалами [35].

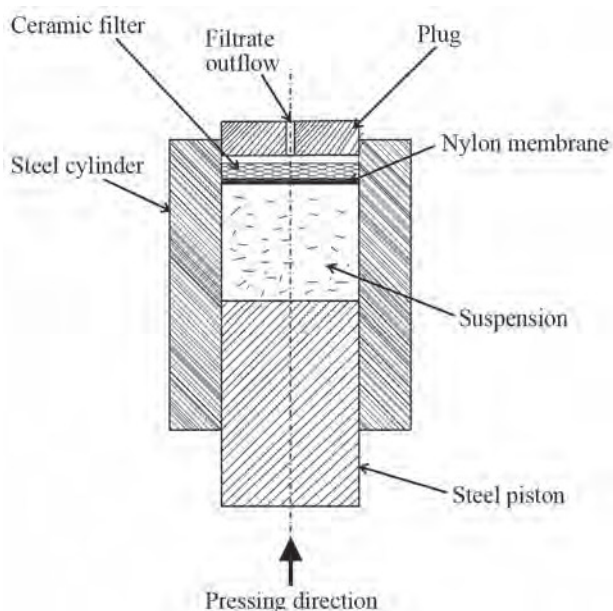


Рис. 4. Схема получения МХ'ен-графеновых материалов 2D-молекулярной сборки на промежуточной стадии обработки суспензионных композиций [37, 38]

В качестве аппаратного оформления промежуточной стадии — начального формообразования, предваряющего высокотемпературную обработку (различные варианты спекания, горячего прессования и т.п.), могут быть успешно использованы простые технологические устройства, подобные представленному на рис. 4 [37, 38].

Таким образом, нанотехнологический подход, по существу объединивший ранее применявшиеся и описанные выше методологии дизайна «усовершенствованных» керамических материалов, позволяет, в том числе в широких масштабах, использовать принцип «молекулярной сборки» для производства изделий из материалов на основе тугоплавких соединений с наивысшими физико-механическими характеристиками (вязкостью разрушения, термостойкостью и др.), реализующими уникальные свойства этих соединений в самом широком интервале температур — от криогенных до сверхвысоких.

## Заключение

Показаны наиболее перспективные направления дизайна высокотемпературных керамических материалов на основе тугоплавких соединений с использованием нанотехнологического подхода, аккумулирующего разработанные ранее концеп-

ции МАХ-фаз и гетеромодульной керамики и позволяющего реализовать принцип «молекулярной сборки» для получения материалов с наивысшими физико-механическими характеристиками в широком интервале температур.

Автор выражает свою благодарность проф. А.Р. Бекетову (УрФУ, г. Екатеринбург) и проф. Г.М. Романцеву (РГППУ, г. Екатеринбург) за поддержку на разных этапах развития своего научного направления.

## Литература/References

1. *Shabalin I.L.* Advances in materials science of metals, ceramics, and composites at the turn of the millennium. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2009. Vol. 48. Iss. 9—10. P. 610—612.
2. *Shabalin I.L.* Ultra-high temperature materials. Vol. I. Carbon (graphene/graphite) and refractory metals. Dordrecht, London: Springer Science, 2014.
3. *Samsonov G.V., Obolonchik V.A.* Frederic Henri Moissan, on the 120th anniversary of his birth. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1972. Vol. 11. Iss. 9. P. 766—768.
4. *Гнесин Г.Г.* Материаловеды: ученые, инженеры, изобретатели. Киев: Логос, 2010.  
*Gnesin G.G.* Materials scientists, engineers and inventors. Kiev: Logos, 2010 (In Russ.).
5. *Gubanov V.A., Ivanovsky A.L., Zhukov V.P.* Electronic structure of refractory carbides and nitrides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
6. *Upadhyaya G.S.* Nature and properties of refractory carbides. Commack, New York: Nova Science, 1996.
7. *Shabalin I.L.* Ultra-high temperature materials. Vol. II. Refractory carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr carbides). Dordrecht, London: Springer Science, 2018 (in press).
8. *Spriggs G.E.* A history of fine grained hardmetal. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995. Vol. 13. P. 241—255.
9. *Кислый П.С., Боднарук Н.И., Боровикова М.С.* и др. Керметы. Киев: Наук. думка, 1985.  
*Kisliy P.S., Bodnaruk N.I., Borovikova M.S.* Cermets. Kiev: Naukova dumka, 1985 (In Russ.).
10. *Shabalin I.L., Wang Y., Krynkin A.V.* et al. Physicomechanical properties of ultrahigh temperature heteromodulus ceramics based on group 4 transition metal carbides. *Adv. Appl. Ceram.* 2010. Vol. 109. Iss. 7. P. 405—415.
11. *Jeitschko W., Nowotny H.* Die kristallstruktur von  $Ti_3SiC_2$  — ein neuer komplexcarbidge-typ. *Monatsh. Chem.* 1967. Vol. 98. Iss. 2. P. 329—337.
12. *Nowotny H.* Strukturchemie einiger verbindungen der übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn. *Prog. Solid State Chem.* 1970. Vol. 2. P. 27—70.
13. *Barsout M.W.* MAX phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
14. *Hasselmann D.P.H.* Experimental and calculated Young's moduli of zirconium carbide containing a dispersed phase of graphite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1963. Vol. 46. Iss. 2. P. 103—104.
15. *Hasselmann D.P.H., Becher P.F., Mazdiyasn K.S.* Analysis of the resistance of high-E, low-E brittle composites to failure by thermal shock. *Z. Werkstofftech.* 1980. Bd. 11. No. 3. S. 82—92.
16. *Kendall E.G., Carnahan R.D., Rossi R.C.* Hypereutectic carbides highly resistant to thermal shock. *Space/Aeronautics.* 1967. Vol. 47. Iss. 1. P. 132—133, 135.
17. *Шабалин И.Л., Бекетов А.Р., Власов В.Г., Пахолков В.В.* К вопросу о получении карбидно-углеродных композитов горячим прессованием. В сб.: *Горячее прессование*. Киев: ИПМ АН УССР, 1977. Ч. 2. С. 15—18.  
*Shabalin I.L., Beketov A.R., Vlasov V.G., Pakholkov V.V.* To the problem of carbide-carbon composites manufacturing by hot pressing. In: *Goryachee pressovanie*. Kiev: IPM AN USSR, 1977. Pt. 2. P. 15—18 (In Russ.).
18. *Kendall K.* Control of cracks by interfaces in composites. *Proc. R. Soc. Lond.* 1975. Vol. 341. P. 409—428.
19. *Kendall K.* Transition between cohesive and interfacial failure in a laminate. *Proc. R. Soc. Lond.* 1975. Vol. 344. P. 287—302.
20. *Cook J., Gordon J.E., Evans C.C., Marsh D.M.* A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems. *Proc. R. Soc. Lond.* 1964. Vol. 282. P. 508—520.
21. *Hasselmann D.P.H.* Figures-of-merit for the thermal stress resistance of high-temperature brittle materials: a review. *Ceramurg. Int.* 1978. Vol. 4. Iss. 4. P. 147—150.
22. *Hasselmann D.P.H., Donaldson K.Y.* Designing for severe thermal stresses. In: *An introduction to ceramic engineering design*. Westerville, OH: The American Ceramic Society, 2002. P. 177—198.
23. *Shabalin I.L.* Principles of property optimization and composition selection for hetero-modulus ceramics based on refractory carbides. In: *Materials science of refractory compounds: achievements and problems*: Proc. Int. conf. devoted to the 90th birthday anniversary of Acad. G.V. Samsonov (27—29 May 2008). Kiev: National Academy of Science of Ukraine, 2008. P. 9—10.
24. *Shabalin I.L.* TSR of hetero-modulus ceramics. In: *Encyclopedia of thermal stresses*. Dordrecht: Springer, 2014. Vol. 11. P. 6250—6255.
25. *Harada Y.* High strength hot-pressed metal carbide — graphite composites: Report NASA-CR-77114. Chicago, IL: IIT Research Institute, 1966.
26. *Андреевский П.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А.* Проч-



- ность тугоплавких соединений. М.: Metallurgiya, 1974.
- Andrievsky R.A., Lanin A.G., Rymashevsky G.A. Strength of refractory compounds. Moscow: Metallurgiya, 1974 (In Russ.).
27. Shabalin I.L., Tomkinson D.M., Shabalin L.I. High-temperature hot-pressing of titanium carbide — graphite hetero-modulus ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 27. Iss. 5. P. 2171—2181.
28. Shabalin I.L. «Ridge effect» in oxidation kinetics of hetero-modulus ceramics based on titanium carbide. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2008. Vol. 47. Iss. 1—2. P. 137—150.
29. Shabalin I.L. Oxidation behaviour of hetero-modulus ceramics based on titanium carbide. In: *Developments in strategic materials: Collection of papers 32nd Int. conf. on advanced ceramics and composites* (Daytona Beach, FL, 27 Jan. — 1 Febr. 2008). N.Y.: John Wiley, 2009. P. 261—278.
30. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. Vol. 306. Iss. 5696. P. 666—669.
31. Novoselov K.S., Falko V.I., Colombo L. et al. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012. Vol. 490. Iss. 7419. P. 192—200.
32. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V. et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $Ti_3AlC_2$ . *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. Iss. 37. P. 4248—4253.
33. Naguib M., Gogotsi Y. Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction. *Acc. Chem. Res.* 2015. Vol. 48. Iss. 1. P. 128—135.
34. Gogotsi Y. Not just graphene: the wonderful world of carbon and related nanomaterials. *MRS Bull.* Vol. 40. Iss. 12. P. 1110—1120.
35. Lipatov A., Lu H., Alhaded M. et al. Elastic properties of 2D  $Ti_3C_2T_x$  MXene monolayers and bilayers. *Sci. Adv.* 2018. Vol. 4. Iss. 6. No. eaat0491.
36. Khazaei M., Arai M., Sasaki T. et al. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides. *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23. Iss. 17. P. 2185—2192.
37. Zych Ł., Rutkowski P., Stobierski L. et al. The manufacturing and properties of a nano-laminate derived from graphene powder. *Carbon*. 2015. Vol. 95. P. 809—817.
38. Shabalin I.L. Nanotechnological advances in the hetero-structural materials design of ceramics. In: *Proc. 5th Int. conf. «HighMatTech»* (5—8 Oct. 2015). Kiev: National Academy of Science of Ukraine, 2015. P. 33—34.