

УДК 539.4.015:669

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩ НА МЕХАНІЧНІ І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

А. Д. ІВАСИШИН¹, О. П. ОСТАШ¹, Т. О. ПРИХНА²,
В. Я. ПОДГУРСЬКА¹, Т. В. БАСЮК²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ

Досліджено вплив технологічних середовищ твердооксидних паливних комірок (ТОПК) на механічні і фізичні властивості сплаву Crofer JDA і матеріалів на основі МАХ-фази типу Ti_3AlC_2 . Встановлено, що матеріали Ti_3AlC_2 і Ti_3AlC_2-Nb з поруватістю 1% мають сумірну зі сплавом Crofer JDA електропровідність, однак, вищі міцність і жаростійкість та нижчу густину. Тому їх можна рекомендувати для виготовлення інтерконектів ТОПК.

Ключові слова: твердооксидна паливна комірка, інтерконект, МАХ-фаза, висока температура, водень, електропровідність, міцність, жаростійкість.

Твердооксидна паливна комірка (ТОПК), робота якої полягає у прямому перетворенні енергії хімічної реакції в електричну, є високоефективним і екологічно чистим джерелом енергії. Коефіцієнт її корисної дії становить 40...55% [1]. За конструкційними особливостями ТОПК поділяють на трубчасті і плоскі. Останні перспективніші, оскільки продуктивніші і простіші у виготовленні [2]. Вони складаються з набору елементарних паливних комірок (пластин із шарами анода, твердого електроліту і катода), з'єднаних між собою інтерконектами (рис. 1).

Інтерконект має багатофункціональне призначення. Як каркас, в якому вмонтовано елементарну паливну комірку, його використовують для подачі високотемпературного газового середовища до анода (відновлювального) і катода (окиснювального), а також для відведення струму. Тому матеріали для його виготовлення повинні мати [3, 4]: високі електро- (нижчий, ніж $0,1 \Omega \cdot cm^2$ поверхневий питомий опір) і теплопровідність (понад $5 W m^{-1} \cdot K^{-1}$); задовільну мікроструктуру, хімічну і фазову стабільність за температур до $800^\circ C$; стійкість до негативно впливу високотемпературного відновлювального і окиснювального середовищ упродовж всього терміну роботи (понад 40000 h); коефіцієнт термічного розширення, сумірний з матеріалами анода, електроліту і катода (біля $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$); задовільну міцність і опір повзучості за температур до $800^\circ C$; низьку густину (для аерокосмічного і автомобілебудівного призначення); добру оброблюваність та низьку вартість.

На сьогодні серед найуживаніших матеріалів інтерконектів ТОПК є хромисті феритні сталі типу Crofer з вмістом (wt.%): 0,03 С; 20...24 Cr; 0,3...0,8 Mn; 0,1...0,6 Si; до 0,2 Ti; до 0,2 La; до 0,1 Al, які мають високі значення електро- і теплопровідності, задовільну жаростійкість і близький до електроліту коефіцієнт термічного розширення [5]. Основний їх недолік – схильність до утворення легких сполук CrO_3 і $CrO_2(OH)_2$ [6], які зумовлюють “забруднення катода”, а отже, знижують продуктивність ТОПК. Щоб запобігти цьому і знизити швидкість оксидування, ці сплави додатково легують марганцем, який утворює поверх

сидної плівки Cr_2O_3 шпінель типу $(\text{MnCr})_2\text{O}_4$ [7], а також наносять на поверхню інтерконекта, яка контактує з катодом і перебуває в окиснювальному середовищі, електропровідні покриття. Найпоширеніші – покриття на основі оксидів рідкісноземельних елементів типу La_2O_3 , Nd_2O_3 і Y_2O_3 [5, 8], перовскитів типу LaMnCoO_3 , LaSrCoO_3 , LaSrMnCoO_3 , YCoMnO_3 [9], шпінелі типу MnCr_2O_4 , MnCo_2O_4 , CoCr_2O_4 , NiCr_2O_4 [8], а також комплексні покриття [10]. Ще одним їх недоліком з точки зору аерокосмічного і автомобілебудівного використання, є висока густина, що зумовлює значну масу ТОПК.

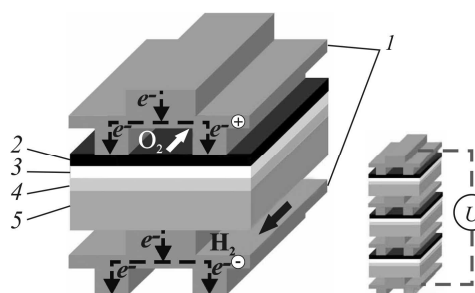


Рис. 1. Схематичне зображення елементів ТОПК:

- 1 – інтерконект; 2 – катод;
- 3 – електроліт; 4 – анод;
- 5 – анод-підкладка.

Fig. 1. Schematic view of solid-oxide fuel cells (SOFC) units:

- 1 – interconnect; 2 – cathode;
- 3 – electrolyte; 4 – anode; 5 – anode-support.

Крім вказаних, сьогодні як перспективний для виготовлення інтерконектів розглядають новий клас матеріалів на основі МАХ-фаз [11–16] – складних карбідних та нітридних сполук перехідних металів, які описують загальною формулою $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, де $n = 1\div 3$, М – перехідні метали; А – елементи А-груп (переважно IIIA та IVA) та X – вуглець або азот. Їм властиві високі електро- та теплопровідність, близький до керамік коефіцієнт термічного розширення, підвищена жорсткість у поєднанні з низькою густиною і краща тривкість до пошкодження, які зберігаються за високих температур, а також високі термотривкість та стійкість до окиснення [12–16]. Однак поведінка матеріалів на основі МАХ-фази у технологічних середовищах ТОПК вивчена недостатньо.

Мета роботи – дослідити вплив технологічних середовищ ТОПК на механічні і фізичні властивості матеріалів на основі МАХ-фази порівняно з відомими феритними сталями.

Матеріали і методика випробувань. Використовували сплав Crofer JDA, який містить (wt.%) 0,005 С; 22 Cr; 0,5 Mn; 0,1 Si; 0,08 Ti; 0,1 Al; решта – Fe, виготовлений у Дослідному Центрі Юліха FZJ (Forschungszentrum Jülich) у Німеччині, а також матеріали на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2 [16], виготовлені в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України.

Структурний аналіз виявив, що сплав Crofer JDA складається з феритних зерен розміром 50...200 μm і дисперсних включень карбонітриду титану (рис.2а). Матеріал на основі фази Ti_3AlC_2 , отриманий спіканням суміші порошоків TiC, TiH₂ і Al у вакуумі (варіант № 1), містить 95 wt.% Ti_3AlC_2 і 5 wt.% TiC (рис. 2e). Він має порувату будову (поруватість 22%) [14], де переважають зерна фази Ti_3AlC_2 (рис. 2b, e). Після гарячого пресування (варіант № 2) зерна істотно подрібнилися і зменшилися розміри пор (рис. 2c). Поруватість знизилась до 1%, а фазовий склад став таким (wt.%): 89 Ti_3AlC_2 ; 6 TiC; 5 Al_2O_3 . Додаткове легування ніобієм (3,5 wt.%) (варіант № 3) сприяє ще більшому подрібненню структурних елементів і зменшенню розмірів пор (рис. 2d). Фазовий склад цього матеріалу такий (wt.%): 56 Ti_3AlC_2 ; 41 TiC; 2,6 Al_2O_3 . Локальний спектральний аналіз засвідчив, що ніобій рівномірно розподілений в об'ємі матеріалу і в рівній кількості присутній у всіх його фазах.

Під час дослідження міцності матеріалів використовували гладкі призматичні зразки розмірами 2,5×5×40 mm, які навантажували за схемою триточкового

згину при 20 і 600°C у повітрі і високочистому газоподібному водні (99,99 vol.%). Характеристику міцності σ_{bend} визначали як напруження, що відповідає кінцю лінійної ділянки діаграми згину.

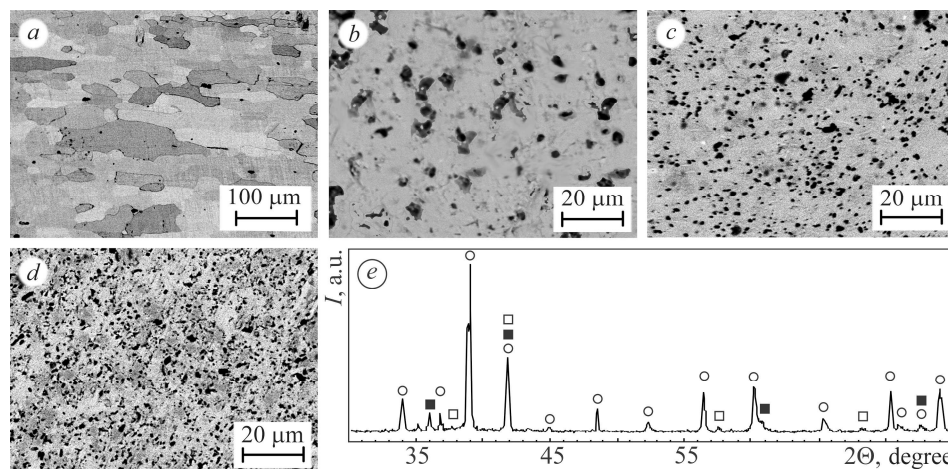


Рис. 2. Структура матеріалів: *a* – Crofer JDA; *b* – *d* – на основі MAX-фази, варіанти № 1, 2 і 3 відповідно, а також рентгенограма варіанта № 1 (*e*): ○ – Ti_3AlC_2 ; □ – Al_2O_3 ; ■ – TiC.

Fig. 2. Structure of materials: *a* – Crofer JDA; *b* – *d* – based on the MAX-phases, variants № 1, 2 and 3, respectively and X-ray diffractogram of variant № 1 (*e*): ○ – Ti_3AlC_2 ; □ – Al_2O_3 ; ■ – TiC.

Жаростійкість матеріалів визначали за такою методикою. Зразки розмірами 5×5×8 mm заздалегідь зважували на аналітичній вазі ВЛА-200г-М і заміряли лінійні розміри мікрометром МК-25. Далі їх поміщали у піч електроопору, в якій забезпечується вільний доступ повітря, і нагрівали до 600°C. Після кожного етапу витримування впродовж 250 h зразки охолоджували до кімнатної температури разом з піччю, зважували і заміряли. Загальна тривалість випробування 1000 h. Жаростійкість сплавів оцінювали за приростом маси на одиницю площі поверхні зразка $\Delta m_i/S_i$ на кожному етапі випробування (*i* – номер етапу; Δm_i , S_i – приріст маси і площа поверхні зразка на *i*-му етапі). Приріст маси визначали за формулою $\Delta m_i = m_i - m_{i-1}$, де m_i – маса зразка на *i*-му етапі випробування, а m_{i-1} – на попередньому.

Питома електропровідність матеріалів встановлювали у повітрі при 20°C за чотириточковою схемою, яка полягала у вимірюванні падіння потенціалу між двома точками зразка за заданої сили постійного струму [17].

Результати та їх обговорення. Дослідження міцності під статичним навантаженням виявило, що у сплаві Crofer JDA при 20°C водень практично не впливає на значення σ_{bend} (рис. 3, крива 2 проти кривої 1). У повітрі і водні воно знаходиться в межах 410...440 МПа. З підвищенням температури випробувань до 600°C матеріал істотно знеміцнюється (рис. 3), причому більше у повітрі (крива 3) і менше у водні (крива 4): 275 МПа у

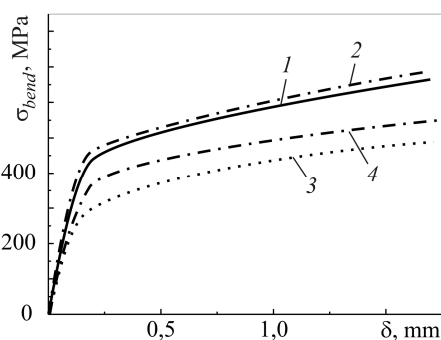


Рис. 3. Діаграми міцності під згином сплаву Crofer JDA при 20 (криві 1 і 2) та 600°C (криві 3 і 4) у повітрі (криві 1, 3) та водні (криві 2, 4).

Fig. 3. Stress-strain diagrams under bending loading of Crofer JDA alloy at 20 (1 and 2) and at 600°C (3 and 4) in air (1, 3) and in hydrogen (2, 4).

повітрі проти 350 МПа у водні. Такі результати, очевидно, зумовлені окрихувальною дією кисню, тоді як водень у сталях з малим вмістом вуглецю і великим хрому слабо впливає на їх механічні характеристики [18]. Деформування у досліджуваних середовищах не призводить до руйнування сплаву Crofer JDA, що свідчить про його високу пластичність (повзучість).

Для варіанта № 1 матеріалу на основі МАХ-фази значення σ_{bend} отримане у повітрі, зменшується з 260 МПа при 20°C до 195 МПа при 600°C (рис. 4a, криві 1 і 2 відповідно). У водні при 600°C воно знижується до 170 МПа (крива 3), що пов'язано з високою (22%) поруватістю цього матеріалу. Сплав варіанта № 2 з поруватістю 1% має вищу міцність і менш чутливий до впливу температури і середовища (рис. 4a, криві 4–6). При 20°C у повітрі значення σ_{bend} становить 535 МПа, а з підвищенням температури до 600°C незначно знижується і становить 490 і 500 МПа у повітрі і водні відповідно. Інша закономірність виявлена для варіанта № 3: при 20°C у повітрі $\sigma_{bend} = 480$ МПа (рис. 4b, крива 7), що нижче порівняно з міцністю сплаву без ніобію (рис. 4a, крива 4). Проте в цьому матеріалі з підвищенням температури до 600°C міцність зростає як у повітрі, так і в водні (рис. 4b, криві 8 і 9 відповідно). Очевидно, в таких матеріалах, як і в традиційних титанових сплавах, ніобій позитивно впливає на жароміцність в області температур існування α -фази титану [19].

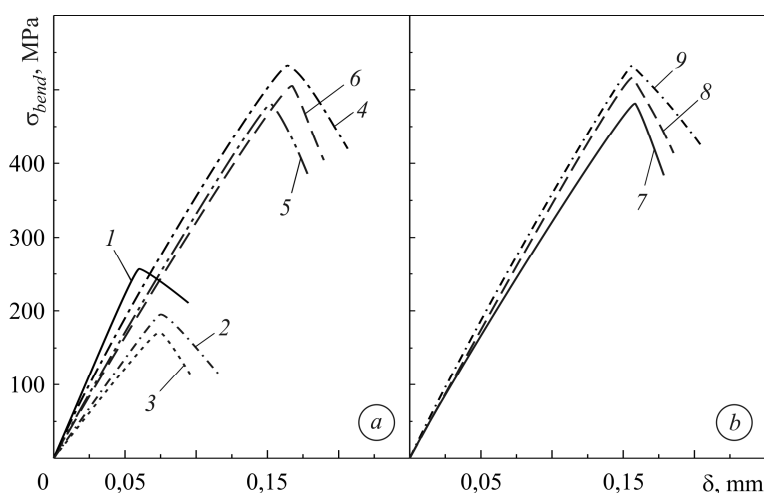


Рис. 4. Діаграми міцності під згином матеріалів на основі фази Ti_3AlC_2 : варіанти № 1 (криві 1–3), 2 (криві 4–6) і 3 (криві 7–9) при 20°C у повітрі (криві 1, 4, 7), а також при 600°C у повітрі (криві 2, 5, 8) і в водні (криві 3, 6, 9).

Fig. 4. Stress-strain diagrams under bending loading of materials based on Ti_3AlC_2 phase: variant № 1 (curves 1–3), 2 (curves 4–6) and 3 (curves 7–9) at 20°C in air (curves 1, 4, 7), at 600°C in air (curves 2, 5, 8) and in hydrogen (curves 3, 6, 9).

Аналіз мікрофрактограм виявив, що матеріали на основі фази Ti_3AlC_2 руйнуються переважно за крихким відкольним механізмом (рис. 5). Зокрема, матеріал варіанта № 1 – вздовж ланцюгів пор за міжзеренним механізмом (рис. 5a), а варіантів № 2 і 3 – в основному, за мішаним через- і міжзеренним (рис. 5b, c), що і зумовлює їх вищу міцність. Підвищення температури до 600°C у повітрі і водні сприяє активації додаткових площин ковзання у матеріалі варіанта № 2: фасетки відколу при 20°C гладкі (рис. 5d), а при високій температурі мають рельєфну будову (рис. 5e). При цьому їх розмір при 600°C збільшується, що зумовлює полегшене руйнування матеріалу і зниження його міцності. У матеріалі варіанта № 3, навпаки, з підвищенням температури розміри елементів зламу зменшуються

(рис. 5g) порівняно з кімнатною температурою (рис. 5f). Тріщина росте вздовж меж субзерен, зумовлюючи рельєфнішу поверхню зламу і енергозатратніше руйнування, ніж при 20°C, через що міцність матеріалу при 600°C зростає.

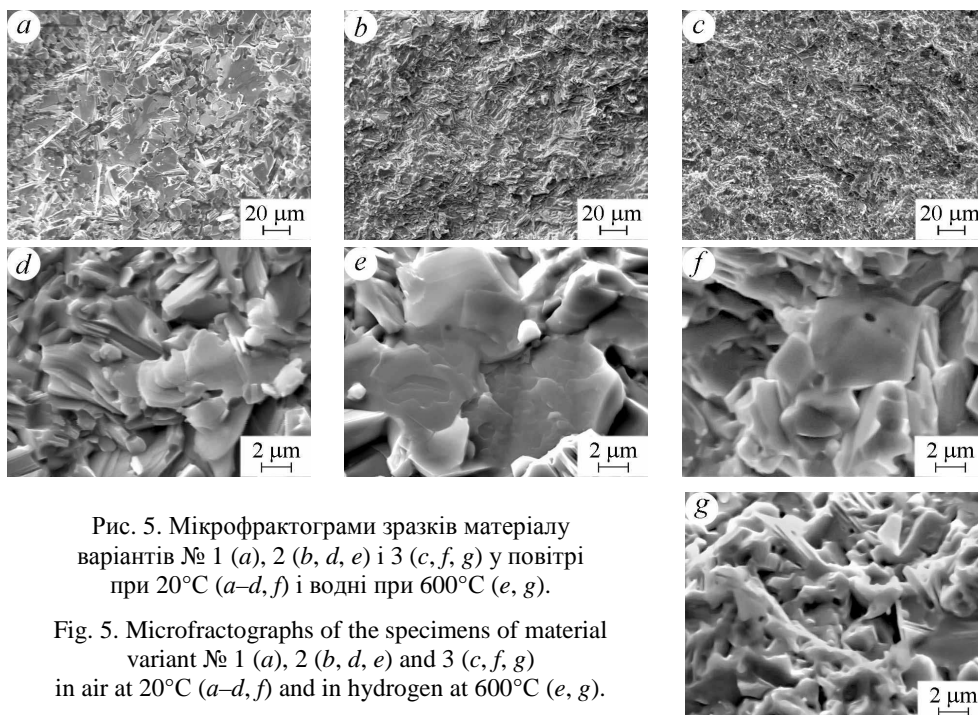


Рис. 5. Мікрофрактограми зразків матеріалу варіантів № 1 (a), 2 (b, d, e) і 3 (c, f, g) у повітрі при 20°C (a–d, f) і водні при 600°C (e, g).

Fig. 5. Microfractographs of the specimens of material variant № 1 (a), 2 (b, d, e) and 3 (c, f, g) in air at 20°C (a–d, f) and in hydrogen at 600°C (e, g).

Отримані результати засвідчили, що у сплаві Crofer JDA упродовж перших 250 h величина $\Delta m_i/S$ дещо зростає, за наступні 250 h знижується до 0,02 mg/cm² (рис. 6, крива 1). Під час подальшого витримування до 1000 h знову зростає. Така закономірність, очевидно, зумовлена зміною механізму окиснення. Спочатку пришвидшено формується оксидна плівка, яка складається з внутрішнього шару Cr₂O₃ і зовнішнього MnCr₂O₄ [6], оскільки швидкість дифузії Mn через внутрішню оксидну плівку Cr₂O₃ майже вдвічі вища, ніж Cr і Fe [20]. Зовнішній шар, з одного боку, гальмує дифузію хрому з матеріалу, а з іншого – кисню в матеріал. У подальшому кінетика окиснення матеріалу залежить від швидкості дифузії хрому [6].

Рис. 6. Кінетика окиснення при 600°C у повітрі сплавів Crofer JDA (1) і на основі MAX-фази (2–5): 2 – варіант № 1; 3 – № 2; 4 – № 3 і 5 – № 2 після попереднього окиснення при 1200°C упродовж 2 h.

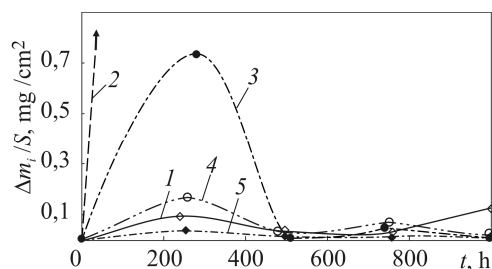


Fig. 6. Oxidation kinetics of Crofer JDA alloys (1) and MAX-phase (2–5) at 600°C in air: 2 – variant № 1; 3 – № 2; 4 – № 3 and 5 – № 2 after preliminary oxidation at 1200°C during 2 h.

У матеріалі на основі MAX-фази варіанта №1 (з поруватістю 22%) кисень, проникаючи крізь пори, контактує з ним як зовні (рис. 7a), так і в об'ємі зразка (рис. 7b). Внаслідок цього приріст маси на одиницю площі стрімко зростає і досягає 24 mg/cm² після витримування 437 h (рис. 6, лінія 2). Для варіанта № 2, по-

дібно до сплавів Crofer, величина $\Delta m_i/S$ теж зростає упродовж перших 250 h і різко знижується за наступних 250 h (рис. 6, крива 3). Проте тут окиснення інтенсивніше, оскільки з середовищем взаємодіє і зовнішня поверхня зразка, і частково поверхні пор (рис. 7c), через що величина $\Delta m_i/S$ зростає, досягаючи максимуму при 250 h, коли приповерхневі пори “заліковуються” окисною плівкою. Тому за подальшого витримування до 1000 h значення $\Delta m_i/S$ залишається близьким до нуля, що свідчить про високу жаростійкість цього матеріалу. Подібне заліковування дефектів у матеріалі цього класу зафіксували також інші дослідники, зокрема, продемонстровано [21] “заліковування” тріщини окисною плівкою, яка складається з частинок Al_2O_3 і TiO_2 .

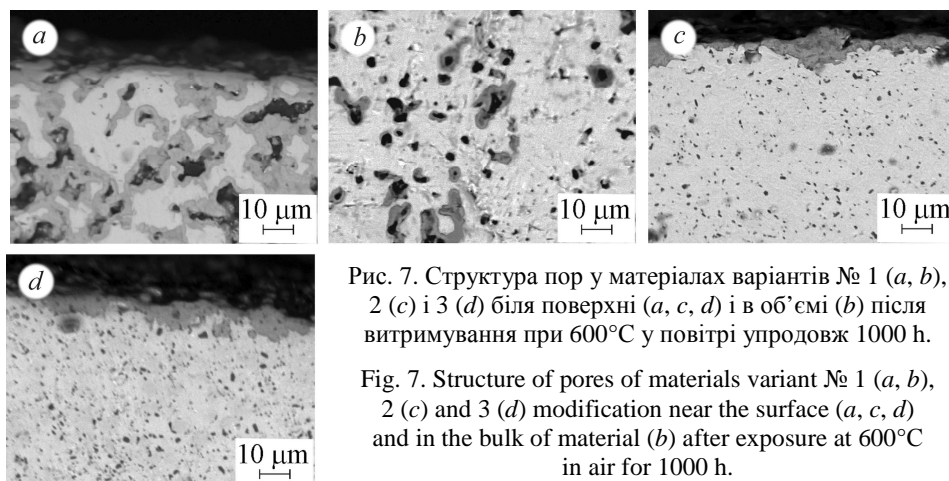


Рис. 7. Структура пор у матеріалах варіантів № 1 (a, b), 2 (c) і 3 (d) біля поверхні (a, c, d) і в об'ємі (b) після витримування при 600°C у повітрі упродовж 1000 h.

Fig. 7. Structure of pores of materials variant № 1 (a, b), 2 (c) and 3 (d) modification near the surface (a, c, d) and in the bulk of material (b) after exposure at 600°C in air for 1000 h.

Додаткове легування ніобієм (варіант № 3) посприяло різкому (майже на порядок) зниженню значення $\Delta m_i/S$ вже на початковому етапі окиснення (рис. 6, крива 4 проти кривої 3). Після витримування 500 h воно знизилось до $0,013 \text{ mg/cm}^2$ і в подальшому мало змінювалось до кінця випробувань, що зумовлено утворенням щільної поверхневої окисної плівки (рис. 7d). Відомо, що залежно від вмісту ніобію жаростійкість титанових сплавів змінюється за параболічним законом [22, 23]. Коли його вміст незначний і в окисній плівці він знаходиться у твердому розчині TiO_2 , вона підвищується [23], а зі збільшенням його вмісту, коли додатково утворюються оксиди $TiNb_2O_7$ і $AlNbO_4$, знижується. Ніобій сповільнює масоперенос в окалині і його захисна дія ефективніша, ніж блокувальна плівки Al_2O_3 [23]. Очевидно, саме цей механізм сприяє підвищенню жаростійкості сплаву Ti_3AlC_2-Nb .

Таким чином, у всіх досліджених матеріалах, якщо $t \leq 500 \text{ h}$, протікає попереднє окиснення, після чого значення $\Delta m_i/S$ стабілізується. Для скорочення цього періоду заздалегідь окиснювали матеріал варіанта № 2 при 1200°C упродовж 2 h. Далі при 600°C на всіх етапах випробування зміна величини $\Delta m_i/S$ не перевищувала $0,05 \text{ mg/cm}^2$ (рис. 6, крива 5).

Встановили, що у вихідному стані всі досліджувані матеріали мають близькі значення електропровідності ($1,65 \dots 2,7 \cdot 10^6 \text{ S/m}$), які є достатньо високими, щоб забезпечити надійну роботу ТОПК. Порівнюючи отримані результати, виявили (рис. 8), що матеріали на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2 варіантів № 2 і 3 мають вищу міцність у досліджуваних середовищах, ніж сплав Crofer JDA, і слабо чутливі до впливу високої температури і водню (гістограми 1–3). Вони суттєво переважають його також за опором окиснюванню після витримування при 600°C упродовж 1000 h (гістограми 4). Для ТОПК, зокрема аерокосмічного і автомобілебудівного

призначення, важливо зменшити масу конструкцій. Для цього в першу чергу використовують матеріали малої густини. За цією характеристикою досліджені матеріали системи Ti–Al–C в 1,7 рази переважають сплав Crofer JDA (гістограми 5).

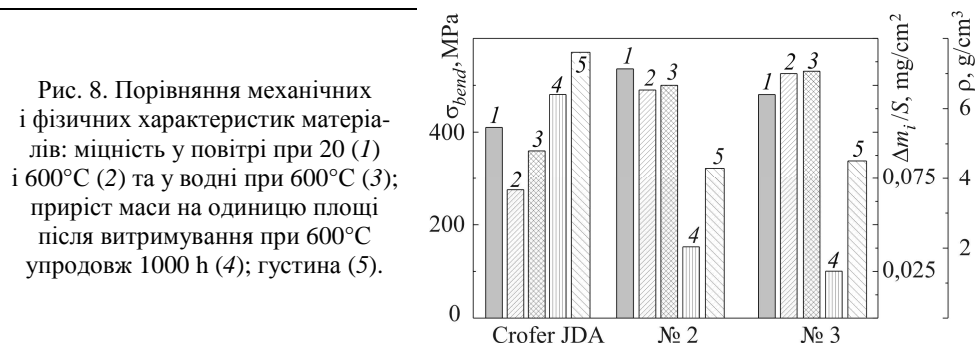


Fig. 8. Comparison of the mechanical and physical properties of interconnect materials: strength in air at 20 (1) and 600°C (2) and in hydrogen at 600°C (3); weight gain per unit area after exposure at 600°C for 1000 h (4); density (5).

Отже, за отриманими фізико-механічними характеристиками матеріали на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2 можна розглядати як перспективні для виготовлення інтерконектів ТОПК різного призначення.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що матеріал на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2 , отриманий спіканням суміші порошоків TiC , TiH_2 і Al у вакуумі з подальшим гарячим пресуванням, додатково легований ніобієм, має вищу у 1,2 рази при 20°C і в 1,5–2,0 рази при 600°C міцність і мало чутливий до впливу високої (600°C) температури і водню, на порядок нижчий приріст маси після витримування при 600°C упродовж 1000 h, в 1,7 рази меншу густину і сумірну електропровідність, ніж традиційно використовуваний сплав Crofer JDA, що дає підстави рекомендувати його для виготовлення інтерконектів ТОПК.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние технологических сред твердооксидных топливных ячеек (ТОТЯ) на механические и физические свойства сплава Crofer JDA и материалов на основе МАХ-фазы типа Ti_3AlC_2 . Установлено, что материалы Ti_3AlC_2 и Ti_3AlC_2-Nb с пористостью 1% имеют соизмеримую со сплавом Crofer JDA электропроводность, но более высокие прочность и жаростойкость и существенно низкую плотность. Поэтому их можно рекомендовать для изготовления интерконектов ТОТЯ.

SUMMARY. The influence of technological environments of solid oxide fuel cell (SOFC) on the mechanical and physical properties of Crofer JDA alloy and materials based on the Ti_3AlC_2 MAX-phase has been investigated. It is established that Ti_3AlC_2 and Ti_3AlC_2-Nb materials with 1% porosity are comparable to Crofer JDA electrical conductivity but possess higher strength and heat resistance and also lower density. Based on these results they can be recommended for solid-oxide fuel cells interconnects manufacturing.

1. *Fuel Cell Handbook*. (Seventh Edition). By EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, West Virginia, November 2004. – 428 p.
2. *Larminie J. and Dicks A. Fuel Cell Systems Explained*. – By John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, West Sussex, England, 2003. – 418p.
3. *Winiewicz K. C. and Cooper J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives // J. Power Sources*. – 2005. – **140**. – P. 280–296.
4. *Metallic interconnects for SOFC: characterization of their corrosion resistance in hydrogen/water atmosphere and at the operating temperatures of differently coated metallic alloys / P. Piccardo, S. Chevalier, R. Molins et al. // Surf. Coat. Technol.* – 2006. – **201**. – P. 4471–4475.

5. *Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys* / S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier et al. // *J. Power Sources*. – 2007. – **171**. – P. 652–662.
6. *Magdefrau N. J.* Evaluation of solid oxide fuel cell interconnect coatings: reaction layer microstructure, chemistry and formation mechanisms. Doctoral dissertation. – University of Connecticut, Mansfield, USA, 2013. – P. 106.
7. *Evaluation on some metallic alloys for SOFC interconnect* / C. L. Chu, J. Y. Wand, J. Lee et al. // *Mater. Sci. Forum*. – 2007. – **544–545**. – P. 989–992.
8. *A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects* / N. Shaigan, W. Qu, D.G. Ivey, W. Chen // *J. Power Sources*. – 2010. – **195**. – P. 1529–1542.
9. *Evaluation of interconnect alloys and cathode contact coatings for SOFC stacks* / N. Dekker, B. Rietveld, J. Laatsch and F. Tietz // *Proc. 6th European SOFC Forum*. – Lucerne (Switzerland), 28 June–2 July 2004. – P. 319–328.
10. *Investigation of La₂O₃ and/or (Co,Mn)₃O₄ deposits on Crofer22APU for the SOFC interconnect application* / A. Balland, P. Gannon, M. Deibert et al. // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – **203**. – P. 3291–3296.
11. *Investigation on the properties of Nb and Al doped Ti₃SiC₂ as a new interconnect material for IT-SOFC* / L. L. Zheng, J. J. Li, M. S. Li, and Y. C. Zhou // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – № 37. – P. 1084–1088.
12. *Electrical conductivity, thermopower, and Hall effect of Ti₃AlC₂, Ti₄AlN₃, and Ti₃SiC₂* / M. W. Barsoum, H.-I. Yoo, I. K. Polushina et al. // *Phys. Rev.* – 2000. – **62**, № 15. – P. 1094–1098.
13. *Radovic M. and Barsoum M. W.* MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* – 2013. – **92**, № 3. – P. 20–27.
14. *Mechanical characteristics and high temperature stability of oxidized Ti₃AlC₂ nanolaminat* / T. Prikhna, O. Ostash, T. Basyuk, A. Ivasyshin et al. // *Proc. Int. Conf. on Oxide Mater. for Electronic Engng. (OMEE-2014)*. – Lviv (Ukraine), 26–30 May 2014. – P. 81–82.
15. *Study of thermal stability and mechanical characteristics of MAX-phases of Ti–Al–C(N) system and their solid solutions* / T. Prikhna, T. Cabioc'h, W. Gawalek et al. // *Advan. Sci. Technol.* – 2014. – **89**. – P. 123–128.
16. *Патент України №94545.* Жаростійкий матеріал для паливних комірок / О. П. Осташ, Т. О. Прихна, А. Д. Івасишин та ін. – Опубл. 25.11.14; Бюл. № 22.
17. *Van der Pauw L. J.* A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape // *Philips Research Reports*. – 1958. – **13**. – P. 1–9.
18. *High-temperature characteristics of stainless steels.* Handbook (series №9004). – American Iron and Steel Institute, 2012. – P. 47.
19. *Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А.* Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 544 с.
20. *Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys* / R. E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, and H. J. Grabke // *Oxidation of Metal*. – 1992. – **37**, № 1/2. – P. 81–93.
21. *Oxidation-induced crack healing in Ti₃AlC₂ ceramics* / G. M. Song, Y. T. Pei, W. G. Sloof et al. // *Scripta Mater.* – 2008. – **58**. – P. 13–16.
22. *Войтович Р. Ф., Головка Э. И.* Высокотемпературное окисление титана и его сплавов. – К.: Наук. думка, 1984. – 256 с.
23. *Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti–(0–50 at.%)Al* / H. Jiang, M. Hirohasi, Y. Lu, H. Imanari // *Scripta Mater.* – 2002. – **46**. – P. 639–643.

Одержано 28.10.2014