

**СВС ПРОЦЕССЫ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ.  
СИНТЕЗ БИНАРНЫХ И СЛОЖНЫХ ГИДРИДОВ**

С.К.ДОЛУХАНЯН

Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20.V.1996

Предсказаны и реализованы процессы горения в системах  $Me-H$ ,  $Me-Me^I-H$ ,  $Me$ -металл-H. Обнаружены и исследованы ранее неизвестные в СВС явления и эффекты, такие как горение в низкотемпературной области, гидрогенолиз в волне горения, существование критических условий, при которых происходит смена режимов горения в сложных системах с параллельными реакциями, неединственность стационарных режимов и др. Синтезировано более 100 бинарных и сложных гидридов, а также водородсодержащих многокомпонентных тугоплавких соединений. Разработаны рекомендации для ряда высокопроизводительных технологических процессов по синтезу гидридов.

Рис.4, табл.4, библиографические ссылки 15.

В 1981 г. в предисловии к сборнику "Некоторые вопросы макрокинетики" академик Н.Н.Семенов написал: "Крупное достижение отдела (макрокинетики, руководимого А.Г.Мержановым) относится к созданию новой научно-технической области - процессов СВС" (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) [1,2].

В Армении в ИХФ НАН развилось новое приоритетное направление в области СВС-процессов-"гидридное", что позволило разработать комплекс задач по синтезу различных гидридов и дейтеридов переходных металлов и водородсодержащих соединений в волне горения [3].

Гидриды металлов как крупный класс соединений, обладающих уникальными физико-химическими характеристиками [4], вызывают широкий интерес. Методы синтеза и изучения свойств гидридов переходных металлов были объектом многих работ. Однако трудность получения богатых водородом однофазных гидридов не позволяла широко исследовать их физико-химические свойства и найти новые области применения. Поэтому как поиск методов получения гидридов, так и изучение их свойств стали одним из важных научно-технических проблем материаловедения.

Перспективным направлением для получения гидридов стал метод

СВС. В ходе исследований СВС была предсказана и реализована принципиальная схема самораспространяющегося высокотемпературного синтеза гидридов. Первоначально предполагалось, что система  $Me-H_2$  как раз и не удовлетворяет основным принципам метода СВС [5]. Предварительный термодинамический анализ показал, что в ряде случаев взаимодействие переходных металлов с водородом происходит с выделением значительного количества тепла. Тем не менее, были серьезные сомнения в осуществимости синтеза гидридов в режиме СВС. Априорно было неясно, достаточна ли будет скорость реакций горения в системе  $Me-H_2$  для поддержания СВС процесса, не затухает ли процесс распространения волны горения из-за низких температур диссоциации гидридов.

Систематические исследования процессов горения в системе  $Me-H_2$  позволили установить основные закономерности и механизм горения металлов в водороде [6].

В отличие от других СВС систем ( $Me-C$ ,  $Me-B$ ,  $Me-Si$ ,  $Me-N$ ) горение в водороде протекает при относительно низких температурах (менее  $1500^\circ$ ). Наибольшее влияние на процесс горения оказывает давление водорода, с ростом которого температуры горения ( $T_r$ ) и скорости горения ( $U_r$ ) растут. В водороде горят крупные порошки металлов, металлическая губка и стружка. Отличительной чертой процессов СВС в системах  $Me-H_2$  для металлов III и IV групп является независимость концентрации водорода в конечных продуктах от давления газа ( $P_{H_2}$ ), дисперсности и относительной плотности образца. В то же время для редкоземельных металлов и ниобия с повышением давления газа до 20–50 атм концентрация водорода в конечном продукте повышается, при более высоких значениях ( $P_{H_2}$ ) химический и фазовый составы продуктов стабилизируются. В исследованиях особое внимание было уделено выявлению условий, обеспечивающих полноту реакции гидрирования и синтез однофазных гидридов с высоким содержанием водорода. В табл. 1 приведены характеристики некоторых синтезированных бинарных гидридов.

Данные специальных гравиметрических исследований (рис. 1) и экспериментов по "закалке" (быстрый сброс давления газа из реакционного пространства после прохождения фронта горения) позволили установить стадии механизма горения металлов в водороде. Аналогично системе металл-азот [7], горение происходит в две стадии. В первой, быстрой стадии реакция происходит в узкой зоне распространения фронта горения с образованием промежуточных продуктов, в основном твердых растворов водорода в металле. Во второй стадии - в догидрировании, реакция идет во всем объеме разогретого волной образца с образованием конечного продукта - гидроксида стехиометрического состава. Процесс горения в большинстве случаев (за исключением  $Nb$ ) протекает в стационарном режиме.

Характеристики бинарных СВС гидридов и дейтеридов

Металл	Сод. $H_2$ и $D_2$ , масс. %	Крист. структура	Параметры решетки, $\text{Å}$ <sup>0</sup>	Расчетная формула
Sc	4,25	ГЦК	$a = 4,782$	$ScH_2$
	3,01	ГЦК	$a = 4,698$	$ScD_{0,73}$
Y	3,255	ГПУ	$a = 3,661$ $c = 6,630$	$YH_{2,9}$
	4,41	ГЦК	$a = 5,197$	$YD_{2,1}$
Ti	4,01	ГЦК	$a = 4,460$	$TiH_2$
	7,03	ГЦК	$a = 4,51$	$TiD_{1,82}$
Zr	2,16	Тетрагон.	$a = 3,527$ $c = 4,476$	$ZrH_2$
	4,16	Тетрагон.	$a = 3,520$ $c = 4,476$	$ZrD_{1,96}$
Hf	1,09	Тетрагон.	$a = 4,911$ $c = 4,405$	$HfH_2$
	2,11	Тетрагон.	$a = 4,911$ $c = 4,405$	$HfD_{1,93}$
V	1,71	Тетрагон.	$a = 3,310$ $c = 3,339$	$VH_{0,8}$
Ni	0,95	Орторомб.	$a = 4,451$ $b = 4,878$ $c = 3,453$	$NiH$
La	1,89	ГЦК	$a = 5,661$	$LaH_{2,66}$
Nd	1,78	ГЦК	$a = 5,446$	$NdH_{2,6}$
	3,61	ГЦК	$a = 5,364$	$NdD_{2,5}$
Sm	1,87	ГПУ	$a = 3,771$ $c = 6,782$	$SmH_3$
Ho	1,78	ГПУ	$a = 3,653$	$HoH_3$

Было также показано, что в СВС процессах с участием водорода для водорода фильтрационных затруднений нет, хотя реагенты разделены в пространстве.

Сопоставление результатов исследования процесса горения металлов в водороде с другими ранее исследованными СВС системами выявило ряд характерных особенностей. Оказалось, что горение в водороде протекает легче, чем горение тех же металлов с  $N_2, C, B, Si$  и др. неметаллами, поскольку не имеет ограничений при выборе параметров процесса (давление газа, размер частиц и относительная плотность образца и др.). Малый атомный радиус, относительно небольшая энергия связи в молекуле, высокий коэффициент диффузии в металл определяют поведение водорода в процессе горения и его высокую реакционную способность легко образовывать стехиометрические гидриды в

режиме горения.

Представлял научный и практический интерес синтез гидридов интерметаллических соединений с предварительным получением самих интерметаллидов в режиме горения. Гидриды интерметаллических соединений - относительно новый класс веществ, обладающих низкими температурами разложения ( $100-300^{\circ}\text{C}$ ), перспективны в качестве материалов для водородной энергетики. В ходе исследований процессов СВС в системах ИМС- $\text{H}_2$  были синтезированы гидриды интерметаллидов, представленные в табл.2 [8].

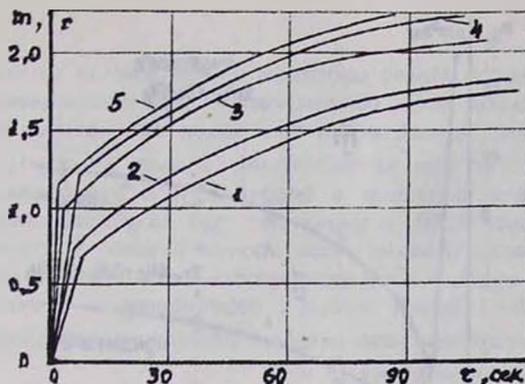


Рис.1. Гравиметрические кривые изменения веса образцов при горении металлов в водороде:

1 - титан, 2 - цирконий, 3 - самарий, 4 - диспрозий, 5 - неодим:  $P_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^3 \text{ Па}$ , диаметр образца - 15мм, относительная плотность - 0,5.

Таблица 2.

Характеристики интерметаллидов и их гидридов

Соединение	Сод. $\text{H}_2$ масс. %	Крист. структура и параметры решетки	Темп. интервал диссоциации, $^{\circ}\text{C}$ .
$\text{Zr}_2\text{Co}$	- 2,02	Тетрагон. $a = 6,387; c = 5,542$ Тетрагон. $a = 6,906; c = 5,55$	- 190-360
$\text{ZrCo}$	-	Кубич. $a = 3,197$	-
$\text{ZrCoH}_3$	1,68	Орторомб. $a = 3,37$ $b = 10,57; c = 4,318$	200-370
$\text{Zr}_2\text{Ni}$	-	Тетрагон. $a = 6,54; c = 5,340$	-
$\text{Zr}_2\text{NiH}_5$	2,08	Тетрагон. $a = 6,86; c = 5,657$	170-250
$\text{ZrNi}$	-	Орторомб. $a = 3,29$ $b = 9,998; c = 4,080$	-
$\text{ZrNiH}_3$	1,96	Орторомб. $a = 3,53;$ $b = 10,62; c = 4,328$	220-260
$\text{Ti}_2\text{Co}$	-	Кубич. $a = 11,31$	-
$\text{Ti}_2\text{CoH}_3$	1,7	Кубич. $a = 11,89$	240-360

Здесь обнаружена значительно более низкотемпературная область

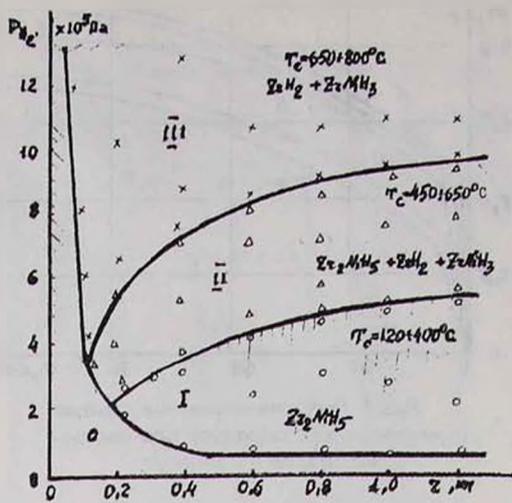


Рис.2. Влияние давления и дисперсности интерметаллидов на горение системы  $Zr_2Ni_3 - H_2$  в области

- 0 - реакция горения не инициируется;
- I - синтез гидроида интерметаллида при температурах, не превышающих  $400-500^\circ C$ ;
- III - реакция гидрогенолиза;
- II - параллельно идут обе вышеописанные реакции.

и другого интерметаллида, либо металла, неактивного к водороду. Эта реакция обычно протекает при высоких давлениях ( $> 5$  атм), причем во фронте горения развиваются относительно высокие температуры ( $600-700^\circ C$ ), появляется свечение, а концентрация водорода в продуктах резко падает до 0,7-1,1 масс. %.

Различные режимы горения для системы  $ZrNi - H_2$  представлены на диаграмме "давление газа - дисперсность ИМС" (рис.2). В них выделены четыре области. В области 0 горение не инициируется; в области I при относительно низких давлениях водорода происходит синтез гидроида интерметаллида при температурах, не превышающих  $450-500^\circ C$ . В области III происходит реакция гидрогенолиза, конечными продуктами которой являются  $ZrH_2$  и гидрид другого интерметаллида  $ZrNiH_3$ . В промежуточной области II параллельно идут вышеописанные реакции.

Интересные результаты получены при исследовании процессов горения в трояных системах, содержащих, кроме водорода, другой неметалл - углерод или азот. Анализ результатов горения смеси  $Ti + xC$  ( $x < 1.0$ ) в водороде показал, что существуют два режима горения [9]. В зависимости от условий процесса реализуется тот или иной режим горения, связанный с конкуренцией взаимодействия титана с углеродом, либо титана с водородом. Диаграмма "давление водорода -

протекания самораспространяющихся процессов ( $120-500^\circ C$ ), несвойственная ранее изученным СВС системам. Показано, что в зависимости от давления водорода и дисперсности исходных порошков интерметаллидов процесс горения может протекать в двух различных направлениях, связанных в одном случае с реакцией образования гидридов интерметаллических соединений, в другом - с реакцией гидрогенолиза. Реакция гидрогенолиза заключается в разложении исходного интерметаллида с образованием устойчивого бинарного гидроида активного к водороду металла ( $Ti, Zr$ )

состав" (рис.3) хорошо демонстрирует существование двух областей протекания этих реакций:

1. при  $x < 0,4$  распространение фронта горения связано с гидридной реакцией  $Ti + H_2$ ; здесь углерод в реакции не участвует (рис.3, область I);

2. при  $x < 0,4$  распространение фронта горения связано с реакцией  $Ti + C$ , и ведущей реакцией является карбидная (рис.3, область II).

Было установлено также, что для каждого состава по углероду существуют критические значения давления водорода, относительной плотности образца и дисперсности металла, по достижении которых происходит смена режимов горения. В области, где имеет место лишь карбидная реакция, скорости и температуры горения высокие и не зависят от давления водорода. С достижением критических параметров происходит скачкообразное понижение  $U_T$  и  $T_T$ , которые снова растут с повышением давления (рис.4).

При горении систем с параллельными реакциями может существовать область неединственности стационарных режимов горения, когда скорости горения при прочих равных условиях зависят от условий (температуры) поджигания. Это предположение было теоретически впервые показано в работе [10] и экспериментально впервые подтверждено при исследовании системы  $Ti - C - H_2$ . Другими словами, в условиях конкуренции двух путей химического превращения исходных реагентов могут осуществляться как высокотемпературные, так и низкотемпературные процессы в зависимости от начальных условий под-

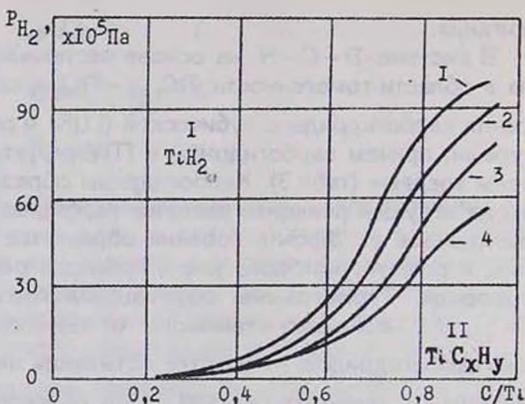


Рис.3. Зависимость фазового состава продуктов горения от давления водорода при различной дисперсности порошков титана:

- 1 - 200 мкм;
- 2 - 160 мкм; 4 - 50 мкм.

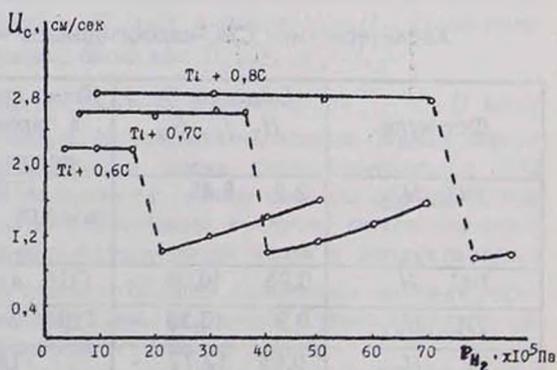


Рис.4. Зависимость скорости горения смесей различного состава от давления водорода в системе  $Ti - C - H_2$ .

жигания.

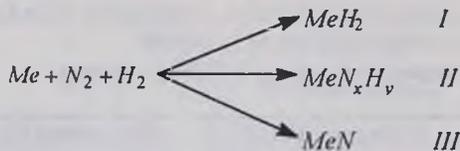
В системе  $Ti-C-H$  на основе нестехиометрических карбидов титана в области гомогенности  $TiC_{0,47} - TiC_{0,98}$  синтезированы в режиме горения карбогидриды с кубической (ГЦК) и гексагональной (ГПУ) структурами, причем карбогидриды с ГПУ структурами в чистом виде получены впервые (табл.3). Карбогидриды образуются только в том случае, когда ведущей реакцией является карбидная. В случае кубических карбогидридов во фронте горения образуется нестехиометрический карбид, в решетку которого уже в процессе остывания внедряются атомы водорода. Термограммы образования гексагонального карбогидрида  $TiC_{0,45}H_{1,1}$  несколько отличаются от термограмм образования кубических карбогидридов: на участке остывания имеется дополнительный пик повышения температуры ( $100^{\circ}$ ), что свидетельствует о реакции промежуточного продукта - высокотемпературной фазы  $TiC_{0,45}$  (ГПУ) - с водородом. Эта реакция идет также с выделением тепла. Кроме того, по-видимому, время существования этой фазы очень короткое, поэтому исследователям до сих пор не удавалось ее обнаружить и стабилизировать.

Таблица 3.

Характеристики СВС-карбогидридов и гидридонитридов.

Формула	Сод.масс. % $H_2$ $C$ $N_2$			Крист.структура а параметры решетки, $A^{\circ}$	Температуры диссоциации, $^{\circ}C$
$TiC_{0,4}H_{1,2}$	2,2	8,45	-	ГПУ, $a = 3,09, c = 5,08$	400-840
$TiC_{0,45}H_{0,5}$	0,95	10,08	-	ГЦК, $a = 4,296$	380-840
$TiC_{0,5}H_{0,5}$	0,9	10,39	-	ГЦК, $a = 4,296$	425-840
$TiC_{0,6}H_{0,4}$	0,68	12,72	-	ГЦК, $TiN_{0,28}H_{1,33}$	760-810
$ZrN_{0,3}H_{1,52}$	1,52	-	3,81	ГПУ, $a = 3,27; c = 5,519$	370-795
$TiN_{0,28}H_{1,33}$	2,2	-	7,6	ГПУ, $a = 3,044; c = 5,09$	455-610

Интересные результаты были получены при горении металлов в смеси двух реагирующих газов - азота и водорода [11-13]. Наиболее существенное влияние на процесс горения в тройной системе  $Me-N-H$  оказывает соотношение парциальных давлений реагирующих газов. В зависимости от параметров процесс может идти в трех различных направлениях:



Реакция I идет в сторону образования гидридов, когда давление водорода много больше давления азота и реакцию горения ведет водород. При обратном соотношении парциальных давлений газов происходит реакция III. Наиболее интересен случай, где в определенном для каждого металла диапазоне соотношений парциальных давлений газов  $P_{N_2} / P_{H_2}$  реакция идет в сторону образования гидридонитридов. Здесь в первой стадии горения реакцию ведет азот, а затем во второй стадии вместо объемного доазотирования, что было свойственно системам  $\text{Me} - \text{N}_2$ , происходит реакция догидрирования. Эта реакция фактически протекает в условиях конкуренции реагирующих газов - азота и водорода. Во фронте горения в кристаллическую решетку (ГПУ) образованного в первой стадии процесса твердого раствора азота в металле ( $\text{Ti}, \text{Zr}$ ) внедряются атомы водорода, сильно расширяя решетку в направлении параметра  $c$ . Ряд гидридонитридов титана и циркония представлены в табл.3. Аналогичная картина наблюдается в случае горения двух металлов IV группы -  $\text{Ti}$  и  $\text{Zr}$  в смеси  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ . Были получены сложные гидридонитриды, такие как  $\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{N}_{0,3}\text{H}_{1,3}$ .

Введение металлов V группы ( $\text{Nb}$  и  $\text{V}$ ) в систему  $\text{Me}^{IV} - \text{N} - \text{H}$  влияет на процесс структурирования. В результате горения бедных металлом V группы составов образуются также гидридонитриды с ГПУ структурой. Более богатые металлом V группы составы образуют гидридонитриды с ГЦК структурой. Последняя в случае титана близка к ГЦК структуре  $\text{TiN}_{0,6}$ , однако концентрация азота в продукте здесь ниже концентрации нижней границы области гомогенности  $\text{Ti} - \text{N}$ , причем вакансии по азоту занимают атомы водорода. Сумма индексов неметаллов в подобных соединениях  $> 1$  (табл.4) [14,15].

Интерес к многокомпонентным фазам внедрения в настоящее время обуславливается получением экстремальных свойств по сравнению со свойствами их бинарных составляющих. Каждый элемент, вводимый в бинарную систему, может способствовать приобретению материалом новых специфических свойств.

Результаты исследования процессов горения многокомпонентных водородсодержащих систем свидетельствуют о сложном характере нескольких конкурирующих реакций в процессе горения, которыми можно управлять, зная оптимальные режимы их протекания, и получать соединения заданного фазового и химического составов. Кроме того, они выявили еще замечательное свойство водорода как реагента в СВС процессах. Водород способствует практически мгновенной гомогенизации многокомпонентных продуктов горения в СВС режиме, тогда как традиционные процессы гомогенизации требуют длительной (10-100 час) высокотемпературной выдержки.

## Однофазные сложные гидриды с ГЦК структурой

Расчетная формула гидрида	Содержание неметаллов, % масс.			Параметр ГЦК решетки $a$ , Å <sup>0</sup>
	H	N	C	
$Ti_{0,8}V_{0,2}N_{0,24}H_{1,24}$	2,32	6,56	-	4,210
$Ti_{0,7}V_{0,3}N_{0,29}H_{1,80}$	1,51	5,01	-	4,217
$Ti_{0,7}V_{0,3}N_{0,31}H_{1,81}$	1,35	-	8,64	4,210
$Ti_{0,7}Nb_{0,3}N_{0,33}H_{1,06}$	1,08	4,40	-	4,602
$Ti_{0,5}Nb_{0,5}N_{0,34}H_{1,00}$	0,99	4,60	-	4,561

Таким образом, в ходе исследований процессов горения металлов в водороде были обнаружены и исследованы новые интересные явления и эффекты, ранее не известные в СВС процессах, такие как распространение фронта горения без свечения, гидрогенолиз в волне горения, обнаружение критических условий, при которых происходит смена горения, неединственность стационарных режимов горения, гомогенизация многофазных продуктов горения в атмосфере водорода и др. Исследования процессов горения конденсированных систем в водороде позволили не только пополнить обширный экспериментальный материал по СВС - процессам еще одним новым неисследованным классом, но и расширить представления о механизме и закономерностях фильтрационного горения, одного из важных разделов науки о горении.

В заключение отметим важность СВС материалов в современном материаловедении. Это порошковая металлургия, твердосплавная промышленность, химическая промышленность, электроника, ядерная и водородная энергетика. Это малотоннажная металлургия, потребности которой иногда исчисляются килограммами.

Гидридное направление в СВС, развитое в Лаборатории высокотемпературного синтеза ИХФ НАН РА, позволяет получить ряд бинарных и сложных гидридов, а также новых многокомпонентных однофазных легкодиспергируемых соединений и сплавов, которые могут найти широкое применение в науке и технике. Некоторые из разработанных технологических процессов уже внедрены в промышленность. Это технология получения гидридов  $TiH_2$  и  $ZrH_2$ , по которой было изготовлено более 20 тонн продуктов. Это технология синтеза дисилицида молибдена  $MoSi_2$  на Кироваканском заводе высокотемпературных нагревателей, по которой и ныне работает завод в Ванадзоре.

**Բիսպրոցեսները ջրածին պարունակող համակարգերում:  
Բինար եւ բարդ հիդրիդների սինթեզը:**

**Ս.Կ.Դոլուխանյան**

Առաջին անգամ կանխագուշակվել են իրագործվել են այրման պրոցեսները Me-H, Me-Me-H, Me- $\alpha$  Me-H համակարգում: Մշակվել են ջրածնում բարձր ջերմաստիճանային ինքնարարած-վող սինթեզի (ԲԻՍ) զիպական հիմունքները՝ փարբեր կոնդենսացված համակարգերի համար: Հայտնաբերվել եւ նկարագրվել են ԲԻՍ պրոցեսների համար նախկինում անհայտ էրետյաններ եւ էֆեկտներ, որոնք հապկանշական են միայն ջրածին պարունակող համակարգերին, ինչպիսիք են, ցածրաջերմաստիճանային այրում սպեկտրի անըտեսանելի փոխոյթում, իկոդգենուկզի նեակցիան այրման ալիքում, զուգահեռ ընթացող յեակցիաներում տեղի ունեցող այրման ռեժիմ-ների կրրուկ փոփոխոյթուն՝ կոլտրիկալան պայմանների աոկայոյթյամբ, այրման ոչ էզակի սպացիոտար ռեժիմներ եւ այլն: Մշակվել են ջրածին պարունակող տարբեր կոյութերի սինթեզին վերաբերող մի շարք խնդիրներ: Սինթեզվել են ազելի բան 100 բինար եւ բարդ հիդրիդներ, ինչ-պես նաեւ ջրածին պարունակող դժվարահալ միացոյթոյններ: Մշակվել են բարձր արագորո-յթյամբ տեխնոլոգիական պրոցեսներ մի շարք հիդրիդների (TiH<sub>2</sub>, ZrH<sub>2</sub>) սոլուցման համար:

**SHS-PROCESSES IN HYDROGEN CONTAINING SYSTEMS SYNTHESIS OF  
BINARY AND COMPLEX HYDRIDES**

**S.K. DOLUKHANYAN**

For the first time the combustion processes in the Me-H, Me-Me-H, Me-nonmetal-H systems are foretold and realized. The scientific bases of SHS processes proceeding at combustion of various condensed systems in the hydrogen atmosphere were elaborated. New interesting phenomena and effects which unknown for SHS processes and are usual for hydrogen containing systems are discovered. For example, the low temperature combustion in the invisible spectrum area, the reaction of hydrogenolysis in the combustion wave, the existence of critical conditions, at which the change of combustion regimes the complicated systems with parallel reactions take place, the non unity of combustion stationary regimes and others. The complex problems of synthesizing various hydrogen containing materials are elaborated. More than 100 binary and complex hydrides and also hydrogen containing multicomponent refractory compounds are synthesized. A number of high yield hydrides synthesizing technological processes are elaborated.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Некоторые вопросы макрокинетики - под ред. *Мержанова А.Г.*, Черноголовка, 1981.
2. Авт.свид. 255221 (1967), СССР - *Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П.* - Бюлл.изобр., 1971, №10.
3. Авт. свид. 552293 (1975), СССР - *Долуханян С.К., Нерсисян М.Д., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* - Бюлл.изобр., 1976, №12.
4. Водород в металлах. В 2-х т. - под ред. *Алефельда Г. и Фелькля И.М.*, 1981.
5. *Мержанов А.Г.* - СВС-процесс: теория и практика горения. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1980, с.1-31.
6. *Долуханян С.К., Нерсисян М.Д., Налбандян А.Б., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* - ДАН СССР, 1976, т.231, №6, с.675.
7. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е.* - ДАН СССР, 1972, т.206, №4, с.905.
8. *Долуханян С.К., Аюкян А.Г., Мержанов А.Г.* - ФГВ, 1981, №5, с.50.
9. *Мартиросян Н.А., Мержанов А.Г., Долуханян С.К.* - ФГВ, 1981, №4, с.24.
10. *Мартиросян Н.А., Мержанов А.Г., Долуханян С.К.* - ФГВ, 1983, №5, с.39.
11. *Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Сейранян Г.Б., Агаджанян Н.Н.*,

- Налбандян А.Б.*- ДАН СССР, 1984, т.276, №1, с.131.
12. *Dolukhanyan S.K., Hakobian H.G., Alexanian A.G.* - J.Self Propagating High Temperature Synthesis, 1992, v.1, №4, p.530.
  13. *Dolukhanyan S.K., Alexanian A.G., Hakobian H.G.* - Hydrogen Energy, 1995, v.20, №5, p.391.
  14. *Karimyan R.A., Dolukhanyan S.K.,* - J.Self Propagating High Temperature Synthesis. 1992, v.1, №2, p.186.
  15. *Агаджанян Н.Н., Долуханян С.К.* - ФГВ, 1996, №2, с.126.