ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Собачкин Алексей Викторович

Стимулированный высокотемпературный синтез в структурно-измененной порошковой смеси на основе системы Ti–Al

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова»

Научный консультант: **Ситников Александр Андреевич**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», директор производственного внедренческого комплекса прикладных исследований и разработок

Официальные оппоненты: **Прибытков Геннадий Андреевич**
доктор технических наук, доцент, ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения СО РАН», главный научный сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов

Клопотов Анатолий Анатольевич
доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры прикладной механики и материаловедения

Мазной Анатолий Сергеевич
доктор технических наук, ФГБУН «Томский научный центр СО РАН», заведующий лабораторией технологического горения

Защита состоится 26 ноября 2025 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2А, строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук С. А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одним из способов получения новых материалов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), использующийся для создания широкого спектра современных материалов, включая карбиды, нитриды, бориды, интерметаллиды и другие материалы, решающие различные проблемы современного материаловедения. За почти 60 лет с момента открытия СВС исследователи пытались управлять процессом, воздействуя на него разнообразными способами. А. Е. Сычев и А. Г. Мержанов в своей обзорной работе[1] обобщили некоторые из таких воздействий, используя термин «стимулированный СВС». Основной задачей стимулирования является получение СВС-продукта с требуемым фазовым составом, структурой и свойствами. Методы стимулирования могут заключаться в тепловых, механо-химических, электрических, магнитных, гравитационных и ударно-волновых воздействиях на порошковую смесь, а также в проведении СВС в тонких пленках и в системах с наноразмерными реагентами.

Стимулировать СВС можно до реализации синтеза, воздействуя на шихту; во время реакции, интенсифицируя процесс структурофазообразования; а также после синтеза, влияя на продукты. Например, в качестве метода стимулирования смеси перед СВС широко используется механическая активация (МА) реагентов, приводящая к возможности твердофазного взаимодействия между компонентами, полноте протекания реакции и получению целевых продуктов благодаря образованию при МА высокодефектной матричной структуры и появлению зародышей фаз на границах контакта элементов. Исследования по влиянию МА на процессы СВС привели к формированию отдельного направления – механически активированного СВС (МАСВС). Однако МА является способом «грубого» воздействия на порошковую смесь: продолжительность МА измеряется минутами, и возможности «тонкого» управления структурой реагентов ограничены. Кроме того, при определенной продолжительности МА происходит механосинтез, зачастую нежелательный в случае дальнейшей реализации СВС из-за негативного влияния на фазовый состав и микроструктуру продуктов реакции.

Ряд исследователей, таких как А. П. Мамонтов, И. П. Чернов, К. В. Лейман, В. В. Кирсанов, А. М. Шалаев и других, показал, что ионизирующее излучение способно влиять на диффузионные процессы в твердых телах и формировать дефектную структуру обрабатываемых материалов. Поэтому как стимулирующий СВС фактор и для «тонкого» управления структурным состоянием механокомпозитов можно использовать γ-облучение. Однако воздействие γ-квантов на матричную структуру прекурсоров, образующуюся при МА, не изучено.

Стимулировать СВС-реакцию можно также за счет реализации динамического теплового взрыва, когда реагирующая система находится в среде с изменяющейся температурой. В этом случае управляющим фактором будет скорость нагрева смеси, определяющая структурно-фазовое состояние продуктов синтеза.

---

[1] Сычев А. Е., Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 157–170.

Кроме того, при использовании СВЧ нагрева реагентов появляется возможность стимулировать СВС сразу после завершения реакции за счет поддержания высоких температур окружающей среды. Однако вопросы термического воздействия на систему сразу после завершения процесса синтеза мало изучены.

Стимулированный СВС может сыграть ключевую роль в создании современных материалов с уникальными свойствами. Например, среди множества возможных систем особое внимание заслуживают интерметаллические соединения на основе Ti–Al, которые относятся к классу важных конструкционных материалов. Благодаря уникальному комплексу свойств, их использование перспективно в авиакосмической и автомобильной промышленности, судостроении, энергомашиностроении и т.д., к примеру, при изготовлении элементов летательных аппаратов, энергетических установок и турбонагревателей, оборудования для энергоемких и нефтеперерабатывающих отраслей.

Для дальнейшего улучшения свойств и расширения функциональных возможностей алюминидов титана, а также удовлетворения растущих требований современных технологий, необходимо продолжать исследование и совершенствование этих материалов путем введения дополнительных элементов, что открывает ряд возможностей для создания композиций с еще более высокими эксплуатационными характеристиками. Так, большой интерес вызывает новый вид тугоплавких соединений – MAX-фазы на основе системы Ti–Al–C, обладающие высокой температурой плавления и термической стабильностью, отличной механической прочностью и твердостью, устойчивостью к окислению и коррозии, высокой теплопроводностью, хорошей термостойкостью и устойчивостью к термическому шоку. В этой связи развитие технологий СВС алюминидов титана как базового сырья для получения новых конструкционных и функциональных материалов, лигатур и покрытий является актуальной задачей.

Исследования по диссертации выполнены при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 11.1085.2017/ПЧ, FZMM-2020-0002, FZMM-2023-0003 и гранта Президента РФ № МК-793.2020.8.

Степень разработанности темы

Вопросам СВС алюминидов титана посвящено большое количество исследований в России и за рубежом. При этом уделяется внимание как процессам равновесного синтеза, например, на диффузионных парах Ti–Al (F. J. J. Van Loo, G. D. Rieck, L. Xu с соавторами; G. Lucadamo, K. Barmak, C. Lavoie с соавторами) или в сверхтонких мультислоях Ti–Al (E. Illekova, J. C. Gachon с соавторами; А. С. Рогачев, А. Э. Григорян, Е. В. Илларионова с соавторами), так и неравновесного (H. C. Yi, A. Petric; J. R. Jokisaari с соавторами; S. Vaucher, M. Stir, K. Ishizaki с соавторами; E. Medda, F. Delogu, G. Cao с соавторами; M. Adeli, S. H. Seyedein, M. R. Aboutalebi с соавторами; В. Ю. Филимонов, А. А. Ситников, М. В. Логинова, В. И. Яковлев с соавторами; А. Е. Сычев, С. Г. Вадченко, О. Д. Боярченко с соавторами; М.А. Корчагин с соавторами).

Во многих работах (K. Naplocha, K. Granat; P. Novák, J. Kubásek, J. Šerák с соавторами; J. R. Jokisaari, S. Bhaduri, S. B. Bhaduri; M. A. Lagos, I. Agote, M. Gutiérrez с соавторами; Q. Shi, B. Qin, P. Feng с соавторами; H. C. Yi, A. Petric, J. J. Moore; K. D. Liss, R. E. Whitfield, W. Xu с соавторами; A. Školáková, J. Leitner,

P. Salvetr и других) порошковая смесь перед синтезом прессуется давлением от 30 до 850 МПа. В результате продуктами реакции являются монолитные образцы, фазовый состав которых зависит, в том числе, от предварительного сжатия. Можно предположить, что и структурно-фазовые переходы при синтезе связаны с приложенной к реагентам нагрузкой, но обобщающие работы по комплексному исследованию СВС в системе Ti–Al именно в смеси насыпной плотности – отсутствуют. Однако для решения задач промышленности на современном уровне имеет смысл получать СВС-продукт в виде порошка для дальнейшего его использования в процессах напыления или в активно развивающихся аддитивных технологиях, например, для 3D-печати металлами.

Несмотря на то, что результаты исследований стимулированного СВС (предварительная МА, изменение теплофизических параметров синтеза) отражены в работах E. Medda, F. Delogu, G. Cao, Н. А. Кочетова, Б. С. Сеплярского, М. А. Корчагина, В. Ю. Филимонова, М. В. Логиновой, Н. З. Ляхова, И. А. Дитенберга, А. С. Мукасьяна, Н. Ф. Шкодич, А. С. Рогачева, А. Э. Григорян, J. J. Moore, H. J. Feng, А. И. Гаврилова, И. В. Гришиной, Д. В. Дудиной и других, всестороннее изучение комплексного воздействия стимулирующих факторов продолжительности и энергонапряженности МА, мощности и накопленных доз гамма-облучения, скорости индукционного нагрева и длительности выдержки реагентов при высоких температурах на особенности протекания процессов СВС ранее не проводилось. Однако большое число работ, выполненных отечественными и зарубежными специалистами, показывают значительный потенциал использования алюминидов титана, а выявленные в ходе анализа публикаций проблемы (например, управление фазовым составом продуктов реакции) свидетельствуют о целесообразности дальнейшего совершенствования технологии стимулированного СВС.

Цель исследования: разработка научно-технологических основ СВС в порошковых системах Ti–Al и Ti–Al–C в условиях стимулирования реакции механической активацией, гамма-облучением и индукционным нагревом реагентов.

Задачи работы

1. Экспериментально изучить влияние механической и механо-радиационной активации на структурно-фазовые характеристики порошковых систем Ti–Al и Ti–Al–C.

2. Выявить особенности реализации СВС в структурно-измененной порошковой смеси в зависимости от характера стимулирующего фактора.

3. Изучить динамику фазообразования в режиме in situ при проведении стимулированного СВС с использованием дифракции синхротронного излучения.

4. Феноменологически описать процессы фазообразования при реализации стимулированного СВС в порошковых смесях Ti + Al и Ti + Al + C.

5. Оценить возможности практического использования синтезированных порошков систем Ti–Al и Ti–Al–C для формирования покрытий.

Научная новизна

1. Проведена механо-радиационная активация (МРА) порошковых систем Ti–Al и Ti–Al–C, заключающаяся в гамма-облучении матричных структур, сформированных в результате МА. Установлено, что МРА изменяет межплоскостные

расстояния, объемы кристаллических решеток, размеры кристаллитов и уровень микронапряжений компонентов смеси, а также увеличивает в 2,7 раза переходную зону между компонентами внутри механокомпозита за счет радиационно-стимулированной диффузии. Эффект МРА зависит от продолжительности и энергонапряженности МА, поглощенных доз и мощности дозы гамма-облучения. При фиксированных параметрах МА и поглощенных дозах степень воздействия на порошковую смесь определяется мощностью дозы гамма-облучения.

2. Применены сочетания стимулирующих факторов (МА, гамма-облучение, скорость индукционного нагрева реагентов, выдержка) для управления структурно-фазовым состоянием продуктов СВС, а также термическими характеристиками синтеза в системах Ti–Al и Ti–Al–C. В результате стимулированного СВС в шихте насыпной плотности состава Ti + Al синтезирован монофазный TiAl с высокой степенью однородности структурных составляющих по всему объему при следующих параметрах: 7 мин. МА при 40 g, облучение 50 кГр с мощностью дозы 1 Гр/с, индукционный нагрев с темпом 7,3 °K/c, выдержка 7 мин. МРА системы Ti–Al–C также способствует структурной стабилизации продуктов реакции.

3. Методом динамической дифрактометрии на пучках синхротронного излучения в режиме in situ изучены макрокинетические параметры синтеза и последовательность фазовых превращений в зависимости от стимулирующего фактора при реализации СВС в составах Ti + Al и Ti + Al + C. При проведении СВС в смеси Ti + Al увеличение темпа нагрева с 4,4 до 11,8 °K/c приводит к снижению скорости горения и росту температуры воспламенения с 510 до 640 °C. Гамма-облучение при стимулированном СВС с фиксированными параметрами скорости нагрева и МА влияет на: а) термические параметры синтеза, снижая максимальную температуру на 115 °C; б) динамику фазообразования, способствуя формированию Ti_3Al на одном из этапов синтеза. При стимулированном СВС в составе Ti + Al + C формирование МАХ-фаз происходит через стадию образования $TiAl_3$. Основное отличие фазообразования при МРАСВС в смеси Ti + Al + C от МАСВС заключается в более высокой скорости взаимодействия компонентов, что снижает температуру начала этапов синтеза.

4. На основании in situ исследований динамики фазообразования определено относительное содержание фаз на разных этапах стимулированного СВС в составе Ti + Al. При МРАСВС в момент окончания теплового взрыва формируется продукт, содержащий 92 % TiAl, а в случае МАСВС в этот момент в продукте фиксируется 72 % TiAl. Опираясь на результаты синхротронных исследований, феноменологически описаны процессы фазообразования при МАСВС и МРАСВС. Установлено, что в случае реализации стимулированного СВС в составе Ti + Al пути гетерогенных реакций зависят от вида подготовки смеси до начала реакции. МРАСВС отличается от МАСВС относительным содержанием фаз в шихте на этапе нагрева и наличием соединения Ti_3Al.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. В порошковой смеси насыпной плотности реализована возможность получения алюминидов титана из структурно-измененных прекурсоров методом МАСВС и МРАСВС.

2. Выявлены особенности фазового состава и микроструктуры синтезированных продуктов, которые позволяют выбрать рациональный режим получения порошков алюминида титана с требуемым структурно-фазовым состоянием.

3. Разработан способ получения монофазного интерметаллидного сплава с высокой степенью однородности на основе титана (патент РФ на изобретение № 2698081).

4. Разработана установка для детонационно-газового напыления высокоокисляемых порошковых материалов в защитной атмосфере (патент РФ на полезную модель № 214008): благодаря защитной камере, предотвращающей окисление СВС-порошка в процессе напыления, формируются низкопористые покрытия на основе Ti–Al и Ti–Al–C, в фазовом составе которых не фиксируются оксиды.

5. Феноменологически описаны процессы фазообразования при реализации стимулированного СВС в порошковых смесях насыпной плотности бинарной системы Ti + Al и тройной системы Ti + Al + C.

6. Разработаны практические рекомендации по технологии создания новых материалов на основе структурно-измененных порошковых прекурсоров, которые используются в деятельности Рубцовского филиала ОАО «Научно-производственная корпорация «Уралвагонзавод».

Методология и методы исследования

Стратегия проведения исследования базируется на сочетании взаимодополняющих экспериментальных методик, применении современного оборудования и использовании уникальных научных установок. МА выполнялась в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Гамма-облучение проводили на станции «Стенд 6» и установке «Исследователь». СВС реализовывался с помощью экспериментального комплекса на базе СВЧ индуктора. Структурно-фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-6. Исследования и анализ структуры выполнены на оптическом микроскопе Carl Zeiss AXIO Observer Z1m, сканирующих электронных микроскопах JSM-6390 с анализатором JED-2300, Carl Zeiss EVO 50 с микроанализатором EDS X-Act, Tescan MIRA и программно-аппаратном комплексе Thixomet Pro. Динамику процессов фазообразования при реализации стимулированного СВС исследовали на станции 5-Б «Дифракционное кино».

Положения, выносимые на защиту

1. МРА порошковой смеси Ti + Al изменяет ее структурное состояние на микроуровне, влияя на объемы ячеек, размеры кристаллитов и микродеформации в зависимости от мощности и накопленной дозы гамма-облучения. После МРА между компонентами внутри механокомпозита формируется переходная зона, относительная ширина которой зависит от дозы гамма-облучения.

2. Режимы стимулирования СВС позволяют управлять структурно-фазовым состоянием продуктов реакции и влияют на термические характеристики СВС. МРАСВС в смеси Ti + Al приводит к формированию монофазного TiAl с однородным распределением элементов в продукте. Выдержка во время МРАСВС не приводит к распаду синтезированного TiAl.

3. Порошковая система Ti + Al чувствительна к темпу нагрева: рост скорости нагрева реагентов приводит к снижению скорости их горения, увеличению

температуры воспламенения смеси и смене твердофазного инициирования реакции на жидкофазное. Фаза TiAl является основной в продуктах СВС при тепловом режиме со скоростью нагрева 7,3 °K/c, а при скоростях 4,4; 10,3 и 11,8 °K/c основу синтезированного материала составляет $TiAl_3$. С ростом скорости нагрева псевдоизотермический режим синтеза сменяется квазистационарным режимом.

4. Установлена динамика фазообразования во время МАСВС и МРАСВС в смеси Ti + Al. При синтезе со скоростью нагрева 7,3 °K/c образование соединений в МА и МРА смеси происходит в твердой фазе на этапе разогрева. МРА ускоряет структурную стабилизацию TiAl в момент теплового взрыва и увеличивает скорость фазовых трансформаций при вторичном структурообразовании.

5. Феноменологически описаны процессы фазообразования при стимулированном СВС в смеси Ti + Al. Из-за переходной зоны между компонентами внутри механокомпозита при МРАСВС (в отличие от МАСВС) формируется фаза Ti_3Al, определяющая иное направление развития процессов синтеза за счет перекристаллизации Ti → Ti_3Al с увеличением температуры и приводящая к формированию продукта с содержанием 92 % TiAl и 8 % $TiAl_3$.

6. МРА системы Ti–Al–C приводит к частичному отжигу дефектов при сохранении наноразмерного масштаба областей когерентного рассеяния кристаллитов компонентов механокомпозита, а реализация МРАСВС способствует стабилизации структурного состояния продукта синтеза. Стимулированный СВС в системе Ti–Al–C осуществляется в несколько стадий: формирование $TiAl_3$, образование расплава Al–Ti с выделением зерен TiC, насыщение расплава углеродом с кристаллизацией Ti_2AlC, образование Ti_3AlC_2. При МРАСВС в системе Ti–Al–C скорость взаимодействия компонентов выше, чем в случае МАСВС. МРА порошковой смеси Ti + Al + C обеспечивает снижение температуры образования основных соединений при синтезе и приводит к большему содержанию целевой фазы Ti_2AlC в продуктах реакции.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных и уникальных методов изучения структурно-фазового состояния материалов, повторяемостью экспериментов, статистическими методами обработки, а также соответствием полученных данных публикациям других исследовательских групп.

Результаты работы доложены и обсуждены на Международных и Всероссийских конференциях: XIX национальная конференция по использованию синхротронного излучения (Новосибирск, 2012); International seminar «Effect of external influences on the strength and plasticity of metals and alloys» (Барнаул, 2015); VII International scientific and practical conference «Semipalatinsk test site. Radiation Legacy and Development Prospects» (Павлодар, 2016); VIII, IX, XI, XII Международные научно-практические конференции «Инновации в машиностроении» (Новосибирск, 2017; Барнаул, 2018; Бийск, 2020; Новосибирск, 2021); 14th International Symposium «Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations» (Санкт-Петербург, 2018); IX, XII–XVI Международные научно-практические конференции «Инновационные технологии в машиностроении» (Юрга, 2018, 2021–2025); V и VI International Conferences

«Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Новосибирск, 2018, 2022); XVI Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А. Г. Мержанова (Черноголовка, 2018); Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018); XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (Черноголовка, 2019); XVII Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь» (Барнаул, 2020); Международная научная конференция «Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии» (Черноголовка, 2021); Международная конференция по генерации и использованию синхротронного и терагерцового излучения «Synchrotron and Free Electron Laser Radiation: Generation and Application» (Новосибирск, 2022); VI Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении» (Пермь, 2022); XXIII Международная научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, инновации, качество» (Новокузнецк, 2022); Международная конференция «Синхротронное излучение и лазеры на свободных электронах» (Новосибирск, 2024); IV Международная конференция, посвященная 80-летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования» (Новосибирск, 2024); 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2024).

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты, которые были получены автором лично или совместно с другими специалистами при его активном участии. Личный вклад автора заключается в постановке целей, формулировании задач, проведении in situ исследований, оценке структурно-фазового состояния материалов, обсуждении полученных данных, обобщении и формулировании выводов, подготовке публикаций.

Публикации

По результатам диссертационного исследования опубликовано 70 работ, из них: 20 статей в изданиях, входящих в Web of Science / Scopus, включая 9 статей в журналах квартилей Q1–Q2; 11 статей в журналах из Перечня ВАК; 2 статьи в прочих журналах; 1 монография; получены 2 патента РФ на изобретение, 1 патент РФ на полезную модель. Материалы диссертации докладывались и были опубликованы в трудах 33 Международных и Всероссийских конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных источников из 386 позиций, четырех приложений. Общий объем диссертации составляет 329 страниц, включая 181 рисунок и 20 таблиц.

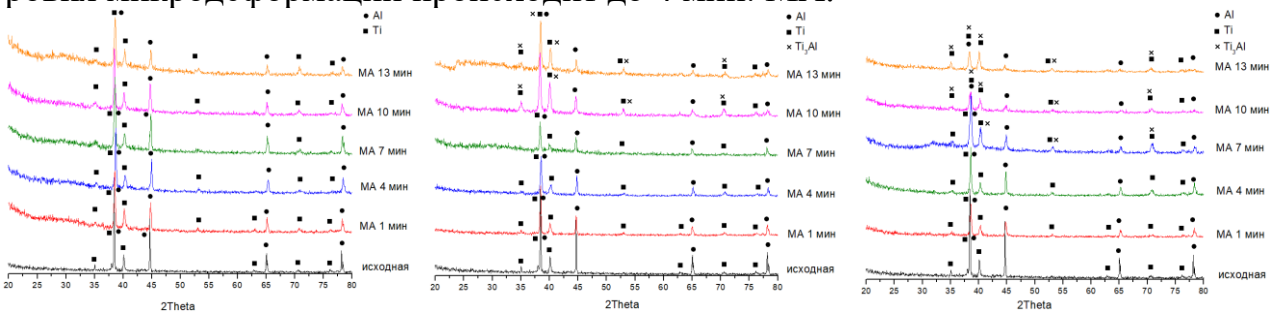
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен анализ состояния вопроса управления и стимулирования СВС. Приведено описание возможных классификаций СВС, дана характеристика двум режимам реализации реакции синтеза. Рассмотрены особенности

влияния механических, гравитационных и ударно-волновых воздействий на процесс СВС, уделено внимание инициированию реакции электромагнитными полями, описаны способы стимулирования СВС с помощью наноразмерных реагентов или комбинированным воздействием нескольких технологий. Рассмотрены возможности γ-облучения для стимулирования СВС. Дана общая характеристика материалов систем Ti–Al и Ti–Al–C, особое внимание уделено МАСВС как наиболее близкой технологии к теме диссертации.

Во второй главе исследовали стимулирующие факторы МА и МРА в системе Ti–Al. В качестве исходных реагентов применяли порошки титана ПТХ и порошки алюминия АСД-1. По результатам предварительных экспериментов по получению γ-фазы TiAl методом СВС было установлено, что рациональным с точки зрения монофазности продукта реакции следует считать состав Ti 64 % + Al 36 % (мас.). Для МА использовали планетарную шаровую мельницу АГО-2. Структурно-фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-6 с CuK_{α}-излучением (λ = 1,5418 Å). На первом этапе изучали воздействие МА на структурно-фазовое состояние порошковой смеси Ti + Al. Варьировали длительность МА в диапазоне от 1 до 13 мин. и энергонапряженность шаровой мельницы от 20 до 60 g. За критерий МА выбрали формирование максимального уровня микродеформаций без образования при этом дополнительных соединений.

При энергонапряженности 20 g увеличение продолжительности МА до 13 мин. приводит к незначительному уменьшению интенсивностей дифракционных отражений, уширению пиков, повышению диффузного фона (рисунок 1, а). При данных параметрах МА соединений не образуется. С ростом длительности МА у обоих компонентов объемы ячеек немонотонно изменяются: до 4 мин. уменьшаются, с 4 до 7 мин. – возрастают, при 13 мин. – вновь снижаются. При увеличении продолжительности МА средние размеры кристаллитов уменьшаются до наноразмерного уровня (у Ti до ~ 55 нм, у Al до ~ 80 нм), растет уровень микронапряжений как для Al, так и для Ti. Измельчение зерна и повышение уровня микродеформаций происходит до 4 мин. МА.



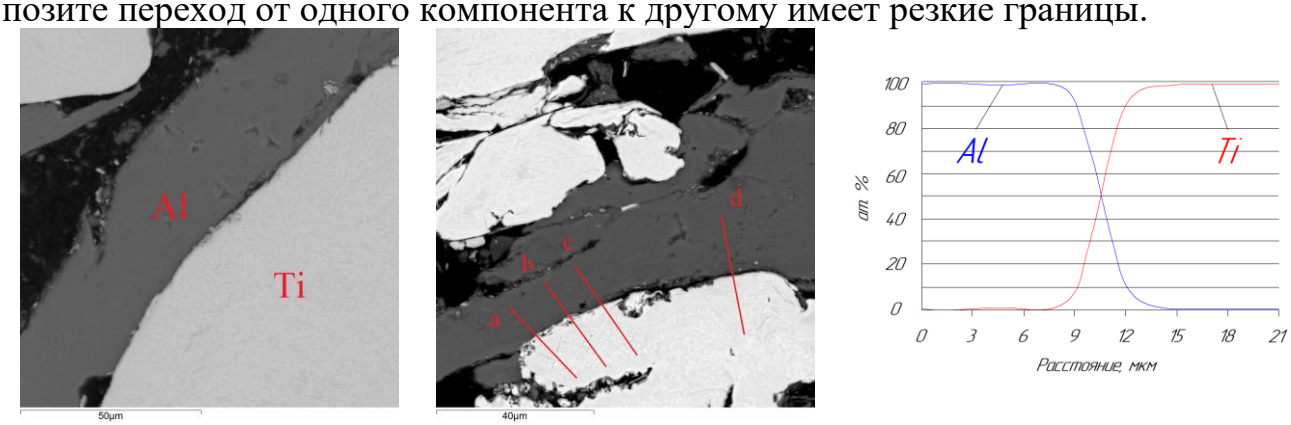
а) б) в)

Рисунок 1 – Дифрактограммы исходной смеси Ti + Al и после МА при энергонапряженности шаровой мельницы: а) 20 g; б) 40 g; в) 60 g

При 60 g (рисунок 1, в) с увеличением длительности МА интенсивность и ПШПВ пиков обоих компонентов несистематически изменяются. После 7 мин. МА идентифицируется Ti_3Al. У обоих элементов объем ячеек снижается до 4 мин. МА. Уже при 1 мин. МА размеры кристаллитов уменьшаются: у Ti до ~ 48 нм, у Al до ~ 65 нм; уровень микронапряжений увеличивается как для Al, так и для Ti.

При 40 g (рисунок 1, б) уже на первых минутах МА происходит основное уменьшение размеров кристаллитов и насыщение дефектами. С увеличением продолжительности МА средние размеры кристаллитов уменьшаются у Ti до ~ 50 нм, у Al до ~ 75 нм, а микронапряжения растут как для Al, так и для Ti. После 10 мин. МА появляются пики Ti_3Al. До 4 мин. МА объем ячеек обоих компонентов возрастает, при дальнейшей обработке объем ячейки Ti незначительно снижается. У Al на 7 мин. МА объем ячейки резко уменьшается.

Исследована эволюция микроструктуры смеси Ti + Al в процессе МА при 40 g. Формирование плоских механокомпозитов завершается к 4 мин. МА, отдельные частицы в смеси уже не наблюдаются. На рисунке 2 представлен поперечный шлиф механокомпозита Ti + Al после 7 мин. МА при 40 g. В механокомпозите переход от одного компонента к другому имеет резкие границы.



а) б) в)

Рисунок 2 – Микроструктура механокомпозита Ti + Al (7 мин. МА, 40 g): а) граница контакта; б) анализ элементного состава по линиям; в) распределение элементов по линии «а»

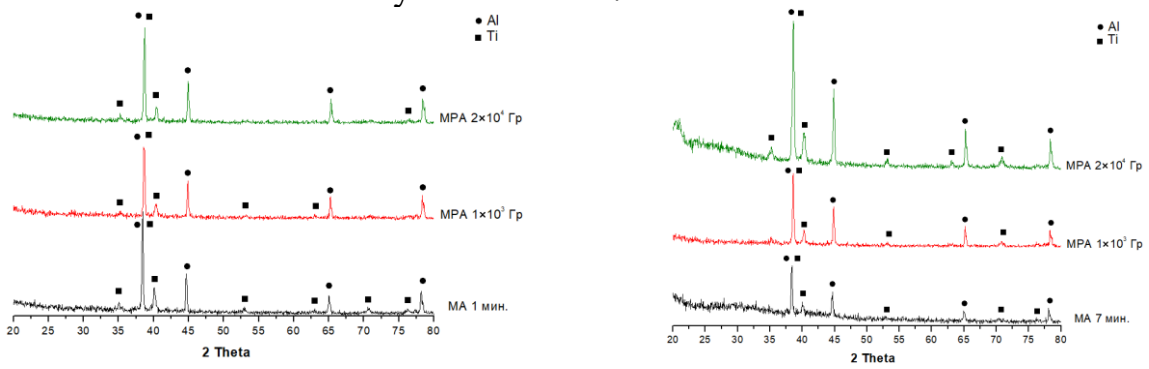
На следующем этапе проводили МРА, которая заключалась в γ-облучении прекурсоров, сформированных при МА. Исследования со средней мощностью дозы 0,1 Гр/с проводили на станции «Стенд 6» (ИЯФ СО РАН, Новосибирск) и со средней мощностью дозы 1 Гр/с на установке «Исследователь» (НИИПП, Томск). Уровень воздействия γ-квантов характеризовали поглощенными дозами.

Сначала изучали МРА с мощностью дозы 0,1 Гр/с (дозы $1 \cdot 10^3$ и $2 \cdot 10^4$ Гр). Для всей серии прекурсоров диффузный фон снижается. После МРА при 20 g интенсивность пиков Ti незначительно уменьшается, а Al – немонотонно изменяется в зависимости от поглощенной дозы. Облучение повышает кристалличность структуры компонентов смеси и стабилизирует неравновесную систему. Размеры кристаллитов обоих элементов для всех режимов МРА практически не меняются. Уровень микронапряжений Ti для 10 мин. МА повышается с увеличением дозы облучения, для остальных режимов МА – незначительно уменьшается. Для Al при 7 и 10 мин. МА уровень напряжений возрастает, в остальных случаях – понижается.

После МРА при 60 g у обоих компонентов для 1 мин. МА размеры кристаллитов уменьшаются, а микронапряжения повышаются. Для 4 мин. МА размеры кристаллитов незначительно увеличиваются, при этом микронапряжения остаются практически без изменений.

На рисунке 3 приведены дифрактограммы смеси после МРА при 40 g. ПШПВ пиков Ti на разных режимах МРА изменяется не систематически: при 1

и 4 мин. МА и облучении дозой $2 \cdot 10^4$ Гр увеличивается, а для 7 мин. МА – уменьшается. Для Al на всей продолжительности МА на большей дозе ПШПВ дифракционных отражений незначительно повышается. У Ti для всей серии МА размеры кристаллитов несущественно увеличиваются с ростом дозы облучения. Микронапряжения Ti для всей серии МА остаются практически неизменными. У Al после облучения размеры кристаллитов незначительно снижаются для всей длительности МА. Микронапряжения Al для 1 и 7 мин. МА возрастают, для 4 мин. МА – незначительно уменьшаются.



а) б)

Рисунок 3 – Дифрактограммы смесей Ti + Al после МРА при мощности дозы 0,1 Гр/с: а) 1 мин. МА, 40 g; б) 7 мин. МА, 40 g

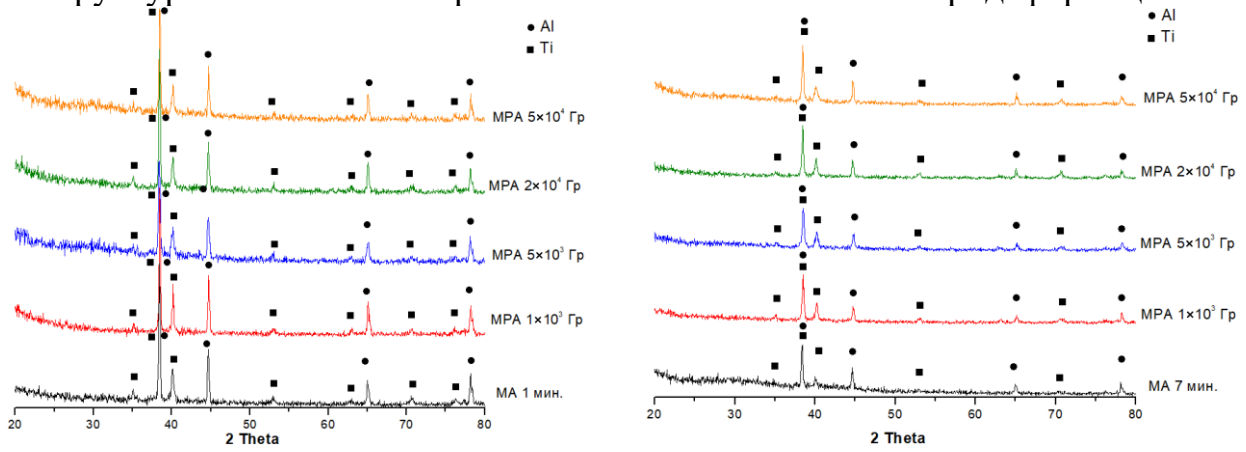
Описанные изменения структурного состояния порошковой смеси можно обосновать следующим. Эффект накопления энергии в твёрдом теле при облучении объясняется смещением атомов из своих нормальных положений решетки в конфигурации с более высокой потенциальной энергией. В каждом отдельном случае влияние облучения на процессы в механокомпозитах связано с их кристаллической решеткой. Если материал находится в неравновесном состоянии, то его переход в равновесное состояние может быть вызван передачей ему дополнительной энергии. В механокомпозитах переход системы из одного состояния в другое облегчен. Поэтому сравнительно небольшая энергия, переданная системе γ-излучением, вызывает ее выход из неравновесного состояния. Однако энергии, полученной в результате МРА на рассматриваемых режимах, недостаточно, чтобы процесс упорядочения перешел в активную фазу. Тем не менее, полученные результаты позволяют сделать вывод, что ионизирующее излучение оказывает влияние на течение релаксационных процессов в матричных структурах и может ускорять процессы, протекающие в таких напряженных системах.

На следующем этапе мощность дозы γ-облучения увеличили до 1 Гр/с (накопленные дозы $1 \cdot 10^3$; $5 \cdot 10^3$; $2 \cdot 10^4$ и $5 \cdot 10^4$ Гр). МРА при 20 g приводит к немонотонному изменению интенсивностей пиков в зависимости от поглощенной дозы. При дозе $2 \cdot 10^4$ Гр диффузный фон уменьшается для всей серии МА. ПШПВ отражений изменяется немонотонно. В зависимости от дозы облучения размеры кристаллитов обоих компонентов незначительно трансформируются для всей продолжительности МА. Микронапряжения Ti и Al для всех режимов МА изменяются немонотонно в зависимости от длительности МА и дозы облучения. Однако при дозе $5 \cdot 10^4$ Гр микронапряжения снижаются для всей серии МА.

У смесей после МРА при 60 g интенсивность и ПШПВ пиков обоих элементов в зависимости от дозы изменяется немонотонно. Диффузный фон снижается

более отчетливо при $2 \cdot 10^4$ Гр для всей длительности МА. С ростом дозы облучения размеры кристаллитов Ti после 1 мин. МА монотонно уменьшаются с 90 до 80 нм. Микронапряжения Ti для 4 мин. МА повышаются на малых дозах, при поглощенной дозе $2 \cdot 10^4$ Гр – стабилизируются; для 1 мин. – увеличиваются на всем диапазоне облучения. У Al после облучения с дозой $5 \cdot 10^3$ Гр для всех режимов МА размеры кристаллитов трансформируются незначительно. Для 1 мин. МА микронапряжения изменяются немонотонно, для 4 мин. МА минимальный уровень микронапряжений наблюдается при дозе $2 \cdot 10^4$ Гр.

МРА при 40 g приводит к немонотонному изменению интенсивности главных дифракционных пиков в зависимости от поглощенной дозы (рисунок 4). Аномально уширенные отражения косвенно свидетельствуют о сохранении наноструктурного состояния кристаллитов и остаточных микродеформациях.



а) б)

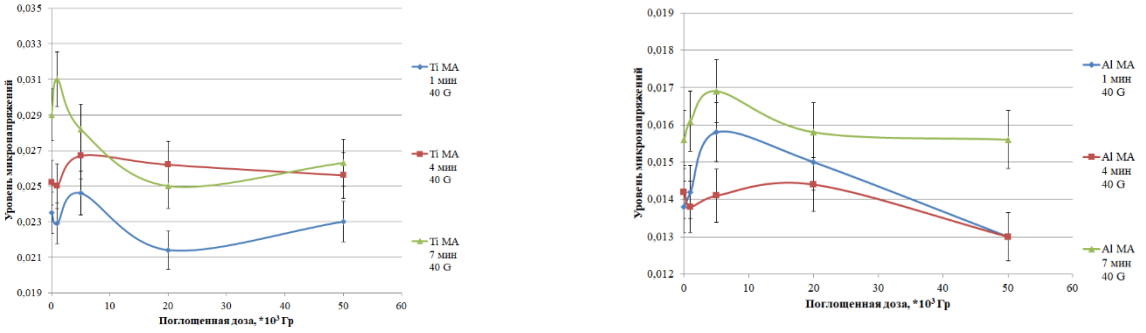
Рисунок 4 – Дифрактограммы смесей Ti + Al после МРА при мощности дозы 1 Гр/с: а) 1 мин. МА, 40 g; б) 7 мин. МА, 40 g

При возрастании дозы γ-облучения наблюдаются несистематические колебания параметров межплоскостных расстояний обоих компонентов. Для Ti (1 мин. МА) с увеличением поглощенной дозы межплоскостные расстояния незначительно уменьшаются. При 4 и 7 мин. МА на малых дозах зависимость носит немонотонный характер, после облучения с дозами $2 \cdot 10^4$ и $5 \cdot 10^4$ Гр межплоскостные расстояния для 1; 4 и 7 мин. МА выравниваются и стремятся к эталонному Ti. Аналогичная картина наблюдается и для Al.

При облучении изменяются структурные состояния элементов. У Ti после 4 и 7 мин. МА при воздействии малых доз решетка сжимается, затем она увеличивается и потом снова уменьшается. При 1 мин. МА объем решетки Ti незначительно повышается на малых дозах, а после облучения с $5 \cdot 10^3$ Гр – снижается. При возрастании дозы до $5 \cdot 10^4$ Гр у смесей после 1 и 7 мин. МА объемы решеток компонентов стремятся к эталону. Для 4 мин. МА схожие с эталоном значения наблюдаются при дозе $2 \cdot 10^4$ Гр.

В зависимости от дозы облучения размеры кристаллитов также трансформируются. У Ti для 1 мин. МА размер кристаллитов изменяется немонотонно на всем диапазоне облучения, с незначительным увеличением и снижением. Для 4 мин. МА на малых дозах облучения размеры кристаллитов уменьшаются, а для 7 мин. МА – незначительно возрастают. После облучения с дозой $5 \cdot 10^3$ Гр размеры кристаллитов остаются без изменений для 4 и 7 мин. МА.

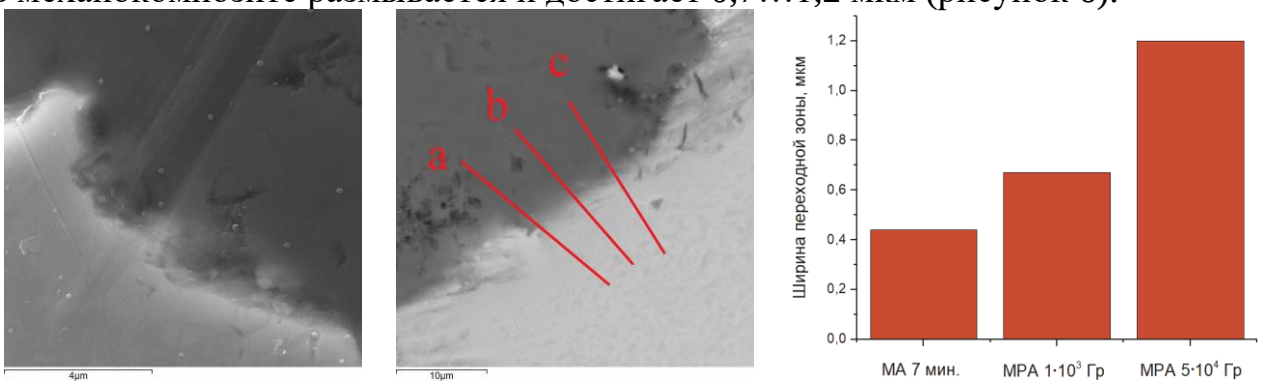
Микронапряжения Ti для всей длительности МА увеличиваются на малых дозах, затем при $5 \cdot 10^3$ Гр снижаются (рисунок 5). У Al после 1 и 4 мин. МА при $1 \cdot 10^3$ Гр размеры кристаллитов остаются в диапазоне менее 100 нм, при повышении дозы до $5 \cdot 10^4$ Гр – уменьшаются. Для Al после 7 мин. МА на малых дозах размеры кристаллитов понижаются незначительно. При увеличении дозы свыше $2 \cdot 10^4$ Гр для всех режимов МА размеры кристаллитов незначительно растут. Уровень микронапряжений для Al для всей продолжительности МА при малых дозах поглощения повышается, по мере увеличения дозы – уменьшается.



а) б)

Рисунок 5 – Изменение уровня микронапряжений титана (а) и алюминия (б) в смеси Ti + Al после МРА при 1 Гр/с в зависимости от поглощенной дозы

С ростом дозы облучения крупные включения титанового компонента диспергируются с образованием мелких фрагментов (3…10 мкм). При этом острые грани частиц округляются, приобретая близкую к сферической форму. Можно предположить, что радиационно-стимулированная диффузия приводит к растворению частиц Ti в алюминиевой матрице. После МРА граница контакта Ti и Al в механокомпозите размывается и достигает 0,7…1,2 мкм (рисунок 6).



а) б) в)

Рисунок 6 – Структура механокомпозита Ti + Al после МРА: а) граница между Ti и Al (МРА 7 мин. при 40 g, $5 \cdot 10^4$ Гр при 1 Гр/с); б) ЭДС-анализ по линиям; в) зависимость относительной ширины зоны контакта компонентов в механокомпозите от дозы γ-облучения

Подводя итог исследованиям по МРА порошковых смесей Ti + Al и на основании анализа литературных источников по изучению влияния ионизирующего излучения на разнообразные материалы, можно заключить, что при γ-облучении передача энергии происходит почти равномерно по всему объему облучаемого объекта. Преобладают три механизма передачи энергии γ-кванта веществу: фотоэлектрическое поглощение, эффект Комптона и образование пар.

С одной стороны, облучение разрушает кристаллическую решетку, с другой – в веществе возрастает концентрация точечных дефектов. Поскольку ее

повышение связано с увеличением параметров диффузии, то облучение в определенных условиях может привести к ускорению протекания процессов, контролируемых диффузией. Косвенное подтверждение сказанному – изменение относительной ширины переходной зоны между элементами внутри механокомпозита после облучения до разных накопленных доз.

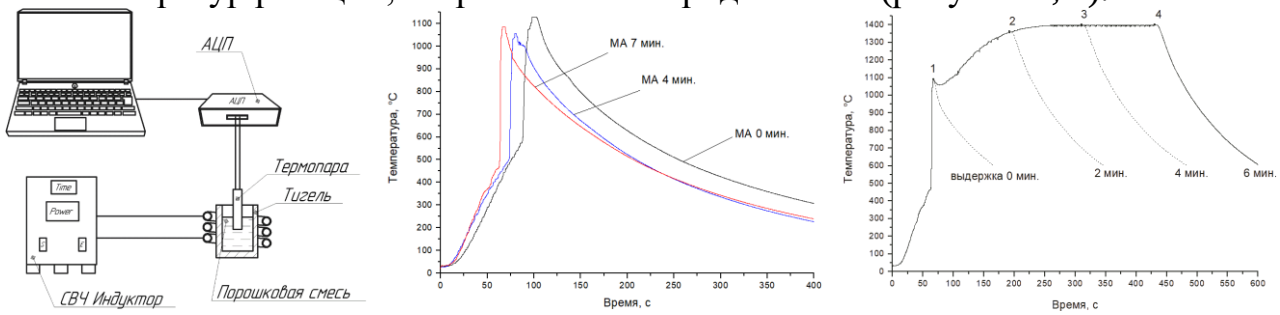
Разрушение порядка в атомной решетке при облучении связано с выбиванием атомов из правильных мест из-за смещающих и замещающих столкновений. Однако, так как состояние упорядочения имеет минимальную свободную энергию, одновременно с разрушением порядка наблюдается его восстановление. Выбитые из узлов атомы, а также имеющиеся уже в решетке дефекты, мигрируют и при определенных условиях занимают правильные узлы, что соответствует увеличению порядка. Косвенно это подтверждается снижением уровня диффузного фона на дифрактограммах порошковых смесей после МРА.

Возникающие в металлических системах при γ-облучении дефекты Френкеля в момент образования обладают повышенной подвижностью, поэтому можно предположить, что они мигрируют к местам напряжений и аннигилируют с дефектами, возникшими при деформации образцов. В результате происходит релаксация внутренних напряжений.

Феноменологическое описание процессов релаксации в ходе облучения заключается в следующем. Если рассмотреть участок зерна, окруженного стоками для дефектов, получивший определенную деформацию, то рождающиеся под действием облучения точечные дефекты (вакансии и межузельные атомы) и приобретшие возможность мигрировать атомы и дефекты решетки будут перемещаться в места сжатия (вакансии) и растяжения (межузельные атомы), понижающие уровень внутренних напряжений в кристалле. Это происходит в случае, когда оба типа точечных дефектов одинаково подвижны. Однако если вакансии и межузельные атомы имеют одинаково малую подвижность, то можно предположить, что промежуточные атомы будут собираться в комплексы, стремясь расположиться в плоскостях, перпендикулярных направлению растяжения, и тем самым «расклинить» кристалл, а вакансии будут стремиться занять место в плоскостях, параллельных оси растяжения. Такой чередующейся возможностью как накопления, так и снижения микронапряжений в зерне и объясняется вид зависимостей указанного параметра от дозы облучения.

В третьей главе исследован процесс СВС в порошковой смеси Ti + Al при комплексном варьировании стимулирующих факторов: продолжительность и энергонапряженность механической обработки, накопленные дозы и мощность дозы гамма-облучения, длительность выдержки системы сразу после реализации синтеза. СВС осуществляли с помощью установки на базе СВЧ индуктора 6А фирмы «Мосиндуктор» (рисунок 7, а). Порошковую смесь засыпали в цилиндрический графитовый тигель без приложения нагрузки. Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой, размещенной в центре подготовленного образца. СВС проводили в режиме теплового взрыва. На рисунке 7, б) представлены характерные термограммы синтеза, соответствующие различной продолжительности МА: зафиксирован факт снижения температуры воспламенения. Для изучения влияния стимулирующего фактора продолжительности выдержки

отключение СВЧ индуктора не производилось, и, после достижения максимальных температур реакции, нагрев системы продолжался (рисунок 7, в).



а) б) в)

Рисунок 7 – Схема установки для реализации СВС (а) и характерные термограммы синтеза в смеси Ti + Al: б) с разной длительностью МА; в) с отключением источника через определенные промежутки времени

В таблице 1 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов на разных режимах МАСВС при 20 g. Для всех случаев фазовый состав СВС-продуктов практически не меняется (TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti, Ti_3Al), основная фаза – $TiAl_3$. Система находится в неравновесном состоянии (уширенные пики, малая интенсивность, высокий диффузный фон). Аналогичный результат получили и в случае МАСВС в смеси, механоактивированной при 60 g (таблица 1): при изменении длительности выдержки продукт остается полифазным в неравновесном состоянии (TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti, Ti_3Al, Ti_9Al_{23}).

Таблица 1 – Фазовый состав продуктов при различных режимах МАСВС в смеси Ti + Al

Продолжительность МА, мин.	Зафиксированные фазы после СВС при длительности выдержки, мин.	
	2	7
при энергонапряженности мельницы 20 g		
1	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti_3Al, Ti	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti_3Al, Ti
4	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti_3Al, Ti
7	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5	TiAl, Ti_3Al_5, Ti
10	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al, Ti	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al, Ti_3Al_5
13	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al, Ti_3Al_5	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al, Ti_3Al_5, Ti
при энергонапряженности мельницы 60 g		
1	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al, Ti	TiAl, Ti_3Al, $TiAl_3$, Ti
4	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al, Ti_3Al_5, Ti_9Al_{23}, Ti	TiAl, Ti_9Al_{23}, Ti

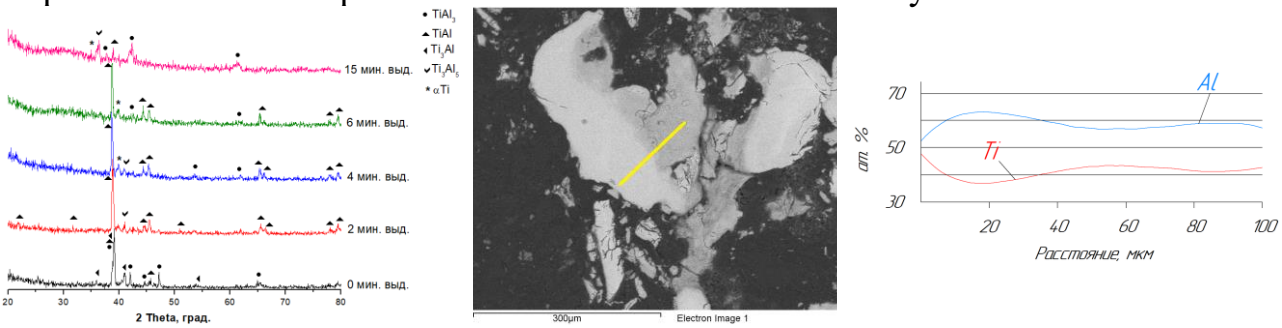
Более подробно рассмотрим стимулированный СВС в случае МА при 40 g. Если отключить нагрев сразу после завершения химической реакции, то результатом синтеза является полифазный продукт с основной фазой $TiAl_3$ (таблица 2). Система находится в неравновесном состоянии. До 2 мин. выдержки рост интенсивности пиков сопровождается их сужением, что свидетельствует о переходе системы в стабильное состояние. На дифрактограммах преобладают отражения TiAl и определяется небольшое количество метастабильной фазы Ti_3Al_5. С увеличением длительности выдержки основная фаза (TiAl) распадается, идентифицируются уширенные с малой интенсивностью отражения Ti_3Al_5, $TiAl_3$, TiAl, α-Ti. Рентгеноаморфное гало на малых углах свидетельствует о возможном формировании неравновесного аморфно-кристаллического состояния фаз. При дальнейшем повышении продолжительности выдержки перестройка метастабильных

фаз продолжается, интенсивность и угловой диапазон рентгеноаморфного гало возрастают. При 7 мин. МА диффузионный фон гораздо меньше, чем в случае 4 мин. МА.

Таблица 2 – Фазовый состав продуктов при различных режимах МАСВС (при 40 g)

МА, мин.	Идентифицированные фазы после СВС при длительности выдержки, мин.								
	0	1	2	3	4	5	6	7	15
1	$TiAl_3$ TiAl Ti	$TiAl_3$ Ti	$TiAl_3$ Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti_3Al_5 Ti_3Al $TiAl_2$, Ti	TiAl $TiAl_2$ Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti	TiAl Ti_3Al_5 Ti	TiAl $TiAl_2$ $TiAl_3$ Ti_3Al_5 Al, Ti
4	$TiAl_3$ TiAl Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti_3Al_5	TiAl Ti_3Al_5 Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti_3Al_5 Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti_3Al_5 Ti	TiAl Ti_3Al Ti_3Al_5 Ti_9Al_{23}	TiAl $TiAl_3$ Ti	TiAl $TiAl_2$ $TiAl_3$ Ti_3Al_5 Ti_3Al, Al, Ti
7	$TiAl_3$ TiAl Ti_3Al	TiAl $TiAl_3$ Ti_3Al Ti	**TiAl Ti_3Al_5**	TiAl Ti_3Al_5 Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti_3Al_5 Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti_3Al_5 Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti	TiAl $TiAl_3$ Ti_3Al_5 Ti

В режиме синтеза 7 мин. МА, выдержка 2 мин. продукт является практически монофазным, с узкими дифракционными максимумами (рисунок 8, а), тогда как при 4 мин. МА пики широкие со значительным диффузионным фоном и малоугловым гало. При СВС в смеси после 7 мин. МА и выдержки 2 мин. параметры ячейки синтезированного TiAl близки к эталонному.



а) б) в)

Рисунок 8 – Продукты МАСВС (7 мин. МА при 40 g): а) дифрактограммы для различной продолжительности выдержки; микроструктура (б) и распределение элементов по линии (в) для режима МАСВС с выдержкой 2 мин.

Микроструктура продукта СВС (7 мин. МА при 40 g, выдержка 0 мин.) имеет четкие границы раздела фаз, при этом распределение компонентов меняется в широком диапазоне. Титановые частицы растворяются в алюминиевой матрице с образованием фаз продукта, но процесс полностью не завершается к окончанию СВС. После 2 мин. выдержки границы раздела фаз наблюдаются по краям, распределение элементов более равномерно (рисунок 8, б, в).

Таким образом, проведение МА с энергонапряженностью 40 g в смеси Ti + Al способствует формированию монофазного соединения TiAl. При этом, фазовый состав продукта СВС зависит как от продолжительности МА, так и определяется длительностью высокотемпературной выдержки. Следовательно,

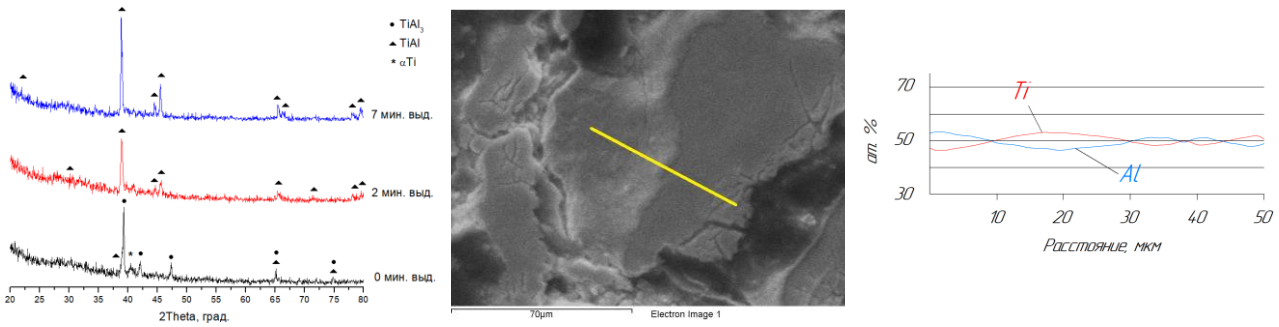
установлена возможность управления структурно-фазовым составом синтезированного продукта за счет сочетания продолжительности МА и выдержки.

На следующем этапе исследовали МРАСВС в шихте Ti + Al (МА при 40 g, мощность дозы гамма-облучения 0,1 Гр/с). Качественного различия между термограммами синтеза в МА и МРА смесях не обнаружено. В случае выдержки 2 и 7 мин. при синтезе в МРА смесях формируется полифазный продукт (TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al, Ti) с высоким диффузным фоном и рентгеноаморфным гало, что свидетельствует о неравновесном состоянии фаз интерметаллидов.

Далее реализовывали МРАСВС с мощность дозы γ-облучения 1 Гр/с (МА при 40 g). При выдержке 0 мин. продуктом синтеза является полифазный образец в неравновесном состоянии, но при выдержке 2 мин. – монофазный TiAl, наблюдается стабилизация системы (таблица 3). При увеличении продолжительности выдержки до 7 мин. распада TiAl не происходит, как это наблюдалось при МАСВС: интенсивность отражений возрастает, пики сужаются, диффузный фон уменьшается, что свидетельствует о стабилизации TiAl (рисунок 9, а).

Таблица 3 – Фазовый состав продуктов реакции при различных режимах стимулированного СВС (МРА при 40 g, облучение с мощностью дозы 1 Гр/с)

МА, мин. и доза облучения, Гр	Зафиксированные фазы после СВС при длительности выдержки, мин.		
	0	2	7
1 мин., $1\cdot10^3$ Гр	$TiAl_3$, Ti	$TiAl_3$, $TiAl_2$	$TiAl_2$, $TiAl_3$, Ti
1 мин., $5\cdot10^3$ Гр	$TiAl_3$, Ti	TiAl, Ti_9Al_{23}, Ti_3Al_5	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti_9Al_{23}
1 мин., $2\cdot10^4$ Гр	TiAl, $TiAl_3$, Ti, Ti_3Al_5	TiAl, Ti	TiAl, Ti_9Al_{23}, Ti_3Al_5
1 мин., $5\cdot10^4$ Гр	TiAl, $TiAl_3$, Ti	$TiAl_3$, $TiAl_2$, Ti_9Al_{23}	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti_9Al_{23}
4 мин., $1\cdot10^3$ Гр	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti	TiAl, Ti, Ti_3Al_5	TiAl, $TiAl_2$, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti_3Al
4 мин., $5\cdot10^3$ Гр	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti	TiAl, Ti
4 мин., $2\cdot10^4$ Гр	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5	**TiAl**	**TiAl**
4 мин., $5\cdot10^4$ Гр	TiAl, $TiAl_3$, Ti	**TiAl**	**TiAl**
7 мин., $1\cdot10^3$ Гр	$TiAl_3$, Ti	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti_9Al_{23}	TiAl, Ti_9Al_{23}, Ti_3Al_5
7 мин., $5\cdot10^3$ Гр	$TiAl_3$, Ti_3Al_5	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5, Ti_9Al_{23}
7 мин., $2\cdot10^4$ Гр	TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al_5	**TiAl**	**TiAl**
7 мин., $5\cdot10^4$ Гр	TiA_3, TiAl, Ti	**TiAl**	**TiAl**



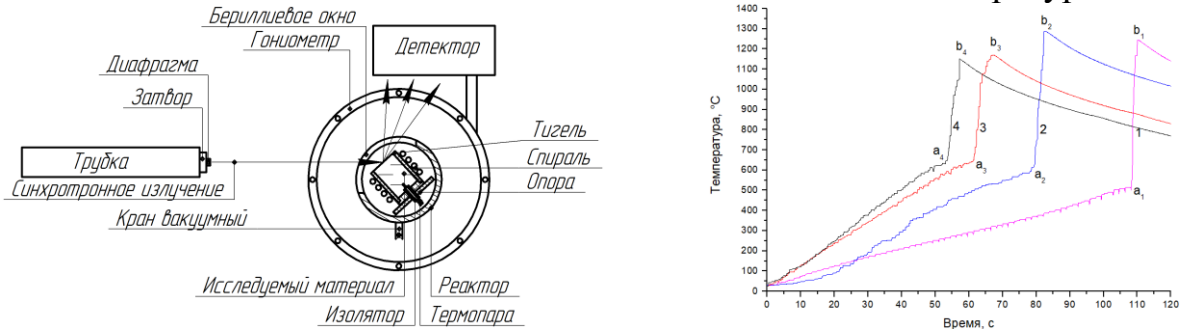
а) б) в)

Рисунок 9 – Продукты МРАСВС (7 мин. МА при 40 g, облучение $5\cdot10^4$ Гр при 1 Гр/с): а) дифрактограммы для различной продолжительности выдержки; микроструктура (б) и распределение элементов по линии (в) для режима МРАСВС с выдержкой 7 мин.

СВС-продукт для режима 7 мин. МА при 40 g, доза $5 \cdot 10^4$ Гр при 1 Гр/с, выдержка 7 мин. характеризуется однородностью распределения компонентов в соответствии со стехиометрией TiAl (рисунок 9, б, в).

Таким образом, после реализации МРАСВС на определенных режимах в смеси насыпной плотности Ti + Al удалось синтезировать строго монофазный продукт TiAl, что обуславливается, по всей видимости, эффектами МРА, рассмотренными ранее, определяющими из которых являются наноразмерный масштаб кристаллитов, микронапряжения и относительно протяженная переходная зона между элементами внутри механокомпозита. Приведенные результаты позволяют судить о перспективности и эффективности использования γ-облучения для модифицирования порошковых прекурсоров перед проведением СВС.

В четвертой главе изучали динамику процессов in situ фазообразования при стимулированном СВС с использованием дифракции синхротронного излучения (СИ). Исследования проводили на станции 5-Б «Дифракционное кино», λ = 1,505 Å (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Сначала рассматривали влияние темпа нагрева порошковой смеси Ti + Al (7 мин. МА, 40 g) на особенности фазообразования при реализации МАСВС с помощью in situ метода динамической дифрактометрии на пучках СИ как единственного способа установить различия в последовательности превращений во время быстропротекающих процессах синтеза. СВС-установка была адаптирована к методу «дифракционное кино» (рисунок 10). Особенности СВС исследовали для скоростей нагрева 4,4; 7,3; 10 и 11,8 °K/c до момента достижения системой максимальных температур.



а) б)

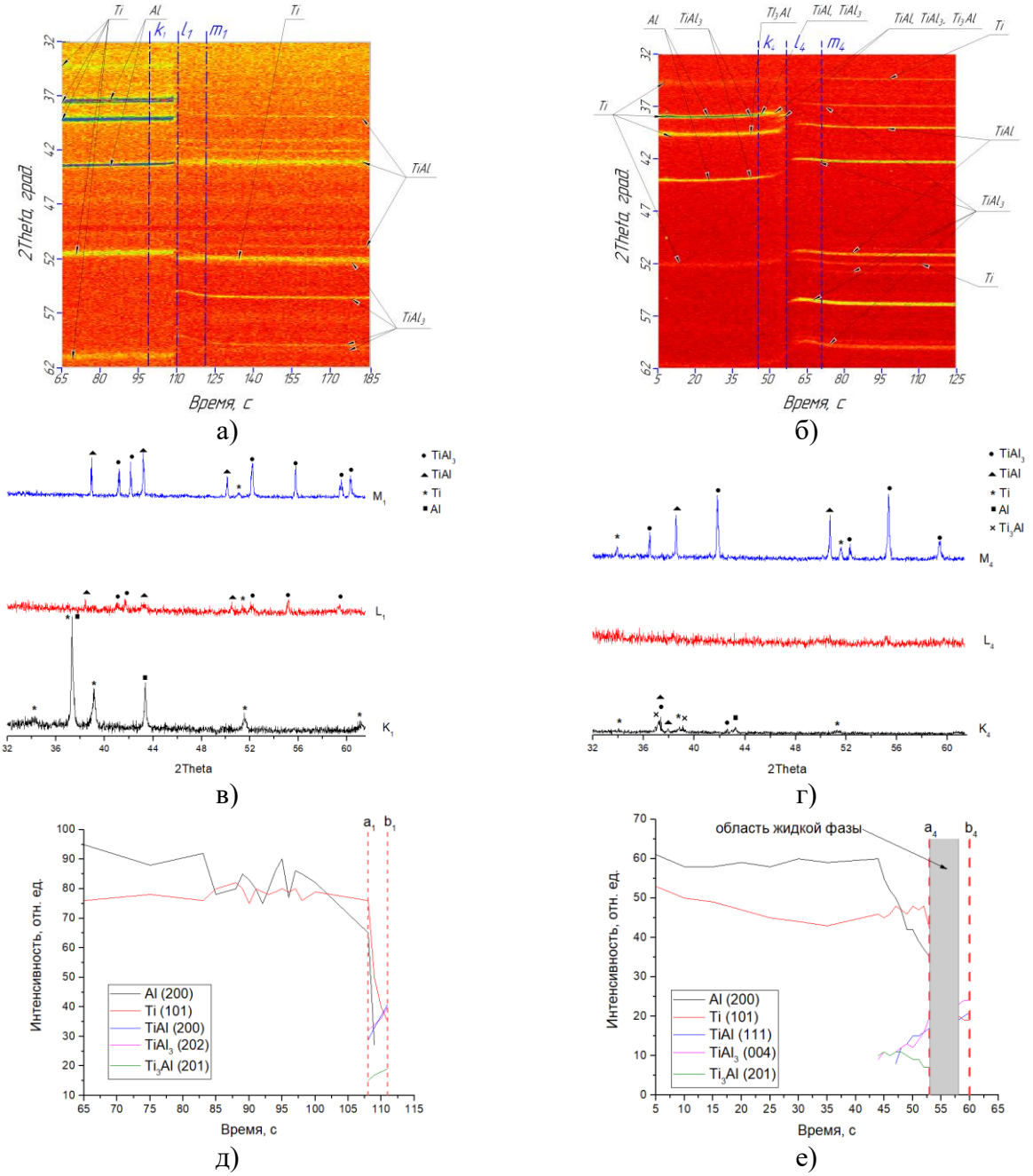
Рисунок 10 – Схема экспериментального комплекса (а) для исследования динамики фазообразования в режиме in situ динамической дифрактометрией и термограммы СВС для разных темпов нагрева Ti + Al после МА (б): 1 – 4,4 °K/c; 2 – 7,3 °K/c; 3 – 10,3 °K/c; 4 – 11,8 °K/c; точки $a_1 \ldots a_4$ – воспламенение; точки $b_1 \ldots b_4$ – максимальная температура

Анализ термограмм (рисунок 10, б) позволил установить отличия в термических параметрах СВС для разных скоростей нагрева (таблица 4). Тепловые режимы 2 и 3 являются промежуточными по отношению к режимам 1 и 4. Режимы СВС 1 и 2 качественно отличаются от режимов 3 и 4 температурным диапазоном активной фазы реакции и скоростью саморазогрева. Кроме того, в режимах 1 и 2 воспламенение инициируется в твердой фазе, а в режимах 3 и 4 – при температурах, близких к плавлению Al. Установлен факт повышения температуры воспламенения с увеличением скорости нагрева. Рост темпа нагрева приводит к снижению скорости горения и скорости фазообразования.

На рисунке 11 представлены результаты in situ исследования фазообразования для режимов 1 и 4.

Таблица 4 – Термические параметры МАСВС для разных темпов нагрева

Условное наименование	Режим 1	Режим 2	Режим 3	Режим 4
Скорость нагрева, °К/с	4,4	7,3	10,3	11,8
Температура воспламенения, °С	510	586	640	634
Время инертного разогрева, с	108	77	60	52
Максимальная температура, °С	1242	1286	1147	1135
Время разогрева на участке теплового взрыва, с	2,6	4,7	5,5	7,7
Средняя скорость горения, °К/с	303	149	89	65



а) б) в) г) д) е)

Рисунок 11 – In situ исследование СВС: а) «дифракционное кино» при 4,4 °К/с; б) «дифракционное кино» при 11,8 °К/с; в) дифрактограммы в моменты «k_1», «l_1», «m_1» при 4,4 °К/с; г) дифрактограммы в моменты «k_4», «l_4», «m_4» при 11,8 °К/с; д) изменение интенсивности пиков от времени при 4,4 °К/с; е) изменение интенсивности пиков от времени при 11,8 °К/с

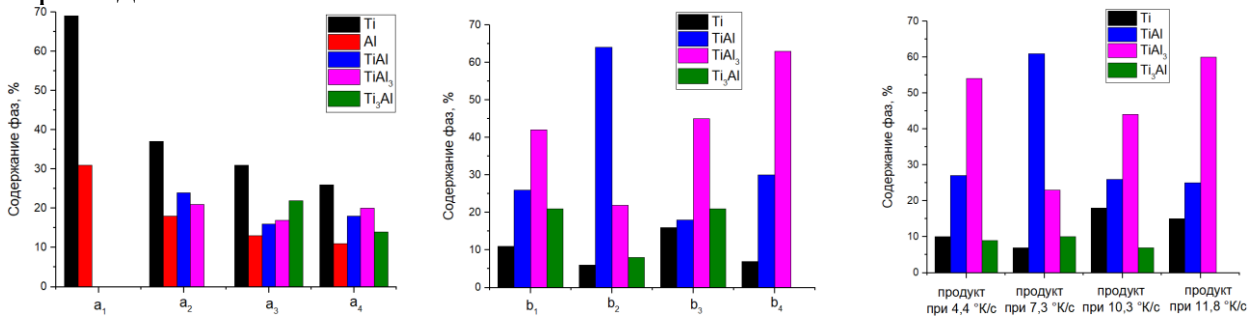
В режиме 1 (4,4 °К/с) в момент «k_1» (рисунок 11, в) наблюдаются лишь пики исходных элементов. До воспламенения (точка «a_1», 510 °С) фазы практически не формируются. Момент «l_1» соответствует началу реакции, характеризуется

резким падением интенсивности дифракционных максимумов Ti и Al (рисунок 11, д) и одновременным зарождением Ti_3Al, TiAl, $TiAl_3$, которые формируются параллельно. Дальнейший рост до максимальной температуры 1242 °C (точка «b_1») приводит к снижению содержания Ti и повышению содержания $TiAl_3$, TiAl, Ti_3Al. Моменту «m_1» соответствует формирование продуктов при охлаждении.

В режиме 2 (7,3 °K/c) процессы фазообразования начинаются до начала теплового взрыва: формирование TiAl и $TiAl_3$ происходит на 76 с, за 3 с до перехода в режим теплового взрыва. Процесс характеризуется незначительным снижением содержания Al и Ti, что свидетельствует об инициировании реакции в твердой фазе. Ti_3Al появляется с запаздыванием (на 80 с при 756 °C). Процессы фазообразования длятся 7 с, в то время как в режиме 1 – порядка 3 с.

Фазообразование в режиме 4 (11,8 °K/c) начинается за 10 с до появления жидкой фазы и теплового взрыва. В момент «k_4» (рисунок 11, г) начинают формироваться Ti_3Al, TiAl, $TiAl_3$ в твердой фазе. При этом $TiAl_3$ доминирует по содержанию. Далее содержание Ti_3Al за предвоспламенительный период снижается, и после исчезновения свободного Al (при 1065 °C) этого соединения не наблюдается (рисунок 11, е). Активная фаза реакции начинается с момента плавления Al (~ 52 с) и длится 5 с. Поэтому из-за наличия жидкой фазы в момент «l_4» (рисунок 11, г) пики невозможно идентифицировать. На этапе вторичного структурообразования при 1060…1160 °C содержание TiAl и $TiAl_3$ растет при уменьшении свободного Ti. Момент «m_4» соответствует продукту при охлаждении.

На рисунке 12 представлены диаграммы относительного содержания продуктов в характерные моменты времени (точки «a» и «b» на рисунке 10, б) и в охлажденных продуктах синтеза. В моменты начала интенсивной фазы реакции «a_1…a_4» содержание исходных компонентов снижается, а доля соединений – растет. Это свидетельствует о росте глубины превращения с увеличением скорости нагрева до момента воспламенения.



а) б) в)

Рисунок 12 – Относительное содержание исходных веществ и продуктов реакции на разных этапах синтеза: а) в момент начала теплового взрыва в точках «a»; б) в момент достижения максимальной температуры в точках «b»; в) в охлажденном продукте

Для режима 1 (4,4 °K/c) по окончании реакции (точка «b_1») синтезируются все основные соединения (TiAl, $TiAl_3$, Ti_3Al), однако доля $TiAl_3$ доминирует. Для режима 2 (7,3 °K/c) к моменту начала воспламенения наблюдается примерно одинаковое содержание фаз TiAl и $TiAl_3$, однако в продукте доминирует TiAl. При этом, в процессе перехода «a_2» → «b_2» формируется незначительное количествоTi_3Al. К моменту воспламенения в присутствии жидкой фазы (режим 3; 10,3 °K/c) формируются все основные соединения примерно в одинаковом

количестве. По завершении реакции в точке «b_3» вновь наблюдается доминирующее содержание $TiAl_3$. Для режима 4 (11,8 °K/c) к моменту воспламенения в точке «a_4» наблюдается ситуация, аналогичная режиму 3, при этом в продукте основной синтезированной фазой является $TiAl_3$. Соединение Ti_3Al не наблюдается. В процессе охлаждения существенных изменений в составе продуктов не наблюдается. Таким образом, установлено, что термические режимы МАСВС в смеси Ti + Al существенно зависят от темпа нагрева: режим синтеза 2 (7,3 °K/c) наиболее благоприятен для появления фазы TiAl стехиометрического состава, а режим 4 (11,8 °K/c) – для формирования соединения $TiAl_3$.

Отличие в термических режимах синтеза с разными темпами нагрева иллюстрируется рисунком 13.

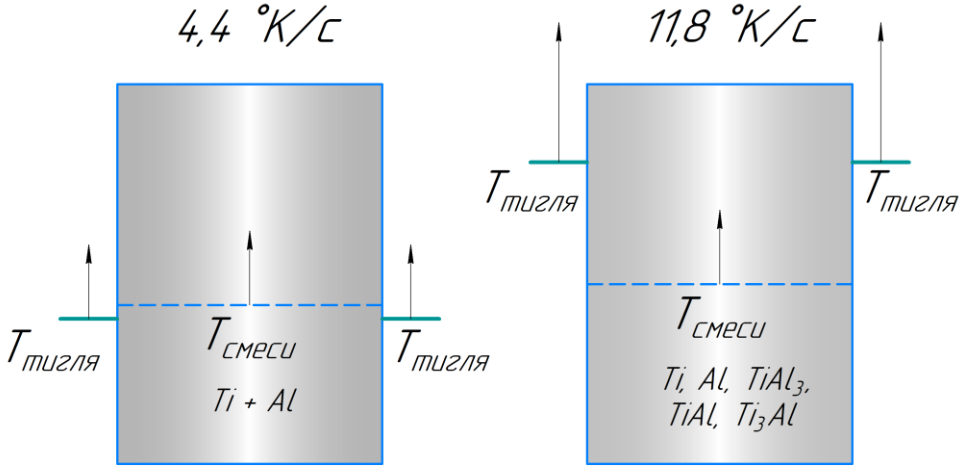


Рисунок 13 – Схематичное изображение тепловых режимов синтеза

При 4,4 °K/c синтез реализуется в режиме псевдоизотермического нагрева, когда температура реагирующей системы ($T_{смеси}$) практически совпадает с температурой окружающей среды ($T_{тигля}$). Синтезированные фазы не наблюдаются до момента воспламенения, что указывает на низкое потребление реагентов и соответствие классическому режиму воспламенения по теории Семенова. С ростом скорости нагрева псевдоизотермический режим синтеза сменяется квазистационарным. При темпе 11,8 °K/c температура реагирующей системы запаздывает относительно температуры окружающей среды. Это увеличивает степень превращения в период нагрева, и воспламенение реализуется при значительном выгорании исходных реагентов. Из-за высоких скоростей нагрева повышается температура, при которой выделение тепла от реакции становится значительным. Таким образом, система нагревается до плавления алюминия, и при появлении жидкой фазы скорость реакции резко увеличивается (рисунок 10, точка «a_4»). Из-за значительного количества продуктов, образовавшихся до воспламенения, скорость горения и максимальные температуры СВС относительно невелики по сравнению с режимом 1 (таблица 4).

Далее в диссертации детально исследовали in situ динамику фазообразования при МАСВС и МРАСВС в смеси Ti + Al методом динамической дифрактометрии на пучках СИ, включая этап высокотемпературной выдержки. Эксперименты проводили в МА смеси (7 мин. при 40 g) и МРА смеси (7 мин. при 40 g, $5 \cdot 10^4$ Гр при 1 Гр/с) на фиксированном темпе нагрева (7,3 °K/c). На рисунке 14 приведены проекции дифракционного кино с наложенными термограммами

(белая линия). В диссертации подробно проанализирован каждый этап СВС, однако в автореферате приведены дифрактограммы в характерных точках синтеза.

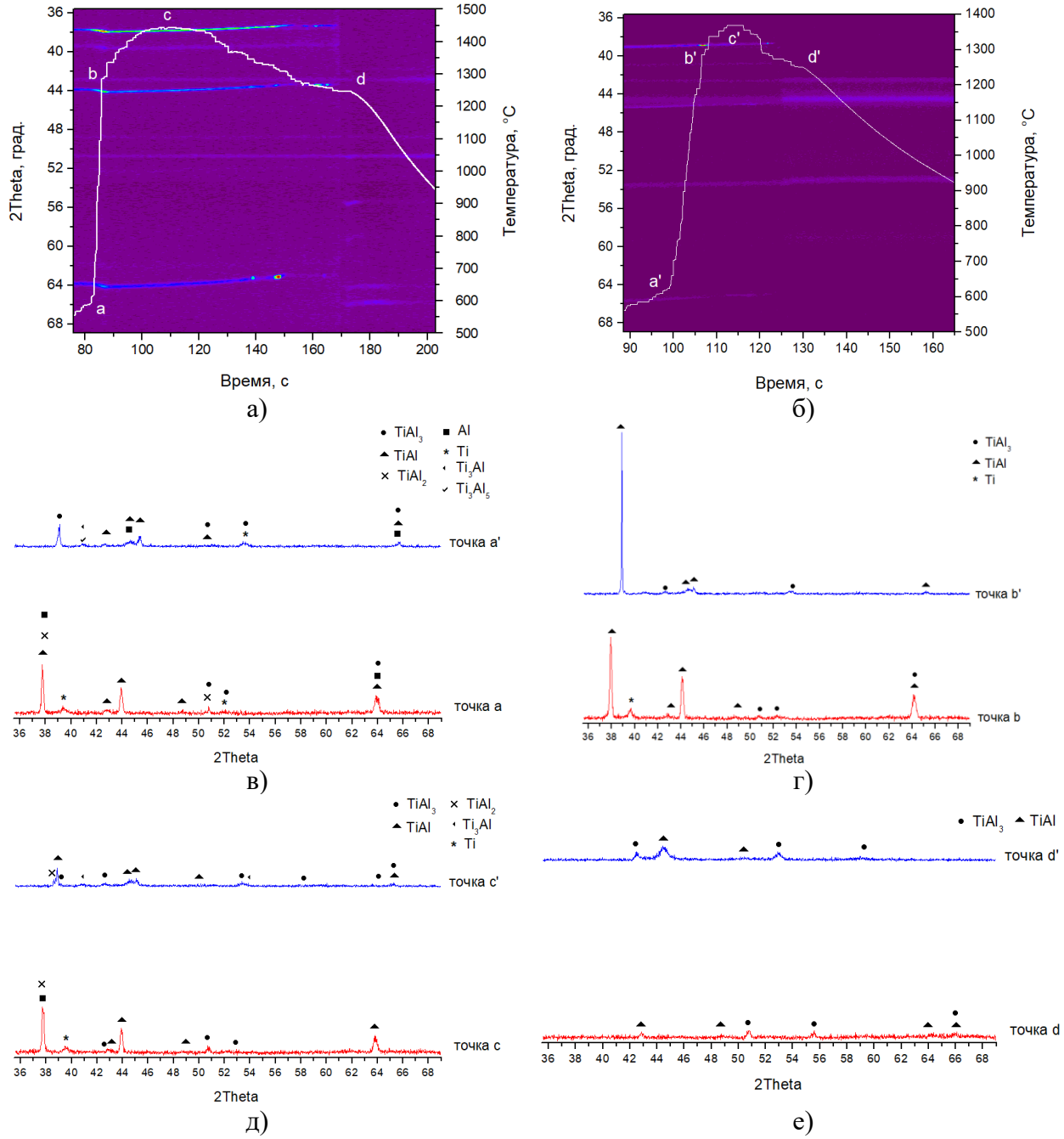


Рисунок 14 – In situ исследование стимулированного СВС в смеси Ti + Al: а) «дифракционное кино» в МА смеси; б) «дифракционное кино» в МРА смеси; в)-е) дифрактограммы синтеза в характерных точках для смесей после МА (без штриха) и МРА (со штрихом)

В процессе теплового взрыва (ТВ) в МА смеси (участок «a–b») углы отражений резко смещаются, что определяет тенденцию к уменьшению содержания Al, Ti, $TiAl_2$ и росту доли TiAl. На участке ТВ интенсивности основных пиков резко увеличиваются (интенсивность TiAl при 1286…1292 °C достигает 520 усл. ед.). По окончании ТВ основной фазой является TiAl с небольшим содержанием остаточного Ti и $TiAl_3$. В ходе ТВ содержание соединений перераспределяется, что сопровождается перекристаллизацией фаз и формированием TiAl. ПШПВ дифракционного максимума TiAl изменяется с 0,217° к моменту выхода на тепловой взрыв до 0,169° к концу его завершения.

На участке «b–c» (после исчезновения свободного Al) интенсивность основных пиков снижается при медленном росте температуры. Происходит структурная релаксация, и повышается степень структурной однородности системы.

Изменения происходят и на участке охлаждения («c–d»): наблюдаются значительный дрейф углов основных дифракционных пиков и колебания их интенсивности с растущей амплитудой, что связано с крупномасштабными флуктуациями структуры при приближении к критической точке распада $TiAl_3$. При охлаждении до 1340 °C начинается кристаллизация $TiAl_3$ в соответствии с диаграммой состояния. Дрейф углов отражений определяет тенденцию к частичной перекристаллизации TiAl в $TiAl_3$. Однако, начиная с ~ 155 с фазы взаимно перекристаллизуются по схеме $TiAl_3 \rightarrow TiAl$, что можно объяснить высокой подвижностью атомов Al при рассматриваемых температурах. Через 81 с выдержки остаются TiAl и $TiAl_3$, находящиеся в неравновесном состоянии.

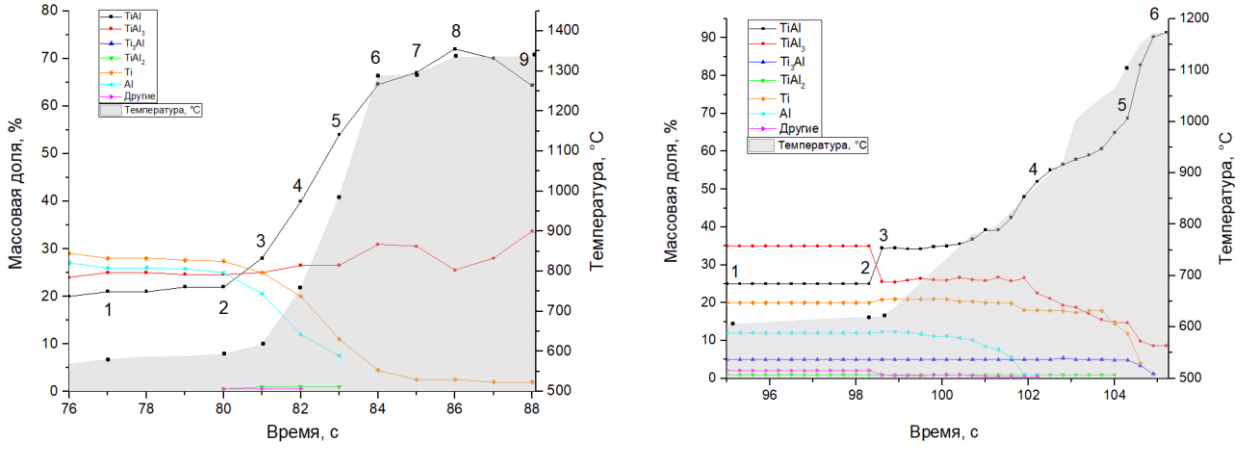
В случае МРА смеси на участке нагрева («0–a'») наблюдаются высокий диффузный фон и уширенные с расщеплением и низкой интенсивностью дифракционные максимумы (рисунок 14). Наряду с исходными компонентами Ti и Al идентифицируются отражения $TiAl_3$, TiAl, Ti_3Al, $TiAl_2$, а также метастабильная Ti_3Al_5. Основной фазой является $TiAl_3$. Дифракционные пики со значительной интенсивностью указывают на большее количество соединений. Повышение температуры приводит к дальнейшему формированию и росту зародышей фаз.

В начале выхода на ТВ («a'–b'») наблюдается максимальный пик, уширенный за счет расщепления на отражения TiAl и $TiAl_3$. С увеличением темпа нагрева происходит трансформация дифракционного поля, в результате в момент ТВ максимальному отражению соответствует TiAl: его интенсивность стремительно возрастает со 100 усл. ед. до максимальных 950 усл. ед. Соединение TiAl уже к моменту выхода на тепловой взрыв имеет более упорядоченную структуру (ПШПВ пика TiAl имеет значение 0,15°), а к завершению теплового взрыва указанный параметр составляет всего 0,024°. С увеличением температуры и скорости реакции межплоскостные расстояния TiAl и $TiAl_3$ немонотонно изменяются. Так, межплоскостное расстояние $TiAl_3$ возрастает до 2,1197 Å при 1190 °C, а для фазы TiAl данная характеристика с температуры 1063 °C стабилизируется на уровне 2,3109 Å (при эталонном значении 2,31 Å) и сохраняется до конца ТВ (1190 °C).

На этапе выдержки системы («c'–d'») при 1190 °C, наряду с сохранением высокого содержания TiAl (интенсивность пика 540 усл. ед.), у основания главного дифракционного максимума появляется дополнительное отражение $TiAl_3$ с очень малой интенсивностью (22 усл. ед.), также регистрируется Ti_3Al. Через 18 с выдержки наблюдаются отражения только от двух соединений TiAl и $TiAl_3$. На этапе отключения (после точки «d'») на дифрактограммах изменений не наблюдается: in situ фиксируются TiAl и $TiAl_3$, сохраняющиеся до конца съемки.

Далее в диссертации обсуждаются особенности кинетики фазообразования в режиме теплового взрыва для МА и МРА смесей Ti + Al, построена количественная картина процентного содержания in situ зафиксированных соединений, а также феноменологически описываются процессы трансформации фаз в ходе

синтеза. На рисунке 15 приведено сравнение относительной доли соединений при МАСВС и МРАСВС в смеси Ti + Al.



а) б)

Рисунок 15 – Зависимость относительного содержания фаз от времени при реализации стимулированного СВС: а) МА смесь; б) МРА смесь

На всех этапах стимулированного СВС происходит сложный процесс структурно-фазовых трансформаций. На этапе разогрева у МРА смеси доминирующей фазой является $TiAl_3$ (32…40 %), содержание TiAl с повышением температуры увеличивается с 14 до 25 %. Исходные Ti и Al исчезают при выходе системы на ТВ, стремительно возрастает содержание TiAl, и в момент достижения системой наибольшей температуры количество TiAl максимально (92 %). Остальное занимает $TiAl_3$. У МА смеси на этапе разогрева содержание исходных компонентов превосходит долю образовавшихся соединений: Ti ~ 28 %, Al ~ 26 %, TiAl ~ 20 %, $TiAl_3$ ~ 25 %. При выходе системы на ТВ резко увеличивается содержание TiAl, доля которого на момент окончания ТВ достигает 72 %. При этом наблюдается фаза $TiAl_3$ (26 %) и остаточный Ti (2 %).

Анализ зависимостей долей фаз, зафиксированных in situ, позволяет феноменологически описать процессы фазообразования, протекающие при реализации стимулированного СВС. Графическое представление трансформации фаз в элементарной ячейке представлено на рисунке 16.

Для МА смеси на этапе медленного нагрева (интервал 1–2) формируются две основные фазы: $TiAl_3$ и TiAl, при этом остается значительное количество непрореагировавших Al и Ti (рисунок 16). Процессы фазообразования являются неравновесными: синтезируются лишь две фазы, при этом Ti_3Al не наблюдается. Содержание фаз меняется незначительно.

Тепловому взрыву в МА смеси соответствует интервал 2–6. В системе происходят неравновесные процессы перекристаллизации пересыщенных фаз, которые сопровождаются движением соответствующих границ раздела «x_1», «x_2», «x_3». На интервале 2–3 плавится Al, что интенсифицирует диффузионные процессы и приводит к ускоренному росту содержания фазы TiAl. Увеличение доли TiAl определяется движением границ «x_1» и «x_2» в противоположных направлениях, и сопровождается перекристаллизацией Ti на границе «x_1». Границы фазы $TiAl_3$ «x_2» и «x_3» при этом движутся в одинаковом направлении, обуславливая незначительное изменение содержания этого соединения. В результате доля Al

и Ti уменьшается при росте количества TiAl и незначительном изменении содержания $TiAl_3$. Свободный Al исчезает на интервале 5–6.

Интервал 6–9 соответствует стадии вторичного структурообразования. Фазообразование характеризуется отсутствием в системе свободного Al и сопровождается процессами миграции его атомов в решетках интерметаллидных фаз. Увеличение содержания TiAl обусловлено движением границы «x_1» влево по причине кристаллизации фазы за счет диффузии Al из области «III» к поверхности Ti, однако скорость кристаллизации значительно снижается из-за уменьшения интенсивности потока атомов Al из областей «II» и «III» после исчезновения свободного Al. Дальнейшая перекристаллизация определяется лишь миграцией атомов Al в объеме пересыщенных фаз продуктов реакции. На участке 6–7 изменение содержания $TiAl_3$ незначительно. Соответствующее увеличение доли фазы TiAl обусловлено лишь медленной скоростью перекристаллизации Ti. Последнее, по-видимому, связано с отсутствием промежуточной фазы Ti_3Al и низкой растворимостью титана в TiAl.

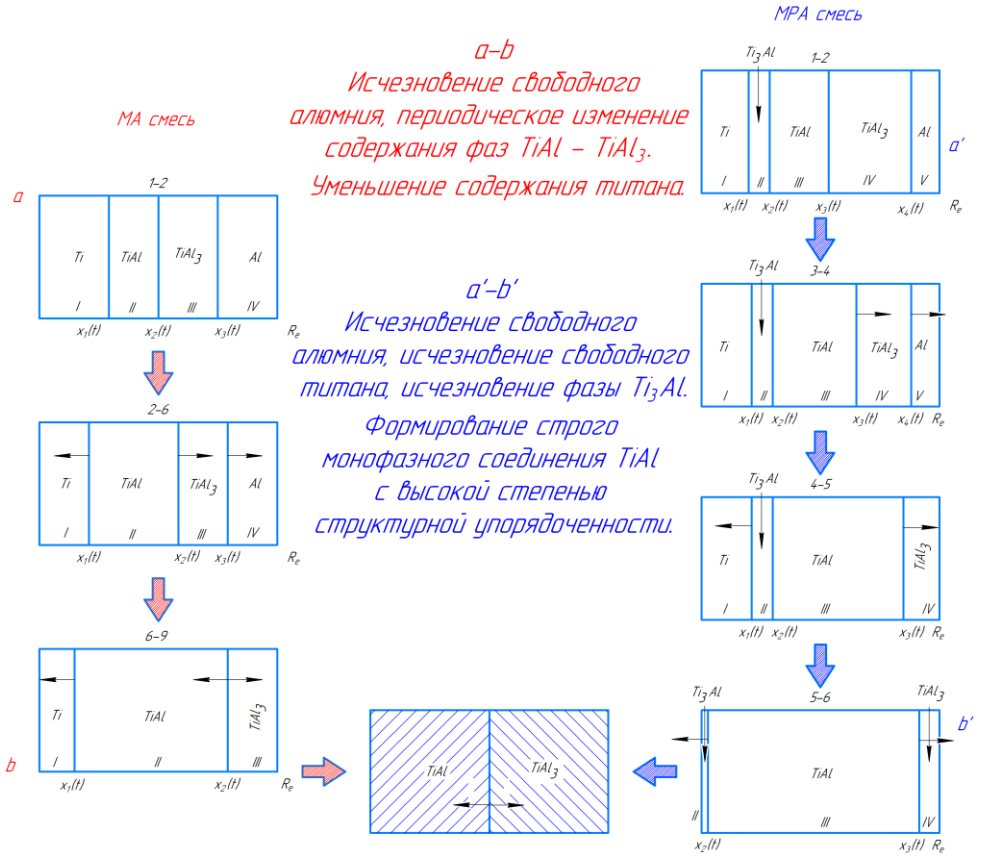


Рисунок 16 – Маршруты реакций для МАСВС и МРАСВС в составе Ti + Al

Для МРА смеси Ti + Al порядок формирования фаз иной (рисунок 16). На этапе предварительного разогрева 1–2 твердофазные реакции происходят более интенсивно, чем в случае МАСВС. На начальном участке TiAl формируется как за счет растворения Ti, так и за счет диффузии Al. Заметного изменения состава смеси не происходит вплоть до точки «2» (рисунок 15, б), где содержание $TiAl_3$ быстро уменьшается при соответствующем росте доли TiAl. Содержание фаз при МРАСВС превышает долю соединений для случая МАСВС, что объясняется формированием переходной зоны переменного состава в ходе облучения, которая облегчает взаимное проникновение реагентов и образование фаз в процессах

реакционной диффузии при медленном нагреве. Это может стимулировать формирование фазы Ti_3Al, которой не наблюдалось в случае МА смеси.

На этапе 3–4 теплового взрыва рост TiAl происходит за счет диффузии алюминия, при этом (как и в случае МА смеси) содержание фазы $TiAl_3$ практически не изменяется. После исчерпания свободного Al (участок 4–5) доля фазы $TiAl_3$ быстро уменьшается, что сопровождается увеличением содержания TiAl. В целом на участке 3–5 доля Ti незначительно снижается с 21 до 18 мас. %. Причиной этому может служить промежуточная фаза Ti_3Al, способная растворять Ti. В отличие от МАСВС, исчезновение свободного Al не приводит резкому снижению скорости температурного роста, и экзотермические реакции продолжаются.

На этапе 5–6 содержание Ti быстро уменьшается одновременно с распадом Ti_3Al. В процессе перекристаллизации и распада доля фазы TiAl растет при понижении количества $TiAl_3$. По окончании реакции доминирует структурно упорядоченное соединение TiAl.

Выдержка как при МРАСВС, так и при МАСВС приводит к образованию неупорядоченных фаз TiAl и $TiAl_3$, содержание которых периодически меняется.

Основное отличие фазообразования в МРА смеси Ti + Al от МА образца заключается в наличии соединения Ti_3Al, которое и определяет иное направление развития процессов СВС. Граница раздела фаз «x_1» Ti–Ti_3Al обуславливает процессы перекристаллизации α-Ti → Ti_3Al с ростом температуры, что одновременно сопровождается увеличением растворимости Al в фазе. Процесс перекристаллизации завершается почти одновременно с распадом Ti_3Al (точка «6», рисунок 15, б). Таким образом, в условной ячейке остаются лишь две фазы (с доминирующим содержанием TiAl), и в объеме образца формируется более однородный по составу продукт.

По результатам исследований стимулированного СВС был получен патент РФ № 2698081 на изобретение способа синтеза монофазного интерметаллидного сплава с высокой степенью однородности на основе титана.

В пятой главе изучали влияние МРА на структурно-фазовые характеристики порошковой смеси и особенности реализации СВС в тройной системе Ti–Al–C. Исследовали три смеси с разным массовым соотношением компонентов. Во всех случаях фазовый состав шихты Ti + Al + C после 7 мин. МА при 40 g не отличается от исходного (рисунок 17, а). После облучения интенсивности главных дифракционных пиков немонотонно снижаются или растут в зависимости от состава и компонента. Рост интенсивностей свидетельствуют о повышении кристалличности структуры элементов смеси при облучении. Уширенные отражения косвенно свидетельствуют о сохранении наноструктурного состояния кристаллитов и остаточных микродеформациях. После облучения межплоскостные расстояния компонентов несистематически колеблются в зависимости от состава смеси, однако во всех случаях увеличиваются по сравнению с необлученной смесью. В зависимости от конкретного состава решетки элементов могут: незначительно сжиматься, незначительно повышаться и существенно возрастать. Размер кристаллитов Ti и Al после облучения несколько увеличивается, а C – снижается. Уровень микронапряжений после облучения уменьшается для всех компонентов.

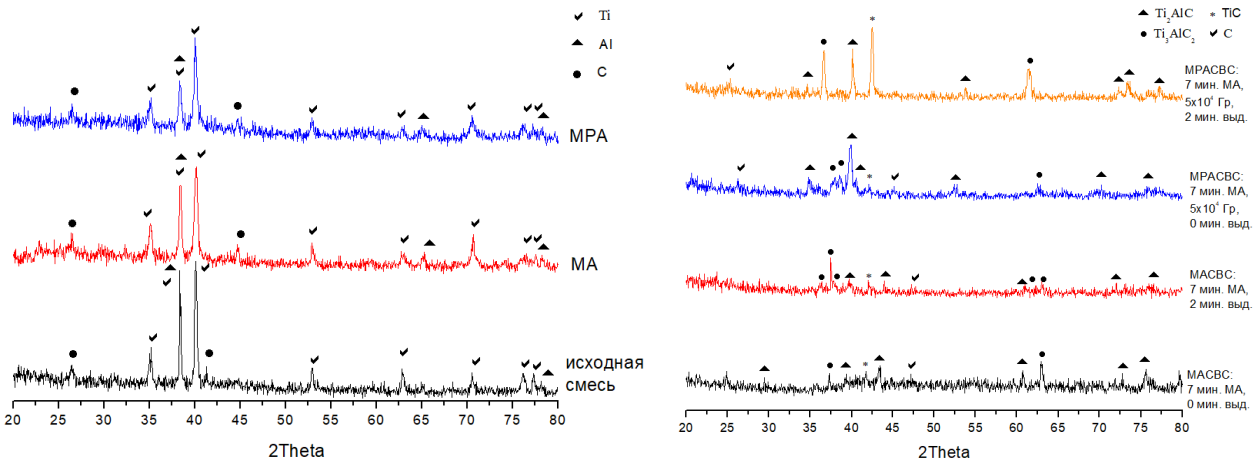


Рисунок 17 – Дифрактограммы: а) порошковых смесей Ti + Al + C при МА и МРА; б) продукт стимулированного СВС в смеси Ti + Al + C

На следующем этапе исследований проводили стимулированный СВС в системе Ti–Al–C. На внешний вид дифрактограмм продуктов реакции из МА и МРА смесей влияет соотношение реагентов, однако во всех случаях формируются Ti_2AlC, Ti_3AlC_2, TiC. Продукты синтеза находятся в неравновесном состоянии с рентгеноаморфным гало на малых углах. При МАСВС с выдержкой 2 мин. в продукте реакции преобладают Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 с незначительным количеством TiC. За счет выдержки система стабилизируется, диффузный фон снижается (рисунок 17, б). В продуктах МРАСВС интенсивность отражений МАХ-фаз увеличивается, пики сужаются, диффузный фон уменьшается.

Далее в работе провели in situ исследование динамики фазовых превращений при стимулированном синтезе в смеси Ti–Al–C с помощью метода динамической дифрактометрии на пучках СИ. На рисунке 18, а) приведены термограммы МАСВС и МРАСВС. Можно выделить четыре характерных участка: разогрев смеси (1–2); образование расплава Al–Ti (2–3); инициирование реакции и ТВ (3–4); выдержка системы (4–5). Скорость нагрева оставалась фиксированной во всех случаях (7,3 °К/с). Тепловой взрыв в МА смеси инициировался при 1250 °С, а в МРА смеси – при 1050 °С. Максимальная температура синтеза в обоих случаях составила 1800 °С. Длительность реализации ТВ в МА смеси порядка 1 с, а в МРА смеси – 3,5 с.

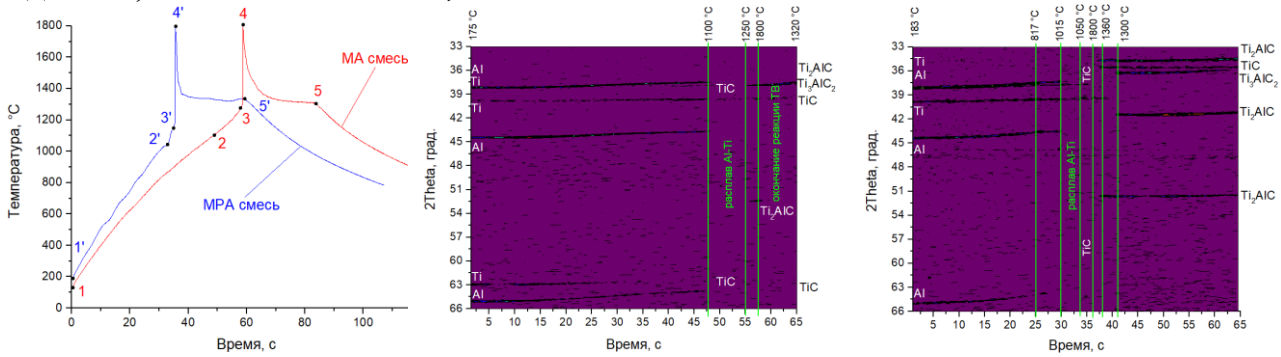


Рисунок 18 – In situ динамика фазообразования при стимулированном СВС в системе Ti–Al–C: а) термограммы синтеза; б) «дифракционное кино» в МА смеси; в) «дифракционное кино» в МРА смеси

На рисунке 18, б), в) представлены проекции дифрактограмм процесса синтеза с выделенными значимыми участками реакции, на которых в соответствии с термограммой происходят основные фазовые перестройки.

На рисунке 19 приведены характерные дифрактограммы, соответствующие определенному участку СВС. В момент начала съемки на дифрактограммах фиксируются уширенные пики исходных реагентов, свидетельствующие об изменении тонкой структуры после воздействия МА и МРА. При разогреве порошковой смеси из-за теплового воздействия межплоскостные расстояния реагентов увеличиваются, о чем свидетельствует смещение дифракционных отражений в сторону меньших углов, но изменение фазового состава не происходит.

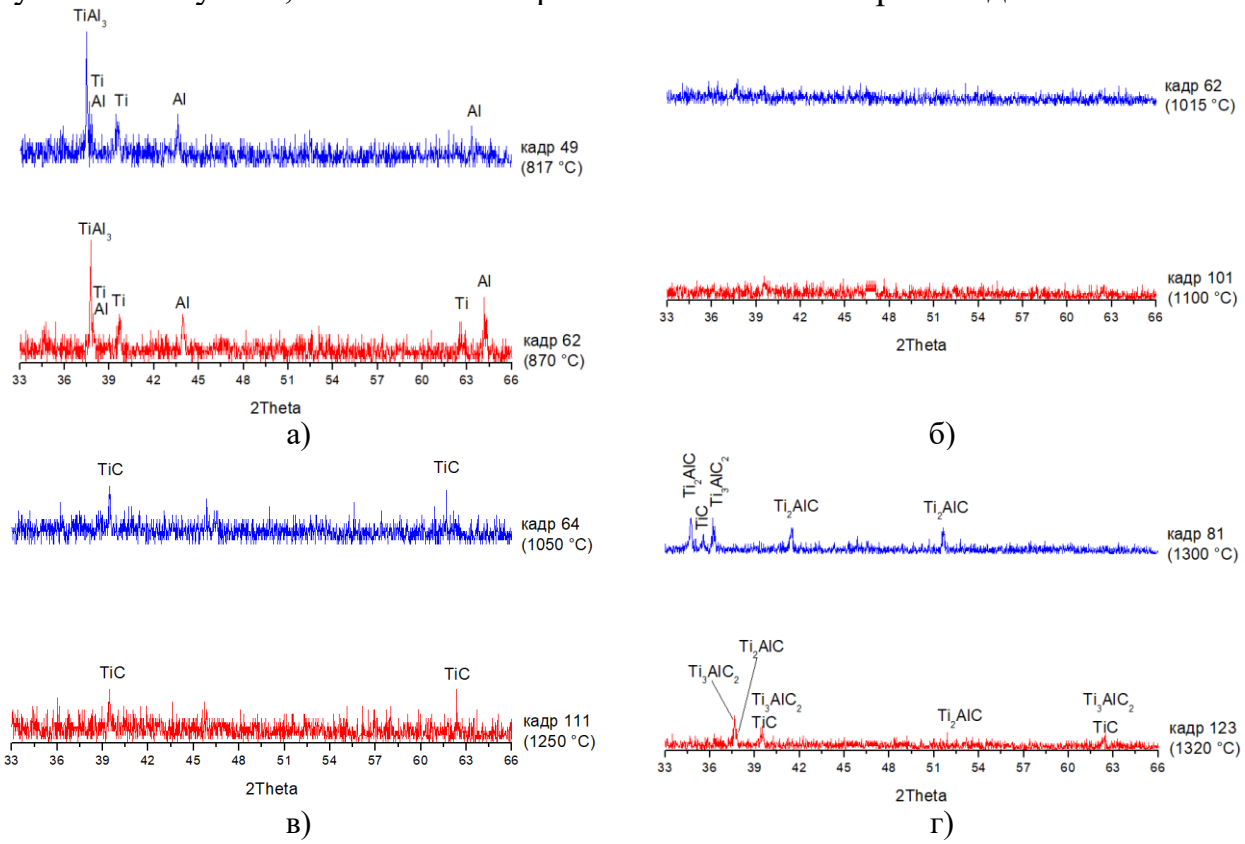


Рисунок 19 – Дифрактограммы стимулированного синтеза смеси Ti + Al + C: а) разогрев смеси; б) образование расплава Al–Ti; в) инициирование реакции; г) выдержка системы

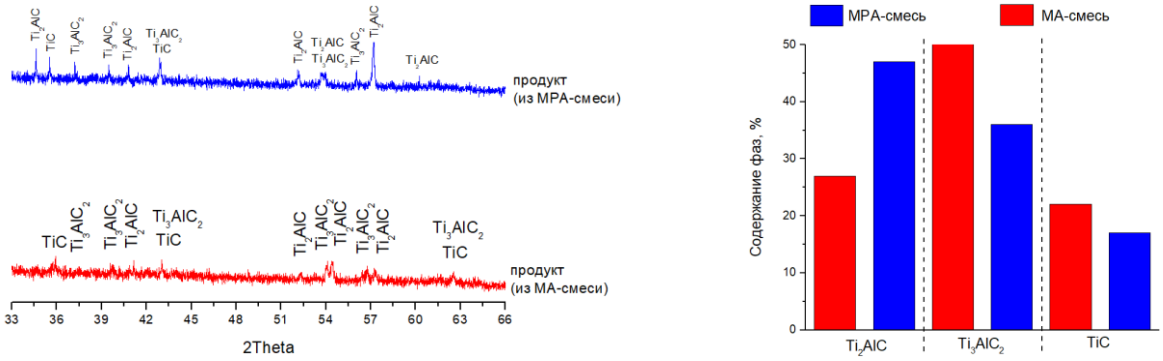
В МА смеси при достижении температуры порядка 870 °C (рисунок 19, а) титан вступает во взаимодействие с расплавленным алюминием с образованием интерметаллидного соединения $TiAl_3$, которое фиксируется в пике в районе 38°. Такой фазовый состав остается без изменений до 1100 °C, при этом наблюдается дальнейшее уменьшение интенсивностей отражений Al и небольшой рост пика, содержащего алюминид титана. В МРА смеси подобное образование $TiAl_3$ зафиксировано при достижении температуры порядка 817 °C.

Инициированию реакции предшествует образование расплава Al–Ti (рисунок 19, б). В МА смеси Ti + Al + C это происходит при достижении системой 1100 °C, а в МРА смеси – при 1015 °C, о чем свидетельствует отсутствие отражений на дифрактограммах. В МА смеси такая дифракционная картина регистрируется последующие 8 с, а в МРА смеси – 2 с.

Момент выхода на ТВ начинается с характерного излома на термограмме, соответствующего 1250 °С (МА смесь) и 1050 °С (МРА смесь). Углерод взаимодействует с расплавом Ti–Al с последующим выделением зерен TiC, что обеспечивает основное тепловыделение и инициирует ТВ (рисунок 19, в). В МА смеси на момент достижения системой максимальной температуры (1800 °С) на дифрактограмме появляются пики, соответствующие МАХ-фазе Ti_2AlC, и фиксируется TiC. В МРА смеси на момент достижения системой наибольшей температуры (1800 °С) наблюдается только TiC.

После завершения реакции горения производилась выдержка системы для исследования вторичных процессов фазообразования. В МРА смеси при 1360 °С из расплава кристаллизуется Ti_2AlC. Далее при 1300 °С содержание Ti_2AlC увеличивается, возникает отражение Ti_3AlC_2, сохраняется TiC (рисунок 19, г). Перераспределение интенсивностей пиков Ti_2AlC может быть обусловлено повышением количества слоев в отдельном кристаллите МАХ-фазы. Аналогичная картина фазообразования наблюдается и в МА смеси: при температуре 1420 °С отражение, содержащее Ti_2AlC, расщепляется и уширяется. В данном максимуме идентифицируются Ti_2AlC и Ti_3AlC_2. МАХ-фаза Ti_3AlC_2 фиксируется и во второстепенном пике около 62°. Также регистрируются отражения TiC с малой интенсивностью. При дальнейшем понижении температуры количество отражений Ti_3AlC_2 возрастает. Такой фазовый состав сохраняется до конца съемки (рисунок 19, г).

На рисунке 20 представлен синтезированный охлажденный продукт. В обоих случаях при последующем снижении температуры до комнатной в продукте увеличилось содержание МАХ-фаз Ti_2AlC, Ti_3AlC_2, также присутствует TiC. По количественной оценке содержания соединений в синтезированном продукте из МА смеси преобладает Ti_3AlC_2 (51 мас. %), доля Ti_2AlC составляет 27 мас. % и TiC около 22 мас. %, а в продукте синтеза из МРА смеси доминирует Ti_2AlC – 47 %, содержание Ti_3AlC_2 составляет 36 %, TiC порядка 17 %.



а) б)

Рисунок 20 – Продукт стимулированного СВС в составе Ti + Al + C:
а) дифрактограмма; б) относительное содержание фаз

Механизм фазообразования в составе Ti + Al + C феноменологически можно описать следующим образом (рисунок 21). На этапе разогрева порошковой смеси под воздействием высоких температур происходят тепловые колебания атомов в кристаллических ячейках исходных компонентов, что приводит к их смещению из узлов идеальной решетки и изменению межплоскостных расстояний. С

ростом температуры часть атомов Ti диффундирует в расплавленный Al, в результате чего начинают формироваться зародыши интерметаллидной фазы $TiAl_3$ (как промежуточного соединения), возможно в виде диффузионного слоя на поверхности титана (рисунок 21, а). После полного плавления Al образуется расплав Ti–Al. Через расплав (который можно считать ускорителем диффузии) происходит взаимодействие Ti и C с выделением зерен TiC, что обеспечивает основное тепловыделение и инициирует ТВ (рисунок 21, б).

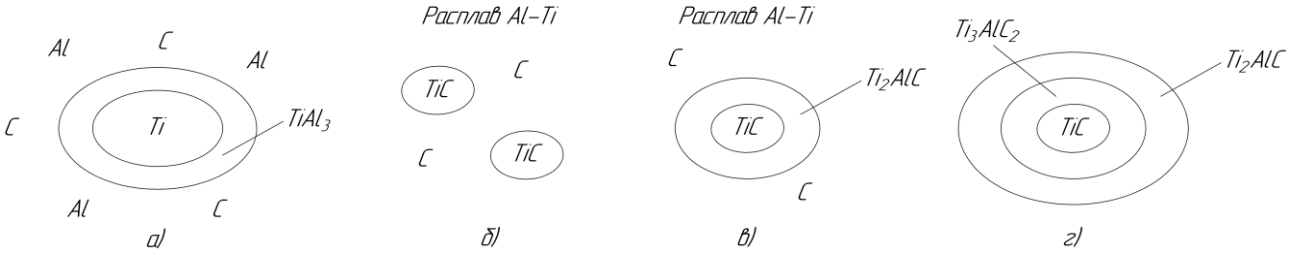


Рисунок 21 – Механизм фазообразования при стимулированном СВС в составе Ti + Al + C

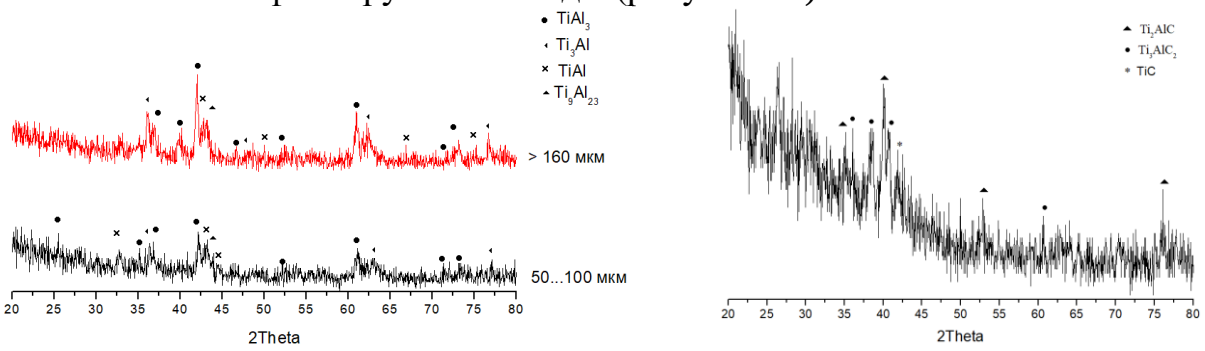
Во время ТВ количество TiC увеличивается, происходит резкий скачок скорости реакции. Система достигает максимальной температуры 1800 °C, часть зерен TiC растворяются в расплаве Ti–Al. Расплав насыщается C с формированием Ti_2AlC (рисунок 21, в). Образовавшейся на начальном этапе фазы $TiAl_3$ в продукте реакции не наблюдается, так как температура ее плавления около 1340 °C. На этапе выдержки системы расплав Ti–Al продолжает насыщаться углеродом с дальнейшей кристаллизацией тройных соединений. В результате количество Ti_2AlC увеличивается. Далее происходит частичный распад Ti_2AlC с началом образования Ti_3AlC_2. В состав конечного продукта входят Ti_2AlC, Ti_3AlC_2 и TiC.

Основное отличие фазообразования в МРА смеси заключается в повышенной скорости взаимодействия компонентов, из-за этого основные этапы СВС начинаются при более низких температурах и меньших временах процесса. Кроме того, за счет облучения формируется продукт с большим на 20 % содержанием целевой фазы Ti_2AlC и меньшим на 5 % вредной фазы TiC.

В шестой главе отражена оценка возможности практического применения синтезированных порошков систем Ti–Al и Ti–Al–C для формирования покрытий, поскольку именно от свойств поверхностных слоев зависят области применения тех или иных изделий. Интерес вызывают неравновесные способы получения покрытий, технологические особенности которых состоят в высоких скоростях нагрева и охлаждения, импульсном характере воздействия, значительном градиенте давления и т.п. В этой связи в работе рассматривались вопросы нанесения покрытия на основе полученных СВС-материалов методом детонационно-газового напыления. Для этого использовали установку на базе «Катунь-М», которая была модернизирована за счет разработанной защитной камеры, позволяющей проводить напыление в контролируемой атмосфере (патент РФ № 214008).

Полученные детонационно-газовые покрытия из порошка системы Ti–Al имеют полифазный состав ($TiAl_3$, Ti_3Al, TiAl, Ti_9Al_{23}). Низкая интенсивность отражений и высокий уровень диффузного фона качественно свидетельствуют о неравновесном разупорядоченном состоянии зафиксированных фаз, а уширенные пики – о наноструктурных размерах зерен и их микронапряженном состоянии. При напылении СВС-материала системы Ti–Al–C основные MAX-

фазы идентифицируются и в покрытии. Следует отметить, что в покрытиях обоих классов не фиксируются оксиды (рисунок 22).



а) б)

Рисунок 22 – Дифрактограммы покрытий: а) система Ti–Al; б) система Ti–Al–C

Микроструктура, исследованная на поперечном шлифе, является типичной для детонационно-газовых покрытий. Адгезионная прочность покрытий из СВС-порошка системы Ti–Al составила 57,49 ± 1,94 МПа, пористость – 1,5 %, шероховатость – Ra 4,08…14,7 мкм. Средняя микротвердость покрытия составляет порядка 575 ± 50 HV. Полученные значения согласуются с результатами работ других авторов. Покрытие из СВС-порошка системы Ti–Al–C имеет адгезионную прочность 52,15 ± 2,7 МПа, пористость – 2,1 %, микротвердость ~ 720 HV, шероховатость – Ra 3,56…11,28 мкм. Стоит отметить, что даже кратковременное пребывание частиц порошка при высоких температурах в атмосфере продуктов детонации не позволяет в полной мере сохранить фазовый состав напыляемых интерметаллидов в покрытии. Однако из анализа литературных источников можно сделать вывод, что данная ситуация в целом характерна для напыления всех алюминидов титана (Ti_3Al, $TiAl_3$ и TiAl), поэтому решению проблемы сохранения фазового состава должна быть посвящена отдельная работа.

Технологические рекомендации по получению порошков методом стимулированного СВС используются в деятельности Рубцовского филиала ОАО «Научно-производственная корпорация «Уралвагонзавод».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В соответствии с целью и задачами диссертации проведена целостная серия экспериментальных работ, анализ результатов которых позволил разработать научно-технологические основы СВС в порошковых системах Ti–Al и Ti–Al–C в условиях стимулирования реакции МА, МРА и индукционным нагревом реагентов. Исследование комплексного влияния стимулирующих факторов позволило выбрать наиболее рациональное сочетание режимов реализации активированного СВС, обеспечивающее управляемость процессом синтеза, что в свою очередь привело к получению продуктов нужного структурно-фазового состава.

2. Параметры ячеек компонентов, их объем, межплоскостные расстояния, уровень микронапряжений, а также изменение морфологии в процессе МА порошковой смеси Ti + Al определяются длительностью и энергонапряженностью механообработки. Размер кристаллитов уменьшается с ростом энергонапряженности: для Al с ~ 80 нм (20 g) до ~ 65 нм (60 g); для Ti с ~ 55 нм (20 g) до ~ 48 нм (60 g). В интервале МА от 1 до 13 мин. при 20 g интерметаллидных соединений

не зафиксировано, тогда как при 40 g после 10 мин. начинает формироваться фаза Ti_3Al, а при 60 g аналогичный результат наблюдается уже с 7 мин. механоактивации. После механообработки между элементами внутри механокомпозита обнаружена переходная зона относительной шириной ~ 0,44 мкм.

3. Структурные состояния компонентов механоактивированной смеси Ti + Al трансформируются на микроуровне за счет облучения с мощностью дозы 0,1 и 1 Гр/с при разных дозах. В ходе облучения изменяются объемы ячеек элементов, размер зерен и микродеформации, повышается кристалличность смеси, а дефекты частично отжигаются при сохранении наноразмерного масштаба кристаллитов. Облучение с мощностью дозы 1 Гр/с оказывает большее влияние на структурные параметры компонентов. С увеличением дозы до 50 кГр переходная зона между элементами Ti и Al внутри механокомпозита возрастает до ~ 1,2 мкм.

4. При стимулированном СВС в смеси Ti + Al монофазный TiAl формируется, лишь начиная с определенных доз и мощности дозы облучения, длительности МА и выдержки. Облучение с мощностью дозы 0,1 Гр/с не приводит к синтезу единственной стабильной фазы TiAl. Чтобы этого добиться, необходимо использовать следующие режимы стимулирования: длительность МА 7 мин., энергонапряженность 40 g, мощность дозы облучения 1 Гр/с, накопленная доза 50 кГр, темп нагрева 7,3 °К/с, выдержка 7 мин. МРА приводит к однородному распределению компонентов в охлажденном СВС-продукте. Увеличение выдержки при МРАСВС стабилизирует продукт реакции без распада фазы TiAl.

5. Динамическая дифрактометрия на пучках СИ в режиме in situ при реализации МАСВС в смеси Ti + Al показала, что тепловые режимы синтеза существенным образом зависят от скорости нагрева. Увеличение темпа нагрева с 4,4 до 11,8 °К/с приводит к снижению скорости горения и росту температуры воспламенения с 510 до 640 °С. При высоких скоростях нагрева тепловой взрыв инициируется в жидкой фазе. В процессе реакции параллельно синтезируются все основные соединения, а содержание фаз в охлажденном продукте зависит от темпа нагрева. Скорость нагрева 7,3 °К/с наиболее благоприятна для формирования TiAl стехиометрического состава, а темп 11,8 °К/с – для образования $TiAl_3$. При 4,4 °К/с синтез реализуется в режиме псевдоизотермического нагрева, когда температура реагирующей системы практически совпадает с температурой окружающей среды. Синтезированные фазы не наблюдаются до момента теплового взрыва, что соответствует классическому режиму воспламенения по теории Семенова. При 11,8 °К/с температура реагирующей системы запаздывает относительно температуры окружающей среды. Это приводит к увеличению степени превращения в период нагрева, и воспламенение реализуется при значительном выгорании исходных реагентов. Таким образом, с ростом скорости нагрева псевдоизотермический режим синтеза сменяется квазистационарным.

6. Детальное in situ изучение динамики фазообразования при реализации стимулированного СВС в смеси Ti + Al со скоростью нагрева 7,3 °К/с показало, что МРА изменяет термические параметры синтеза: длительность теплового взрыва для МА смеси составляет 6 с, а для МРА смеси – 7,5 с; максимальная температура снижается с 1287 °С (МА смесь) до 1173 °С (МРА смесь). В обоих случаях СВС проходит в твердой фазе, при этом уже на этапе нагрева образуются

устойчивые TiAl, $TiAl_3$, $TiAl_2$ и метастабильные Ti_3Al_5, Ti_5Al_{11}, Ti_9Al_{23}. Однако при МАСВС содержание исходных Ti и Al больше, чем в случае МРА смеси.

7. У МА смеси на участке теплового взрыва основными являются TiAl, $TiAl_3$ и остаточный Ti, которые сохраняются и при достижении максимальной температуры. ПШПВ пика TiAl изменяется с 0,217° до 0,169°. Для МРА смеси на участке теплового взрыва основными являются TiAl, $TiAl_3$ и Ti_3Al. Затем с повышением температуры растет содержание TiAl и стабилизируется его структура: ПШПВ отражения TiAl изменяется с 0,15° до 0,024°, при этом значение интенсивности вдвое больше, чем в случае МА смеси. При максимальной температуре помимо TiAl дополнительной фазой с малым содержанием является $TiAl_3$.

8. На этапе вторичного структурообразования в МА и МРА смесях механизмы и скорости фазовых трансформаций различны: у МРА смеси через 18 с остаются TiAl и $TiAl_3$, находящиеся в неравновесном состоянии. У МА смеси аналогичный фазовый состав идентифицируется через 81 с выдержки.

9. По результатам анализа дифракционного кино феноменологически описаны процессы трансформации фаз при стимулированном СВС. Установлено, что фазообразование в составе Ti + Al зависит от вида подготовки смеси до начала синтеза. На стадии ТВ в обоих случаях фазовые переходы происходят с образованием соединений, находящихся в равновесных и неравновесных состояниях, на что указывает изменение межплоскостных расстояний, интенсивности и ПШПВ пиков фаз в зависимости от температуры и времени. В МА смеси на этапе нагрева формируются $TiAl_3$ (25 мас. %), TiAl (20 %), при этом остается значительное количество исходных Al (26 %) и Ti (28 %). Для МРА смеси начальное распределение компонентов иное: 32…40 % $TiAl_3$, 14…25 % TiAl, 5 % Ti_3Al, 21 % Al, 25 % Ti. Повышенное содержание фаз при МРАСВС объясняется формированием при облучении переходной зоны, облегчающей проникновение реагентов и стимулирующей образование Ti_3Al, которой не наблюдалось в МА образце. В МРА смеси граница раздела Ti–Ti_3Al обуславливает процессы перекристаллизации α-Ti → Ti_3Al с ростом температуры, что одновременно сопровождается увеличением растворимости Al в фазе. Перекристаллизация завершается почти одновременно с распадом Ti_3Al, и при достижении максимальных температур формируется однородный продукт (92 % TiAl, 8 % $TiAl_3$). Для МА смеси фазы распределись: 72 % TiAl, 26 % $TiAl_3$ и 2 %Ti.

10. После МРА системы Ti–Al–C изменяются объемы ячеек компонентов, средний размер кристаллитов и микродеформации. МАСВС и МРАСВС приводит к формированию целевых фаз, при этом реализация МРАСВС способствует получению продуктов с более стабилизированным структурным состоянием: диффузный фон снижается, интенсивность основных дифракционных отражений возрастает. Выдержка во время СВС приводит к увеличению количества отражений фаз, но система переходит в неравновесное состояние.

11. По результатам in situ исследований стимулированного СВС в системе Ti–Al–C методом динамической дифрактометрии на пучках СИ установлено, что в МА смеси тепловой взрыв инициируется при 1250 °C, тогда как в МРА смеси – при 1050 °C. Максимальная температура синтеза в обоих случаях 1800 °C. СВС происходит в несколько стадий. На первом этапе формируется фаза $TiAl_3$. Затем

образуется расплав Ti–Al с выделением зерен TiC, что обеспечивает основное тепловыделение и инициирует ТВ. Далее расплав Ti–Al, за счет растворения в нем зерен TiC, насыщается углеродом с последующей кристаллизацией Ti_2AlC. На этапе выдержки формируется Ti_3AlC_2. Основное отличие фазообразования в МРА смеси заключается в более высокой скорости взаимодействия компонентов, из-за этого основные этапы синтеза начинаются при более низких температурах и меньших временах процесса. Кроме того, за счет МРА при одинаковой выдержке формируется продукт с большим на 20 % содержанием целевого соединения Ti_2AlC и меньшим на 5 % «вредной» фазы TiC.

12. Для детонационно-газового напыления покрытий использована установка «Катунь-М», оснащенная разработанной камерой, которая предотвращает образование оксидов в покрытии. Покрытия систем Ti–Al и Ti–Al–C имеют шероховатость на уровне Ra 3,56…14,7 мкм, микротвердость покрытий системы Ti–Al составляет ~ 575 HV, системы Ti–Al–C – на уровне 720 HV. Адгезионная прочность покрытий 52…57 МПа, пористость ~ 1,5…2,1 %.

13. Получен патент РФ № 2698081 на изобретение способа синтеза монофазного интерметаллидного сплава с высокой степенью однородности на основе титана. Разработана установка для детонационно-газового напыления высокоокисляемых порошковых материалов в защитной атмосфере (патент РФ на полезную модель № 214008). Рекомендации по технологии создания новых материалов на основе структурно-измененных порошковых смесей методами стимулированного СВС используются в деятельности Рубцовского филиала ОАО «Научно-производственная корпорация «Уралвагонзавод».

Таким образом, для получения монофазных соединений на основе алюминида титана в порошковом виде в диссертации был предложен и осуществлен экспериментально оригинальный подход к стимулированию СВС, заключающийся в комбинированной подготовке реакционной шихты механической и радиационной активацией. Реализованный способ целенаправленного воздействия на порошковую смесь может сформировать новое направление – механо-радиационную активацию, позволяющую создавать уникальное структурно-фазовое состояние обрабатываемых композиций, что открывает большие возможности для синтеза инновационных конструкционных и функциональных материалов.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с изучением влияния различных видов излучения на матричные структуры (порошковые смеси после МА), рассмотрением особенностей стимулированного СВС в технологически значимых системах, исследованием специфики процессов фазообразования при других видах синтеза в подготовленных прекурсорах (например, путем ударно-волнового нагрева), использованием разных способов создания покрытий (например, лазерной и электронно-лучевой наплавкой), поиском возможностей улучшения свойств покрытий, использованием разработанных лигатур для 3D-печати металлами или в традиционных способах получения сплавов для формирования изделий с уникальными свойствами, разработкой моделей процессов фазообразования при комплексном стимулировании СВС.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных изданиях, индексируемых в Web of Science / Scopus

1. Dynamic Diffractometry of Phase Transformations during High-Temperature Synthesis in Mechanically Activated Powder Systems in the Thermal Explosion Mode / A. A. Popova, **A. V. Sobachkin**, I. V. Nazarov, V. I. Yakovlev, M. V. Loginova, A. A. Sitnikov, M. R. Sharafutdinov, N. Z. Lyakhov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2013. – Vol. 77. – P. 120–122.

2. The Evolution of Structural and Phase States of Titanium Aluminides after γ Irradiation in Small Doses / M. V. Loginova, V. I. Yakovlev, A. A. Sitnikov, **A. V. Sobachkin**, S. G. Ivanov, A. Z. Negodyaev, A. V. Gradoboev // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – Vol. 118. – P. 170–175.

3. Stimulation of processes of self-propagating high temperature synthesis in system Ti + Al at low temperatures by influence of γ-quanta / **A. V. Sobachkin**, M. V. Loginova, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev, V. Yu. Filimonov, A. V. Gradoboev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 327. – Article 032051 (8 p.).

4. Formation of structural states in mechanically activated powder mixtures Ti + Al exposed to gamma irradiation / M. V. Loginova, V. I. Yakovlev, V. Yu. Filimonov, A. A. Sitnikov, **A. V. Sobachkin**, S. G. Ivanov, A. V. Gradoboev // Letters on Materials. – 2018. – Vol. 8, № 2. – P. 129–134.

5. X-Ray Diffraction Analysis of the Influence of the Absorbed γ-Irradiation Dose on Ti_3Al Structural Characteristics / M. V. Loginova, V. I. Yakovlev, A. A. Sitnikov, V. Yu. Filimonov, **A. V. Sobachkin**, A. V. Gradoboev // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2018. – Vol. 12. – P. 480–484.

6. Adjustment of induction high-temperature synthesis to in situ synchrotron study of SHS-mixtures on the example of Ti-Al system / **A. V. Sobachkin**, A. Yu. Myasnikov, A. A. Sitnikov, M. R. Sharafutdinov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 483. – Article number 012061 (8 p.).

7. In situ synchrotron research of phase formation in mechanically activated 3Ti + Al powder composition during high-temperature synthesis under the condition of heating with high-frequency electromagnetic fields / M. Loginova, **A. Sobachkin**, A. Sitnikov, V. Yakovlev, V. Filimonov, A. Myasnikov, M. Sharafutdinov, B. Tolochko // Journal of Synchrotron Radiation. – 2019. – Vol. 26. – P. 422–429.

8. Synchrotron in situ studies of mechanical activation treatment and γ-radiation impact on structural-phase transitions and high-temperature synthesis parameters during the formation of γ-(TiAl) compound / M. Loginova, **A. Sobachkin**, A. Sitnikov, V. Yakovlev, V. Filimonov, A. Myasnikov, M. Sharafutdinov, B. Tolochko, A. Gradoboev // Journal of Synchrotron Radiation. – 2019. – Vol. 26. – P. 1671–1678.

9. Structure Formation during High-Temperature Synthesis in an Activated Ti + Al Powder Mixture / V. Yu. Filimonov, M. V. Loginova, **A. V. Sobachkin**, S. G. Ivanov, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev, A. Z. Negodyaev, A. Yu. Myasnikov // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55. – P. 1097–1103.

10. Dynamics of structure formation processes in mechanically activated powder mixture Ti+Al under conditions of continuous heating. High temperature stage / V. Yu.

Filimonov, M. V. Loginova, S. G. Ivanov, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev, **A. V. Sobachkin**, A. Z. Negodyaev, A. Yu. Myasnikov, B. P. Tolochko, M. R. Sharafutdinov // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 243. – Article 122611 (9 p.).

11. Peculiarities of Phase Formation Processes in Activated Ti + Al Powder Mixture during Transition from Combustion Synthesis to High-temperature Annealing / V. Yu. Filimonov, M. V. Loginova, S. G. Ivanov, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev, **A. V. Sobachkin**, A. Z. Negodyaev, A. Yu. Myasnikov // Combustion Science and Technology. – 2020. – Vol. 192, Iss. 3. – P. 457–470.

12. Effect of mechanical activation and gamma-irradiation on structural-phase state of Ti-Al-C powder reagents / **A. V. Sobachkin**, A. A. Sitnikov, A. Y. Myasnikov // Defect and Diffusion Forum. – 2021. – Vol. 410. – P 674–679.

13. Features of high-temperature synthesis in clad mechanocomposites of Ti-Al system / **A. V. Sobachkin**, M. V. Loginova, V. Yu. Filimonov // Defect and Diffusion Forum. – 2021. – Vol. 410. – P. 348–352.

14. High-temperature synthesis in Ti + Al powder mixture exposed to gamma irradiation. The features of intermetallic phases formation / V. Yu. Filimonov, M. V. Loginova, S. G. Ivanov, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev, **A. V. Sobachkin**, A. Z. Negodyaev, A. Yu. Myasnikov, B. P. Tolochko, M. R. Sharafutdinov, A. V. Gradoboev // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – Vol. 276. – Article 125314 (10 p.).

15. In situ phase formation during high-temperature synthesis in clad mechanocomposites based on the Ti-Al system / M. Loginova, **A. Sobachkin**, A. Sitnikov, V. Yakovlev, A. Myasnikov, T. Golovina, M. Sharafutdinov, B. Tolochko // Journal of Synchrotron Radiation. – 2022. – Vol. 29. – P. 698–710.

16. Critical conditions of forced ignition in Ni-Al, Ti-Al powder systems under solid-phase synthesis / V. Yu. Filimonov, V. G. Prokof'ev, **A. V. Sobachkin** // Combustion and Flame. – 2023. – Vol. 248. – Article 112575 (9 p.).

17. Using Synchrotron Radiation to Investigate Conditions of α_2-Phase Formation in Mechanocomposites of a Ti–Al System / **A. V. Sobachkin**, M. V. Loginova, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev, V. Y. Filimonov, A. Z. Negodyaev, A. Y. Myasnikov, M. R. Sharafutdinov, A. A. Popova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2023. – Vol. 87. – P. 626–630.

18. In situ synchrotron X-ray diffraction study of synthesis reactions in mechanically activated Ti + Al powder mixture under linear heating conditions / V. Yu. Filimonov, M. V. Loginova, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev, **A. V. Sobachkin**, A. Z. Negodyaev, A. Yu. Myasnikov, M. R. Sharafutdinov // Solid State Ionics. – 2024. – Vol. 412. – Article 116599 (11 p.).

19. Phase State of Reaction Products of a Mechanically Activated Ti + Al Mixture Synthesized during Gas Mixture Detonation / M. V. Loginova, **A. V. Sobachkin**, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev, A. Yu. Myasnikov, V. Yu. Filimonov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2024. – Vol. 60. – P. 641–650.

20. Thermal Modes of Synthesis in Mechanoactivated Powder Mixture Ti + Al / **A. V. Sobachkin**, V. Yu. Filimonov, M. V. Loginova, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev, A. Z. Negodyaev, A. Yu. Myasnikov, A. A. Roznyj // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18, Suppl. 1. – P. S146–S153.

Статьи в научных изданиях, входящих в перечень ВАК

21. Влияние γ-облучения в малых дозах на структурное состояние механоактивированной смеси порошка состава Ti + Al / М. В. Логинова, В. И. Яковлев, А. А. Ситников, С. Г. Иванов, **А. В. Собачкин**, А. З. Негодяев, А. В. Градобоев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2015. – № 4. – С. 93–101.

22. Влияние гамма-излучения на структурное состояние порошковой механоактивированной смеси (Ti + Al) / М. В. Логинова, В. И. Яковлев, А. А. Ситников, С. Г. Иванов, **А. В. Собачкин**, А. В. Градобоев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Т. 12, № 4. – С. 472–476.

23. Морфология и структурные характеристики порошковых механокомпозитов Ti + Al после облучения / М. В. Логинова, В. И. Яковлев, В. Ю. Филимонов, А. А. Ситников, **А. В. Собачкин**, С. Г. Иванов, А. В. Градобоев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т. 14, № 4. – С. 464–469.

24. Структурное состояние активированной порошковой смеси Ti + Al при изменении времени механоактивации и доз гамма-облучения / М. В. Логинова, **А. В. Собачкин**, А. А. Ситников, В. И. Яковлев, В. Ю. Филимонов, С. Г. Иванов, А. Ю. Мясников, А. З. Негодяев, А. В. Градобоев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2018. – Т. 15, № 1. – С. 68–73.

25. Воздействие механической активации на структруно-фазовое состояние порошковой смеси системы Ti-Al / А. Ю. Мясников, **А. В. Собачкин**, А. А. Ситников, В. И. Яковлев, М. В. Логинова // Ползуновский вестник. – 2018. – № 4. – С. 180–183.

26. Структурное состояние порошковой смеси Ti–Al при различных режимах механоактивационной обработки / М. В. Логинова, **А. В. Собачкин**, С. Г. Иванов, В. И. Яковлев, А. А. Ситников, В. Ю. Филимонов, А. Ю. Мясников, А. З. Негодяев // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2019. – № 2. – С. 4–14.

27. Высокотемпературный синтез механоактивированной смеси Ti + Al, облученной гамма-квантами с малой мощностью дозы // А. А. Ситников, М. В. Логинова, **А. В. Собачкин**, В. И. Яковлев, В. Ю. Филимонов, А. Ю. Мясников, М. Р. Сыровежкин // Ползуновский вестник. – 2020. – № 4. – С. 127–130.

28. Выбор оптимального состава механоактивированной шихты Ti + Al для исследования динамики структурно-фазовых процессов при высокотемпературном синтезе / М. В. Логинова, **А. В. Собачкин**, А. А. Ситников, В. Ю. Филимонов, В. И. Яковлев, А. Ю. Мясников, М. В. Погорельцев // Ползуновский вестник. – 2020. – № 4. – С. 136–139.

29. Влияние гамма-облучения механокомпозитов Ti + Al на фазовый состав материалов при экстремальном термическом воздействии в проточном реакторе / М. В. Логинова, **А. В. Собачкин**, А. А. Ситников, В. И. Яковлев, В. Ю. Филимонов, А. Ю. Мясников, А. В. Градобоев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2022. – Т. 19, № 3. – С. 304–314.

30. Эволюция структуры порошковой смеси состава Ti + Al в процессе механической активации / В. Ю. Филимонов, М. В. Логинова, **А. В. Собачкин**, А.А.

Ситников, В. И. Яковлев, А. Ю. Мясников, А. А. Розный // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2023. –Т. 20, № 3. – С. 338–343.

31. Применение метода динамической дифрактометрии с использованием синхротронного излучения для исследования процессов фазообразования при синтезе механоактивированной смеси Ti-Al-C / **А. В. Собачкин**, М. В. Логинова, А. А. Ситников, В. И. Яковлев, В. Ю. Филимонов, А. Ю. Мясников, М. Р. Шарафутдинов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2025. – № 5. – в печати.

Патенты

32. Способ получения монофазного интерметаллидного сплава с высокой степенью однородности на основе титана (патент на изобретение) / А. А. Ситников, М. В. Логинова, В. И. Яковлев, В. Ю. Филимонов, А. В. Градобоев, **А. В. Собачкин** // Пат. 2698081 Рос. Федерация : МПК C22C 14/00 (2006.01), B22F 3/24 (2006.01) ; патентообладатель Алтайский государственный технический университет им И. И. Ползунова. – № 2019108654 ; заявл. 26.03.2019 ; опубл. 21.08.2019, Бюл. № 24.

33. Установка для детонационно-газового напыления высокоокисляемых порошковых материалов в защитной атмосфере (патент на полезную модель) / А. А. Ситников, В. И. Яковлев, **А. В. Собачкин**, А. З. Негодяев, И. С. Потапов // Пат. 214008 Рос. Федерация : МПК C23C 14/56 (2006.01), B05B 7/20 (2006.01), C23C 4/126 (2016.01), C23C 24/08 (2006.01) ; патентообладатель Алтайский государственный технический университет им И. И. Ползунова. – № 2022104793 ; заявл. 21.02.2022 ; опубл. 07.10.2022, Бюл. № 28.

34. Шаровая мельница-механоактиватор с тремя плоскостями вращения (патент на изобретение) / А. А. Ситников, **А. В. Собачкин**, Н. Г. Вергун, А. Ю. Мясников // Пат. 2793969 Рос. Федерация : МПК B02C 17/18 (2006.01), СПК B02C 17/18 (2023.02) ; патентообладатель Алтайский государственный технический университет им И. И. Ползунова. – № 2023100171 : заявл. 09.01.2023 : опубл. 11.04.2023, Бюл. № 11.

Монографии

35. Высокотемпературный синтез алюминидов титана в активированных порошковых смесях / А. А. Ситников, В. Ю. Филимонов, А. В. Градобоев, М. В. Логинова, В. И. Яковлев, **А. В. Собачкин**, М. Р. Шарафутдинов, А. Ю. Мясников. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2022. – 160 с. – ISBN 978-5-7568-1433-0.

Публикации в прочих изданиях

36. Структурные превращения в механоактивированной порошковой смеси Ti + Al под действием γ-облучения / М. В. Логинова, В. И. Яковлев, А. А. Ситников, В. Ю. Филимонов, **А. В. Собачкин**, А. З. Негодяев, А. В. Градобоев // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2016. – № 3. – С. 398–403.

37. Features of high-temperature synthesis in mechanoactivated gammairradiated mixtures of triple systems Ti-Al-C and Ti-Al-Nb / **A. V. Sobachkin**, A. Yu. Myasnikov, A. A. Sitnikov, M. V. Loginova, V. I. Yakovlev, A. V. Gradoboev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1100. – Article 012046 (6 p.).