На правах рукописи

Видюк Томила Максимовна

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Ti–C–Cu ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ СПЕКАНИИ И ХОЛОДНОМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Научный руководитель:	Доктор технических наук **Дудина Дина Владимировна**
Официальные оппоненты:	**Щербаков Владимир Андреевич**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ФГБУН Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, г. Черноголовка
	Косинова Марина Леонидовна, кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией функциональных пленок и покрытий отдела химии функциональных материалов ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Ижевск

Защита состоится 8 декабря 2022 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета 24.1.148.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: http://www.solid.nsc.ru.

Автореферат разослан «___»_____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук Шахтшнейдер Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Композиты с металлической матрицей (КММ) представляют собой материалы, в которых в металле, играющем роль матрицы, распределены частицы или волокна упрочняющих фаз. Научный и практический интерес к КММ обусловлен необходимостью повышения механической прочности материалов на основе металлов. Существует два подхода к формированию КММ: ex-situ (смешивание и консолидация ранее синтезированных соединений и матричного металла) и in-situ (реакционный подход, основанный на синтезе упрочняющей фазы в присутствии матрицы).

Реакционный подход к формированию композитов позволяет исследовать закономерности твердофазных превращений, происходящих при наличии диффузионных затруднений. Синтез в присутствии матрицы создает условия для формирования композиционных структур, которые невозможно получить смешением и консолидацией ранее полученных компонентов. Роль металла-матрицы заключается в создании диффузионных затруднений, влиянии на размер и распределение частиц продукта реакции в композите, а также в осуществлении теплоотвода из зоны реакции.

Для химии твердого тела представляют интерес исследования твердофазных превращений в условиях пропускания электрического тока через порошковые материалы, в том числе процессы реакционного электроискрового спекания. Объединение механической обработки (МО) порошков и неравновесного компактирования позволяет получать материалы с малыми размерами зерна матрицы и частиц-включений, что создает условия для одновременного действия нескольких механизмов упрочнения в композите и формирования композитов с высокой механической прочностью. Для композитов с медной матрицей важным требованием является повышение механической прочности при сохранении высокого уровня электропроводности.

Исследования физико-химических процессов, происходящих при консолидации порошков в условиях пропускания электрического тока, в настоящее время актуальны с позиции выявления новых возможностей синтеза композиционных материалов и разработки материалов с улучшенными механическими и функциональными свойствами для ответа на научно-технические и технологические вызовы современного общества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта «Аспиранты» 20-33-90035, Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2020-781) и стипендии Правительства РФ, 2021.

Степень разработанности темы исследования

Реакционный подход к синтезу композитов с металлической матрицей использовался в работах О.И. Ломовского, М.А. Корчагина, Д.В. Дудиной (ИХТТМ СО РАН), Г.А. Прибыткова (ИФПМ СО РАН), Д.В. Штанского (НИТУ «МИСиС»), а также в работах зарубежных исследователей.

В настоящее время в России исследованиями физико-химических процессов в материалах при прохождении через них электрического тока активно занимаются в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (Новосибирск), Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (Черноголовка), Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» (Москва), Национальном исследовательском Томском политехническом университете, Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Екатеринбург), Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Федеральном исследовательском Центре «Институт прикладной физики РАН» (Нижний Новгород).

За рубежом активные исследования проводятся в Государственном Университете Сан Диего (США), Университете Калифорнии, Дэвис (США), Юго-западном Университете Джиаотонг (Китай), Институте порошковой металлургии им. О.В. Романа (Минск, Беларусь), Белорусском Национальном техническом университете (Минск, Беларусь).

В ранее проведенных исследованиях процессов синтеза в условиях воздействия электрического тока не уделяли достаточного внимания морфологическим характеристикам частиц реакционных смесей и их влиянию на фазовые и структурные превращения при формировании продуктов реакции. Проблема разделения влияния джоулева нагрева при электроискровом спекании (ЭИС) и теплоты реакции при синтезе продуктов в ходе экзотермических реакций в литературе практически не рассмотрена, что отмечается авторами работы "*Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review"/ A.S. Mukasyan et al. // Ceramics International. – 2022. –* V. *48, № 3. – P. 2988-2998. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.207*.

В настоящее время получает развитие новое направление – обработка консолидированных материалов и покрытий в условиях пропускания электрического тока под давлением для модификации их структурных характеристик и свойств. Данные о синтезе твердофазных материалов при ЭИС-обработке слоев, полученных методом холодного газодинамического напыления (ХГН), в литературе отсутствуют.

Целью диссертационной работы являлось выявление особенностей фазовых и структурных превращений при синтезе композитов TiC–Cu в процессе электроискрового спекания механически обработанных реакционных смесей Ti–C–Cu и обработки электрическим током покрытий Ti–C–Cu, полученных методом холодного газодинамического напыления.

В работе решались **следующие задачи:**

1. Исследовать морфологию, микроструктуру и фазовый состав композиционных агломератов в смесях Ti–C–3Cu, где C – сажа или графит, полученных при МО в высокоэнергетической мельнице.

2. Исследовать взаимодействия в системе Ti–C–3Cu в условиях печного нагрева; определить параметры теплового взрыва, обусловленного образованием фазы TiC.

3. Исследовать микроструктуру и фазовый состав материалов, полученных ЭИС механически обработанных реакционных смесей Ti–C–3Cu.

4. Определить влияние природы матрицы на образование фазы TiC (на примере сравнения систем Ti–C–3Cu и Ti–C–3Al); определить влияние природы карбидообразующего элемента на процесс карбидообразования при спекании (на примере сравнения систем Ti–C–3Cu и W–C–3Cu).

5. Исследовать возможности синтеза TiC и получения покрытий TiC–Cu при объединении методов ХГН и ЭИС; исследовать возможность осуществления пайки меди и графита с промежуточным слоем из сплава Ti–Cu в условиях ЭИС.

6. Исследовать свойства спеченных композитов и ХГН-покрытий, подвергнутых обработке методом ЭИС.

Научная новизна

1. Новыми являются результаты исследования влияния морфологии и микроструктуры композиционных агломератов Ti–C–3Cu в мехобработанных смесях на структурообразование композитов TiC–Cu при реакционном электроискровом спекании.

2. Впервые посредством анализа параметров теплового взрыва механически обработанных порошковых смесей Ti–C–3Cu, а также микроструктуры и фазового состава продуктов теплового взрыва и композитов, полученных ЭИС, показана возможность разделения влияния теплоты экзотермической реакции и джоулева нагрева при прохождении электрического тока через порошковый компакт на микроструктуру получаемого материала.

3. Исследовано взаимодействие сплава Ti–Cu с углеродом в условиях электроискрового спекания; установлены факторы, определяющие распределение частиц карбида титана в спеченных материалах TiC–Cu.

4. Впервые получены паяные соединения меди и графита с использованием промежуточных слоев сплавов Ti–Cu при пропускании электрического тока. Впервые проведен синтез композитов с металлической матрицей при обработке электрическим током покрытий, полученных методом ХГН.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Полученные в работе результаты исследований структуро- и фазообразования в системах Ti–C–3Cu, Ti–C–3Al и W–C–3Cu при электроискровом спекании вносят вклад в понимание физико-химических процессов при твердофазном in-situ синтезе композитов с металлическими матрицами.

2. На примере системы Ti–C–3Cu показано, что проведение исследований процессов теплового взрыва и реакционного ЭИС порошковых смесей позволяет выявить факторы, определяющие микроструктуру продуктов ЭИС, образующихся при протекании экзотермических реакций в ходе спекания.

3. Реакционным ЭИС синтезированы композиты TiC–Cu, сочетающие высокую электропроводность и высокую механическую прочность. Композиты 36 об.% TiC–Cu имеют твердость по Виккерсу 360 HV_1, предел текучести при сжатии 820 МПа и электропроводность, равную 18 % от электропроводности меди. Полученные результаты могут быть использованы при разработке материалов для электродов в установках сварки сопротивлением.

4. Показана возможность получения паяных соединений медь-графит с промежуточным слоем из сплава Ti–Cu при обработке методом ЭИС.

5. На примере системы Ti–C–Cu показана возможность модификации фазового состава и структуры покрытий, полученных ХГН, а также увеличения их адгезии к подложке при обработке методом ЭИС.

Методология и методы диссертационного исследования

Для достижения поставленной цели в работе проведена механическая обработка реакционных смесей Ti–C–3Cu в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице, выполнены эксперименты по тепловому взрыву в механически обработанных смесях, осуществлен синтез композитов 36 об.% TiC–Cu при реакционном ЭИС, сформированы покрытия Ti–C–Cu методом ХГН, полученные покрытия обработаны в условиях ЭИС. Проведено сравнительное исследование структурно-фазовых превращений в системах Ti–C–3Cu, Ti–C–3Al и W–C–3Cu при ЭИС. Для исследования процессов диффузии в тройной системе Ti–C–3Cu выполнены модельные эксперименты в условиях ЭИС. Для исследования структуры, состава и свойств реакционных смесей и синтезированных спеченных материалов и покрытий использовали комплекс физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, определение параметров кристаллической структуры с использованием метода Ритвельда, микрорентгеноспектральный анализ / картирование, растровую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, определение твердости методом Виккерса, определение механической прочности при сжатии, определение электропроводности методом вихревых токов.

Защищаемые положения

1. При твердофазном синтезе композитов TiC–Cu в ходе ЭИС мехобработанных смесей Ti–C–3Cu распределение частиц карбида титана в композитах определяется распределением частиц углерода в реакционной смеси.

2. Морфологические характеристики агломератов Ti–C–3Cu оказывают влияние на структурообразование материала при реакционном электроискровом спекании: при спекании частиц, форма которых близка к равноосной, происходит локальное плавление материала в области межчастичных контактов.

3. Локальное плавление при ЭИС мехобработанных смесей Ti–C–3Cu при 900–980 °C вызвано джоулевым нагревом при прохождении электрического тока через компакт, а не выделением теплоты при реакции образования TiC.

4. Обработка покрытий Ti–C–Cu, полученных методом ХГН, пропусканием электрического тока под давлением позволяет осуществить твердофазный синтез TiC и улучшить структурные характеристики покрытий.

Достоверность результатов

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается применением современных методов анализа состава и структуры материалов, воспроизводимостью результатов, применением статистической обработки данных, а также соответствием результатов, полученных с помощью различных методов.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на 12 российских и международных конференциях: 57-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, Россия, 2019); V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, Россия, 2019); The Eleventh International Conference on High-Performance Ceramics (Кунминг, Китай, 2019); III Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, Россия, 2019); IX Международная конференция, посвященная 120-летию академика М.А. Лаврентьева – Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике (Новосибирск, Россия, 2020); 13-й Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, Россия, 2020); 15-я Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии» (Новосибирск, Россия, 2021); VII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, Россия, 2021); XVII Всероссийский семинар с международным участием «Динамика многофазных сред» (Новосибирск, Россия, 2021); XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия, 2021); 59-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, Россия, 2021); LXV Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Екатеринбург, Россия, 2022).

Личный вклад автора

Соискатель участвовал в постановке задач исследований, анализе полученных результатов, формулировке выводов и подготовке рукописей публикаций. Все эксперименты выполнены соискателем лично или при его непосредственном участии.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 142 страницах и содержит 80 рисунков, 13 таблиц и список литературы из 206 источников.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 10 статей (из них 9 в научных изданиях, индексированных в Web of Science/Scopus), 1 глава в монографии и 12 тезисов докладов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, приведены защищаемые положения.

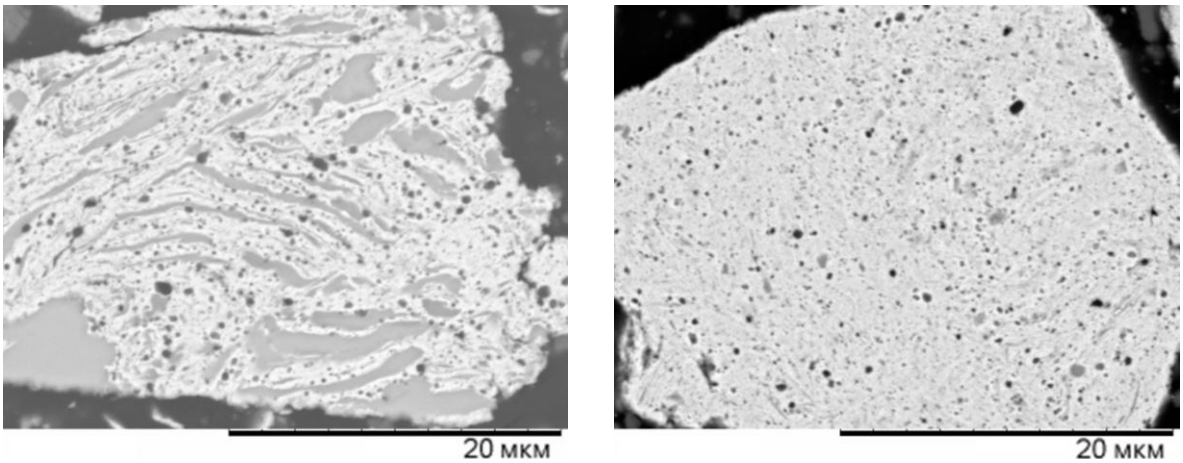
В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. На основании проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведены характеристики реагентов и материалов, использованных в работе, описаны экспериментальные методики получения композитов TiC–Cu и методы исследования их состава, структуры и свойств.

В третьей главе «Синтез композитов TiC–Cu при электроискровом спекании механически обработанных порошковых смесей Ti–C–3Cu» описаны процессы, происходящие при МО смесей Ti–C–3Cu и синтезе композитов TiC–Cu при ЭИС полученных смесей, описаны результаты экспериментов по исследованию теплового взрыва (ТВ) в системе Ti–C–3Cu при печном нагреве, на примере сравнения систем Ti–C–3Cu, Ti–C–3Al и W–C–3Cu показана роль материала матрицы и карбидообразующего элемента при синтезе КММ, приведены свойства полученных материалов.

В результате МО смесей Ti–C–3Cu образуются композиционные агломераты, структура и морфология которых изменяются с увеличением продолжительности МО. Распределение компонентов в агломератах становится более однородным. В структуре агломератов Ti–C(сажа)–3Cu присутствуют субмикронные частицы сажи – черные области на микрофотографиях (рис. 1). Прослойки титана (серые области) отчетливо видны в агломератах, полученных после 3 мин МО (рис. 1, *а*), а после 10 мин МО они практически не различимы при выбранном увеличении (рис. 1, *б*). Анализ рентгенограмм смесей после МО (рис. 2) показывает, что образование агломератов сопровождается образованием твердого раствора Cu(Ti). Уширение рефлексов меди на рентгенограммах мехобработанных порошков с увеличением времени МО связано с уменьшением размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и накоплением микроискажений решетки. Как показано ниже, возможно частичное превращение титана в карбид, хотя рефлексы карбидной фазы на рентгенограммах смесей после МО отсутствуют.

В смесях Ti–C(графит)–3Cu перемешивание компонентов при обработке в мельнице происходит медленнее, чем в смесях с сажей, так как графит обладает низким коэффициентом трения в парах с металлами и способствует скольжению частиц компонентов смеси друг относительно друга в барабанах мельницы при МО.



а *б*

Рис. 1. Микроструктура агломератов в смесях Ti–C(сажа)–3Cu, мехобработанных в течение 3 (*а*) и 10 (*б*) мин.

На рис. 3 показаны кривые распределения частиц в смесях Ti–C(сажа)–3Cu по соотношению ширина/длина, полученные посредством анализа проекций частиц. Смещение в сторону более высоких значений «ширина/длина» кривых, соответствующих смесям, обработанным 5 и 10 мин, говорит об изменении формы частиц от пластинчатой к равноосной (близкой к сферической) с увеличением продолжительности МО.

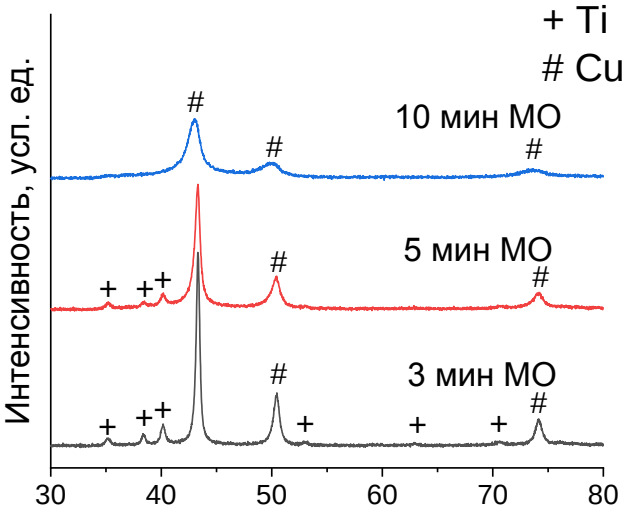


Рис. 2. Рентгенограммы порошковых смесей Ti-C(сажа)-3Cu, мехобработанных в течение 3, 5 и 10 мин.

Адиабатическая температура горения смеси Ti–C–3Cu равна температуре плавления меди (1083 °C). При этом теплоты реакции недостаточно для того, чтобы полностью перевести в жидкое состояние медь в составе смеси. Термограммы ТВ механически обработанных смесей Ti–C(сажа)–3Cu, полученные экспериментально, показаны на рис. 4, *а*. В системе Ti–C–Cu протекают следующие химические реакции:

$$Ti + C = TiC, \quad (1)$$

$$Cu(Ti) + C \rightarrow Cu + TiC. \quad (2)$$

Наиболее термодинамически устойчивой фазой в системе Ti–C–Cu является карбид титана. Видно, что температура горения отдельных смесей достигала температуры плавления меди. Установлено, что максимальная температура, достигаемая смесью Ti–C(сажа)–3Cu при ТВ, снижается с увеличением времени предварительной механической обработки, что связано с частичным превращением реагентов в барабанах мельницы (рис. 4, *б*). Образование фазы

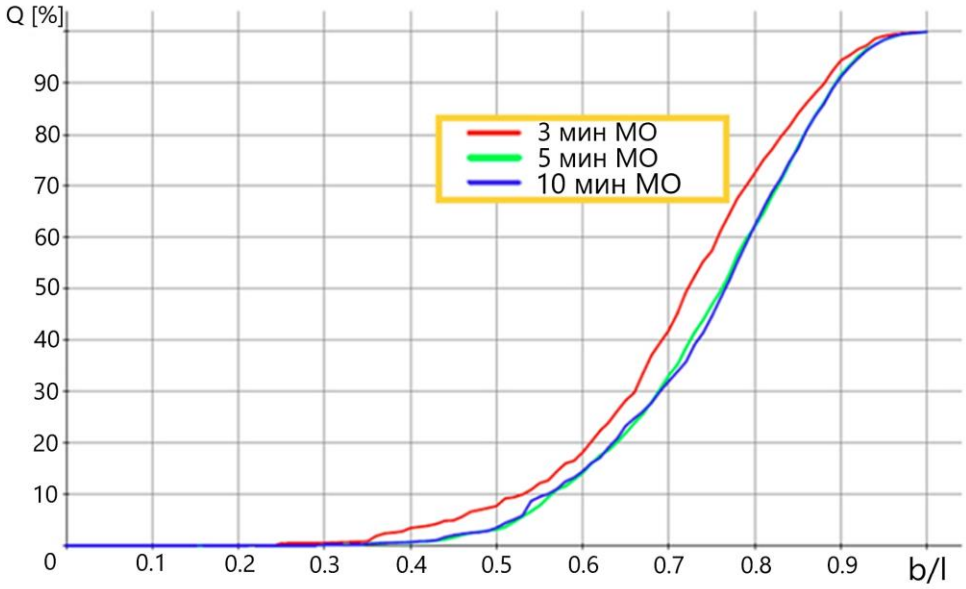
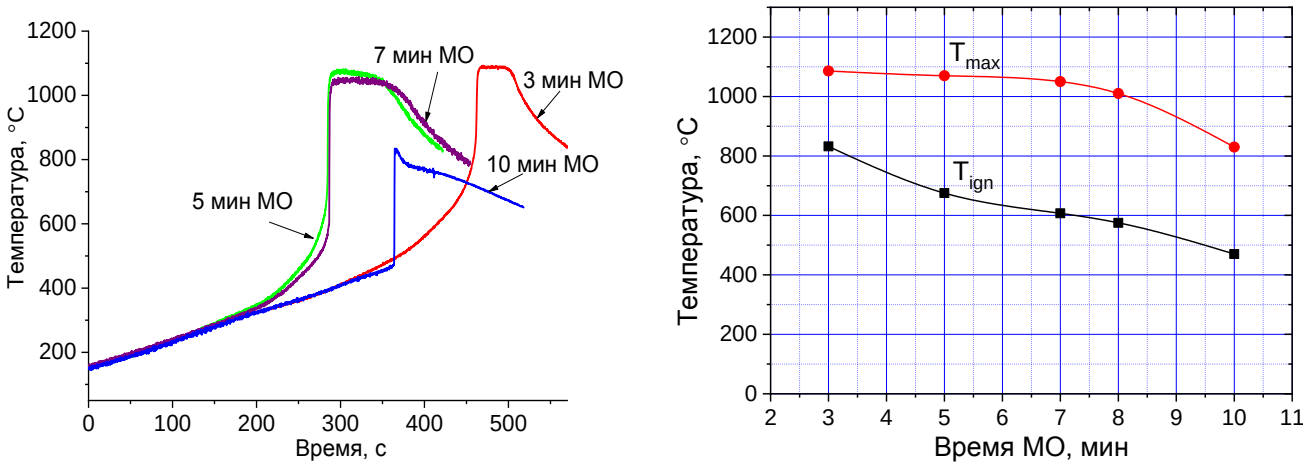


Рис. 3. Интегральное распределение частиц по соотношению ширина/длина в смесях Ti–C(сажа)–3Cu, мехобработанных в течение 3, 5 и 10 мин.



а *б*

Рис. 4. Термограммы ТВ механически обработанных смесей Ti–C(сажа)–3Cu (*а*), температуры инициирования реакции (T_{ign}) и максимальные температуры (T_{max}), достигаемые при ТВ мехобработанных смесей Ti–C(сажа)–3Cu (*б*).

TiC при ТВ подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рис. 5). Необходимо отметить, что в структуре продуктов ТВ не было обнаружено крупных областей переплавленной меди.

При ЭИС синтез карбида титана происходит в еще пористом компакте при нагреве до 700 °C. Для получения прочных компактов ЭИС проводили при температурах 900–980 °C. Рентгенограммы спеченных композитов TiC–Cu показаны на рис. 6.

В результате реакционного ЭИС были синтезированы наноструктурные композиты 36 об.% TiC–Cu. Размер ОКР медной матрицы в спеченных композитах

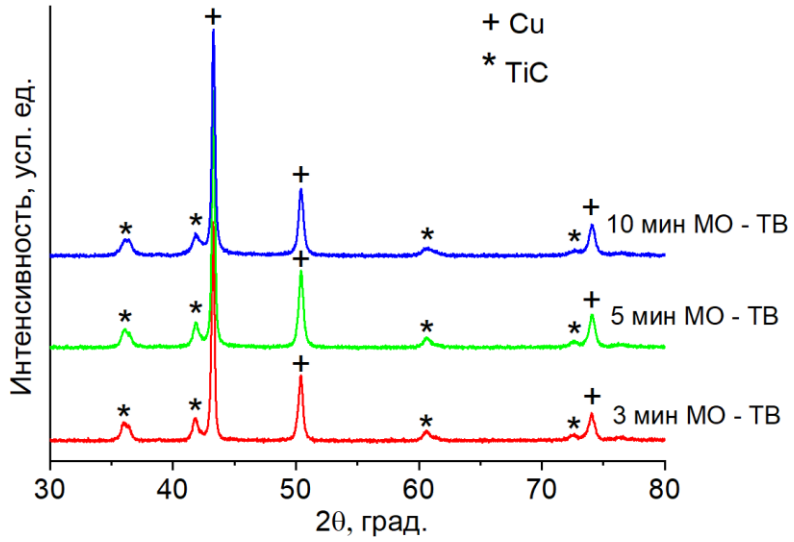


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов ТВ механически обработанных смесей Ti–C(сажа) – 3Cu (3, 5 и 10 мин МО).

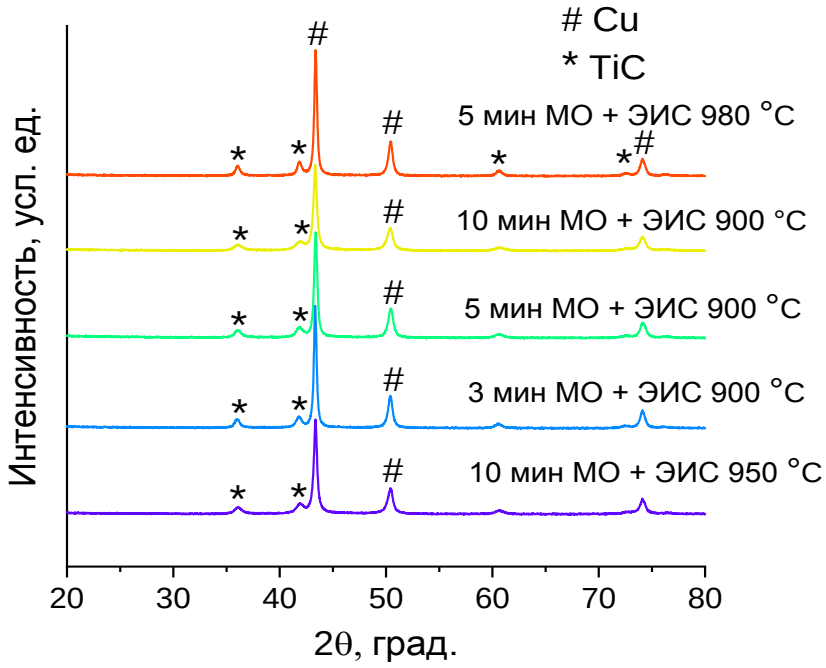


Рис. 6. Рентгенограммы композитов TiC–Cu, полученных при ЭИС мехобработанных смесей Ti–C(сажа)–3Cu.

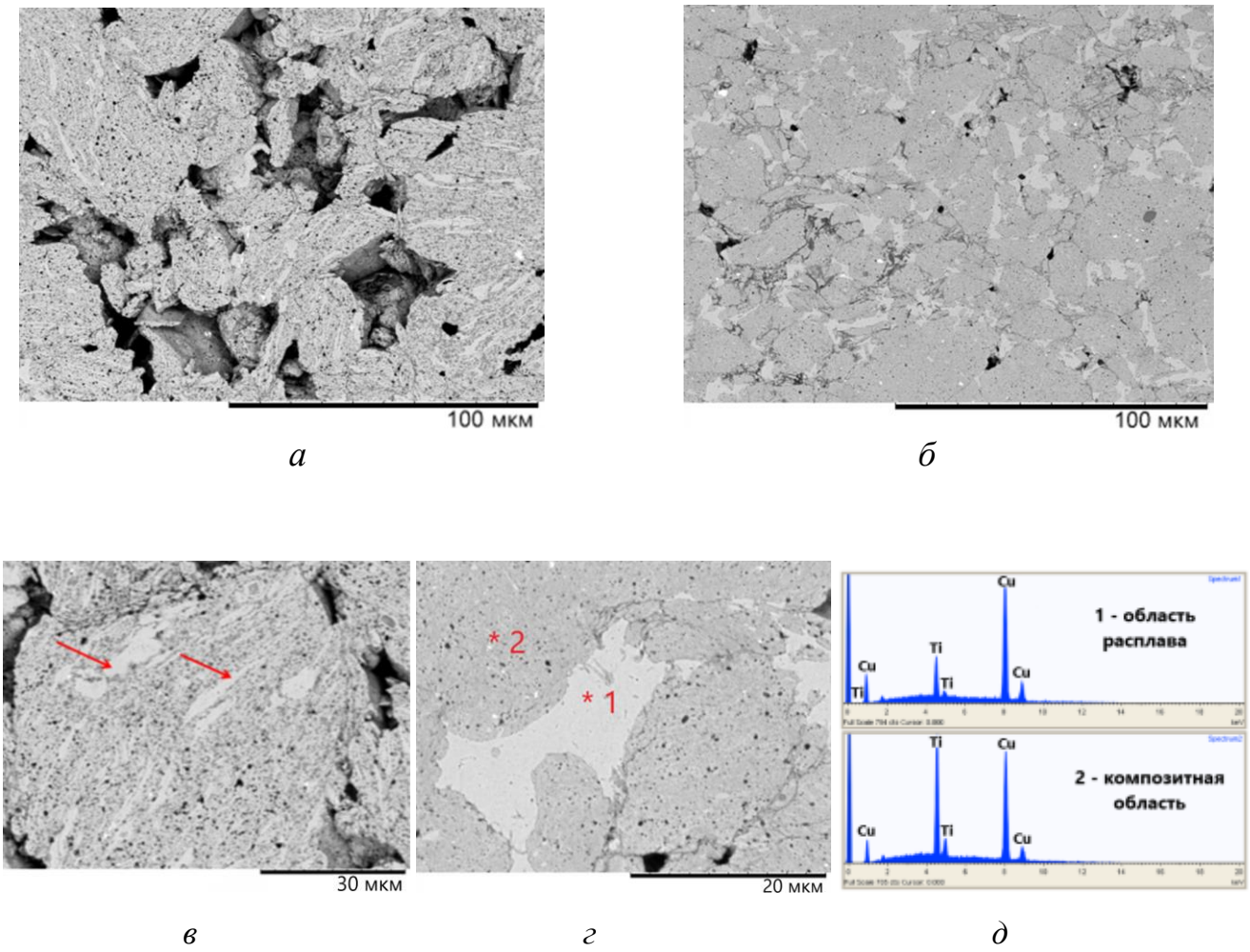
составляет менее 100 нм (Таблица 1). Микроструктура полученных композитов показана на рис. 7, *а–г*. Различаются два типа областей структуры: композиционные области, где в медной матрице распределены частицы TiC субмикронного размера, и области, обедненные карбидом титана. В композитах, спеченных из смеси, мехобработанной в течение 3 мин, области, обедненные TiC, распределены внутри агломератов. Причина образования таких областей заключается в недостаточном перемешивании реагентов при малых временах МО (рис. 7, *а*,*в*). В микроструктуре композитов, полученных ЭИС из смесей, обработанных в течение 10 мин, области, обедненные TiC, распределены в промежутках между агломератами (рис. 7, *б*, *г*). Содержание меди в более светлых областях (между агло-

мератами) выше, чем в объеме агломератов, что подтверждается результатами элементного анализа (рис. 7, *д*). Причиной образования богатых медью областей в данном случае является локальное образование расплава. Сравнительный анализ структуры продуктов теплового взрыва и спеченных материалов показывает, что образование расплава на межчастичных контактах в спеченных образцах обусловлено не теплотой реакции образования карбида, а прохождением электрического тока через материал.

Таблица 1. Параметры решетки a, размеры ОКР и микроискажения ε фаз композитов, полученных при ЭИС порошковых смесей Ti–C–3Cu. Параметр решетки чистой меди 3,615 Å. Параметр решетки стехиометричного TiC 4,327 Å.

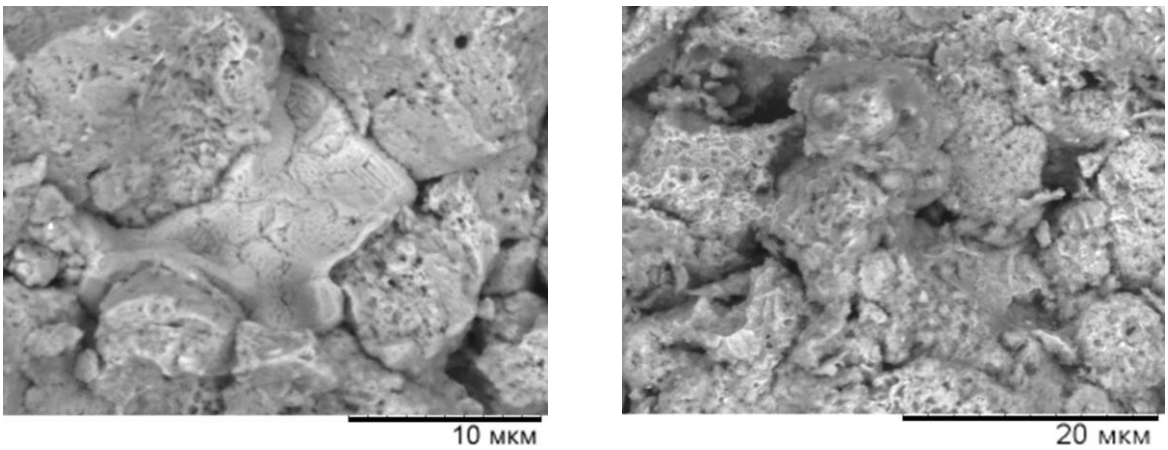
Состав смеси и условия ЭИС	Cu			TiC		
	a, Å	Размер ОКР, нм	ε, %	a, Å	Размер ОКР, нм	ε, %
Ti–C(сажа)–3Cu, 3 мин МО, 900 °C	3,619 ± 0,001	61 ± 2	0,28 ± 0,01	4,321 ± 0,001	24 ± 1	0,88 ± 0,07
Ti–C(сажа)–3Cu, 5 мин МО, 900 °C	3,620 ± 0,001	49 ± 2	0,32 ± 0,01	4,321 ± 0,001	26 ± 1	1,25 ± 0,08
Ti–C(сажа)–3Cu, 10 мин МО, 900 °C	3,620 ± 0,001	33 ± 1	0,05 ± 0,01	4,312 ± 0,001	15 ± 1	1,33 ± 0,10
Ti–C(сажа)–3Cu, 5 мин МО, 980 °C	3,620 ± 0,001	61 ± 2	0,28 ± 0,01	4,320 ± 0,001	23 ± 1	0
Ti–C(графит)–3Cu, 3 мин МО, 900 °C	3,618 ± 0,001	89 ± 1	0,13 ± 0,01	4,322 ± 0,001	27 ± 1	0,55 ± 0,01
Ti–C(графит)–3Cu, 10 мин МО, 900 °C	3,618 ± 0,001	31 ± 1	0	4,309 ± 0,001	13 ± 1	1,20 ± 0,14
Ti–C(графит)–3Cu, 10 мин МО, 980 °C	3,620 ± 0,001	50 ± 1	0,22 ± 0,01	4,316 ± 0,001	25 ± 1	0,49 ± 0,08

Области переплавленного материала отчетливо видны на поверхностях излома композитов, спеченных из смесей Ti–C(сажа)–3Cu, обработанных 10 мин (рис. 8, *а*). Как показано выше, частицы в данных смесях имеют форму, близкую к равноосной. Контакты равноосных частиц имеют малую площадь и являются областями наибольшего электрического сопротивления в порошковой насыпке. Области, богатые медью, образуются за счет локального плавления материала в зонах межчастичных контактов под действием электрического тока высокой плотности при ЭИС (рис. 7, *г*). На поверхностях излома композитов, спеченных из смесей Ti–C(сажа)–3Cu, обработанных 3 мин, области переплавленного материала не наблюдаются (рис. 8, *б*).



а *б* *в* *г* *д*

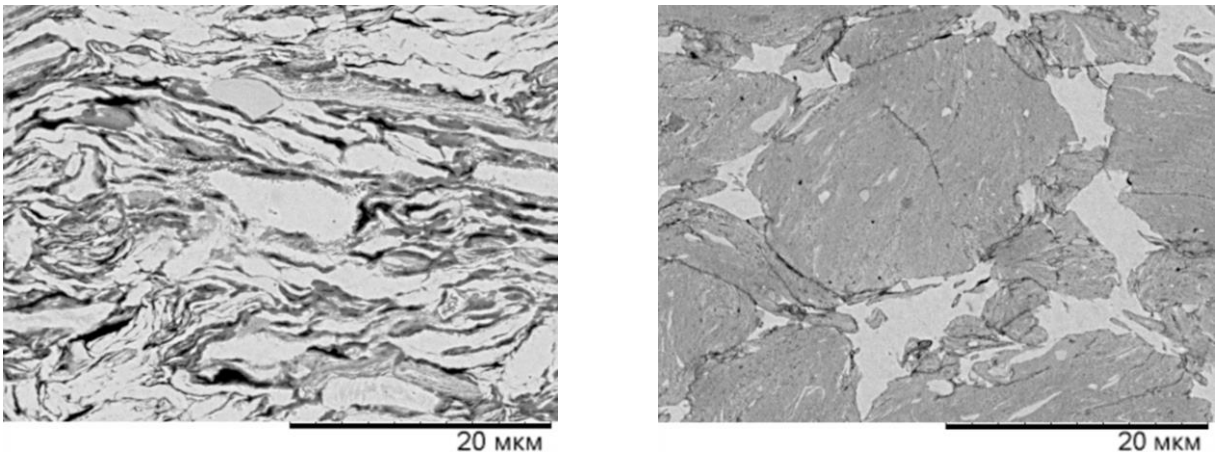
Рис. 7. Микроструктура композитов TiC–Cu, спеченных из смесей Ti–C(сажа)–3Cu. *а* – 3 мин МО + ЭИС 900 °С, *б* – 10 мин МО + ЭИС 900 °С, *в* – 3 мин МО + ЭИС 900 °С – стрелками показаны области, обогащенные медью, *г* – 10 мин МО + ЭИС 900 °С, отмечены характерные области в структуре композита, *д* – результаты микрорентгеноспектрального анализа областей, отмеченных на *г*.



а *б*

Рис. 8. Поверхность излома композитов TiC–Cu, спеченных из смесей Ti–C(сажа)–3C, мехобработанных в течение 10 (*а*), 3 (*б*) мин. ЭИС при температуре 900 °С.

Влияние морфологии частиц в реакционных смесях Ti–C–3Cu на структурообразование композитов TiC–Cu ярко проявляется при ЭИС смесей с графитом. После 3 мин МО для смесей, содержащих графит, характерно образование частиц с выраженной пластинчатой морфологией. Спекание таких частиц приводит к формированию композитов со слоистой структурой (рис. 9, *а*). Карбид титана находится в прослойках между богатыми медью областями. При ЭИС смеси с графитом, обработанной 10 мин, формируется композит, структура которого показана на рис. 9, *б*. Границы спеченных равноосных агломератов отчетливо видны в структуре композита. В пространстве между агломератами находятся области с высоким содержанием меди (более светлые участки), образовавшиеся в результате локального плавления меди на контактах частиц под действием электрического тока.



а *б*

Рис. 9. Микроструктура композитов, спеченных из смесей Ti–C(графит)–3Cu.
а – 3 мин МО, ЭИС 900 °С, *б* – 10 мин МО, ЭИС 980 °С.

Микроструктурные исследования спеченных композитов показывают, что при спекании происходит диффузия титана к границе раздела сплав Ti–Cu/углерод. Полученные данные указывают на то, что в условиях твердофазного синтеза распределение частиц карбида титана в спеченных композитах TiC–Cu определяется распределением углеродного компонента в реакционной смеси. В системе Ti–C–3Cu массоперенос титана через слои матрицы возможен благодаря высокой растворимости титана в меди в твердом состоянии.

Сравнительный анализ систем Ti–C–3Cu, Ti–C–3Al и W–C–3Cu, показал, что при in-situ синтезе композитов образованию упрочняющей фазы карбида способствует высокая растворимость реагента (карбидообразующего металла) в матричном металле и отсутствие соединений между матрицей и реагентами с высокой термодинамической стабильностью.

Отсутствие растворимости вольфрама и углерода в меди затрудняет транспорт реагентов через слои матрицы (меди). Реакция образования карбида вольфрама WC возможна при непосредственном контакте реагентов. Образование обогащенных медью областей в структуре спеченного компакта произошло в ходе локального плавления материала.

Отсутствие растворимости титана и углерода в алюминии в твердом состоянии затрудняет транспорт реагентов через слои матрицы (алюминия). Синтез TiC в смеси Ti–C–3Al удается осуществить только при нагреве до температур, превышающих температуру плавления алюминия.

Механические свойства, относительная плотность и электропроводность спеченных материалов приведены в таблице 2. При ЭИС механически обработанных смесей Ti–C–3Cu получены композиты 36 об.%TiC–Cu с относительной плотностью 95 % и электропроводностью 18 % от электропроводности меди, пределом текучести при сжатии 820 МПа, пределом прочности при сжатии 920 МПа и твердостью 360 HV_1.

Таблица 2. Механические свойства, относительная плотность и электропроводность композитов 36 об.%TiC-Cu, полученных ЭИС.

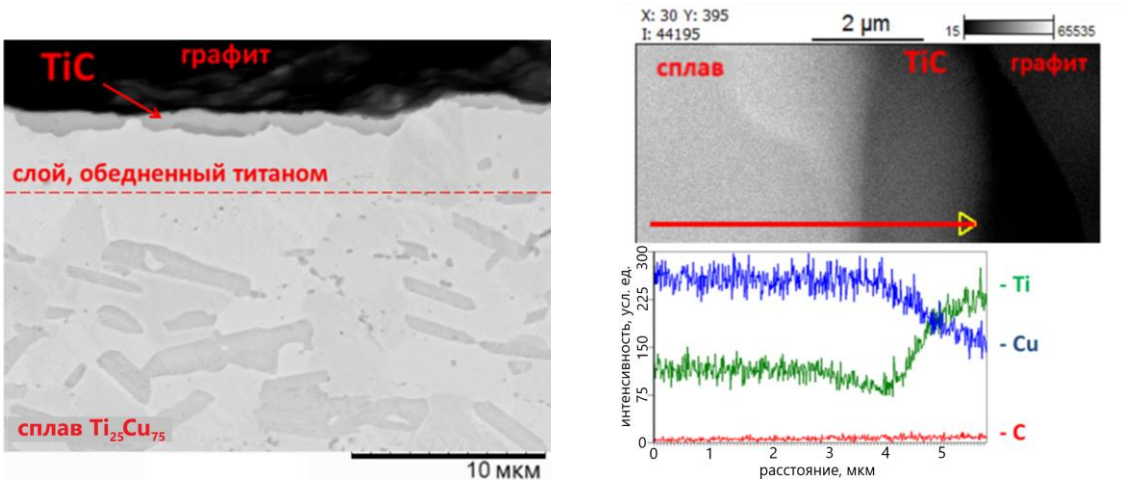
Условия получения материала	Твердость по Виккерсу, HV_1	Предел текучести при сжатии, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Деформация, %	Относительная плотность, %	Электропроводность, (% от меди)
Ti-C(графит)-3Cu, 3 мин МО, ЭИС, 900 °C	240 ± 10	660 ± 20	700 ± 30	1,5 ± 0,1	93 ± 1	26 ± 1
Ti-C(графит)-3Cu, 10 мин МО, ЭИС, 900 °C	–	320 ± 20	330 ± 30	1,7 ± 0,1	81 ± 1	7 ± 1
Ti-C(графит)-3Cu, 10 мин МО, ЭИС, 980 °C	360 ± 10	820 ± 10	920 ± 10	2,2 ± 0,1	95 ± 1	18 ± 1
TiC(СВС продукт)-3Cu, 10 мин МО, ЭИС, 900 °C	280 ± 10	710 ± 10	870 ± 20	2,2 ± 0,1	96 ± 1	25 ± 1
Ti-C(сажа)-3Cu, 5 мин МО, ЭИС, 980 °C	310 ± 10	890 ± 170	920 ± 170	1,0 ± 0,2	93 ± 1	19 ± 1

Анализ полученных данных позволяет заключить, что для формирования композитов с изотропными характеристиками и остаточной пористостью менее 10 % необходимо выполнить МО порошковых смесей в течение 10 мин и проводить ЭИС

при 980 ºС. Существенное уплотнение материала происходит уже на стадии нагрева образца при ЭИС, поэтому выдержка при максимальной температуре более 5 мин не требуется. Полученные данные о структурообразовании и свойствах композитов TiC–Cu могут быть использованы при разработке электродных материалов для технологий сварки сопротивлением и электроэрозионной резки.

В четвертой главе «Взаимодействие сплава Ti–Cu с углеродом в условиях электроискрового спекания» приведены результаты модельных экспериментов по исследованию реакционной диффузии в тройной системе Ti–C–Cu, а также показана возможность получения паяных соединений медь/графит с использованием промежуточных слоев из сплавов Ti–Cu при ЭИС.

Для исследования диффузионных процессов в тройной системе Ti–C–Cu, которые происходят при твердофазном синтезе композитов TiC–Cu, проводили модельные эксперименты, в ходе которых сплав $Ti_{25}Cu_{75}$ спекали в контакте с графитовой фольгой. Микроструктура образца, полученного после выдержки в течение 30 мин при температуре 800 °С, показана на рис. 10, *а*, а результаты микрорентгеноспектрального анализа вдоль линии, пересекающей границу раздела сплав/TiC, показаны на рис. 10, *б*. В слое, прилегающем к границе раздела сплав/графит, отсутствуют области структуры, богатые титаном (зерна вытянутой формы, имеющие более темный контраст на изображении). Таким образом, данный слой оказывается обедненным титаном. Следовательно, титан, содержащийся в сплаве, диффундировал к границе раздела сплав/графит и реагировал с углеродом с образованием тонкого слоя карбида титана. Важно отметить, что диффузия углерода в сплав Ti–Cu затруднена. По литературным данным, при взаимодействии углерода и титана рост слоя TiC определяется диффузией углерода. Диффузионные процессы в системе Ti–C–Cu, происходящие при синтезе композитов TiC–Cu, схематично показаны на рис. 11. Реакция образования TiC идет на границе, отмеченной на схеме красной линией.



а *б*

Рис. 10. Ленты сплава $Ti_{25}Cu_{75}$, спеченные в контакте с графитовой фольгой при 800 °С в течение 30 мин (*а*), результаты микрорентгеноспектрального анализа вдоль линии, пересекающей границу раздела сплав/TiC (*б*).

Сплавы Ti–Cu использовали для пайки графита с медью в условиях ЭИС. Титан в составе сплава является карбидообразующим элементом, улучшающим смачиваемость графита медью. При получении паяного соединения графит/медь с использованием сплава $Ti_{25}Cu_{75}$ зафиксировано образование сплошного слоя карбида титана в зоне пайки (рис. 12, *а*). Кроме того, в слое металлической матрицы толщиной 5–10 мкм, прилегающем к границе раздела, были распределены частицы TiC размером около 1 мкм. Для анализа распределения химических элементов в зоне пайки использовали микрорентгеноспектральный анализ в режиме картирования (рис. 12, *б–г*). Присутствие на карте распределения титана полосы, обогащенной атомами Ti, указывает на образование сплошного слоя TiC в непосредственном контакте с графитовой пластиной. По-видимому, образование отдельных частиц TiC в металлической матрице обусловлено локальным плавлением материала в зоне пайки за счет высокого локального электросопротивления данной области, последующего растворения углерода в расплаве и выделения из него TiC. Температура в зоне пайки может существенно превышать температуру, измеренную термопарой на верхнем графитовом электроде (700 °C). При использовании промежуточного слоя порошка $Ti_{33}Cu_{67}$ происходит перегрев и плавление материала в зоне соединения. Пайка в условиях ЭИС с приложением внешнего давления создает условия для инфильтрации расплава $Ti_{33}Cu_{67}$ в пористые графитовые пластины. Предел прочности полученных паяных соединений на растяжение выше предела прочности графита, что говорит о возможности получения прочных соединений графит/медь в условиях ЭИС.

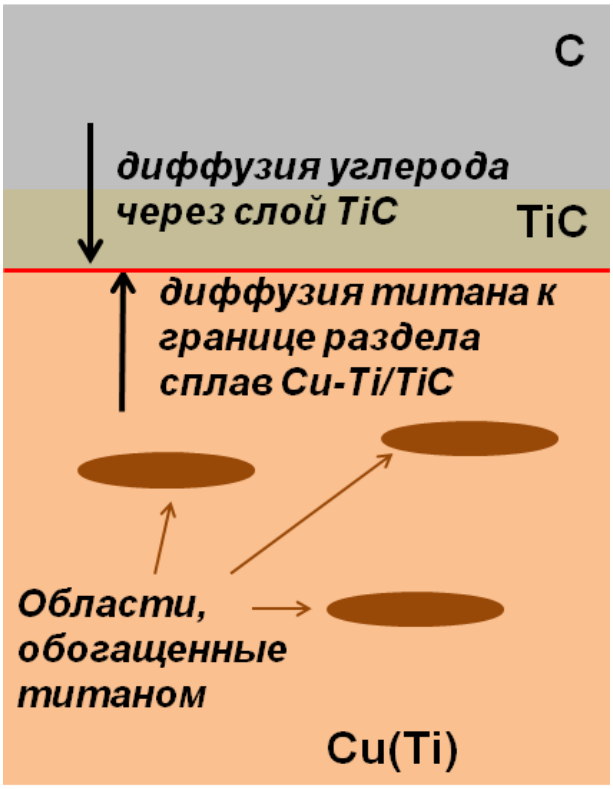


Рис. 11. Схема диффузионных процессов, происходящих в системе Ti–C–Cu при твердофазном синтезе композитов TiC–Cu.

В пятой главе «Формирование композиционных покрытий TiC–Cu при объединении холодного газодинамического напыления и электроискрового спекания» показана возможность обработки покрытий, полученных ХГН, в условиях ЭИС под давлением с целью синтеза новой фазы.

Микроструктура покрытия, полученного ХГН смеси мехобработанного порошка Ti–C(сажа)–3Cu с порошком меди, показана на рис. 13, *а*. Более темные участки в структуре являются композиционными областями. Обработка полученного слоя методом ЭИС позволила устранить поры и трещины на границе покрытие/подложка (рис. 13,*б*). Адгезия покрытия к подложке увеличилась с 7 до 14 МПа.

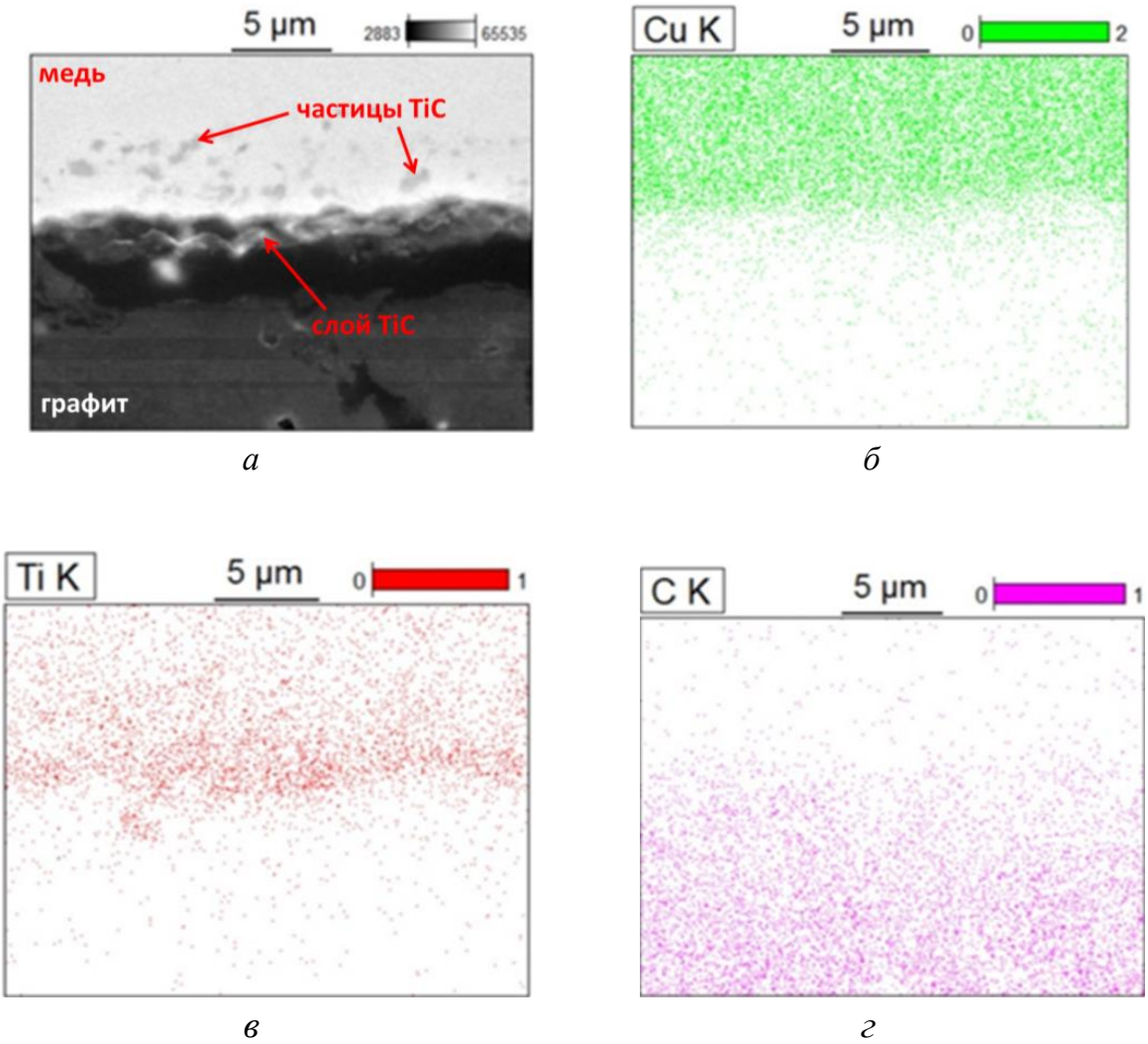


Рис. 12. Поперечное сечение паяного соединения графит/медь, полученного ЭИС с использованием слоев из сплава $Ti_{25}Cu_{75}$ без пресс-формы при температуре 700 °С (измерена термопарой на верхнем графитовом электроде) (*а*), карты распределения химических элементов в области пайки (*б–г*).

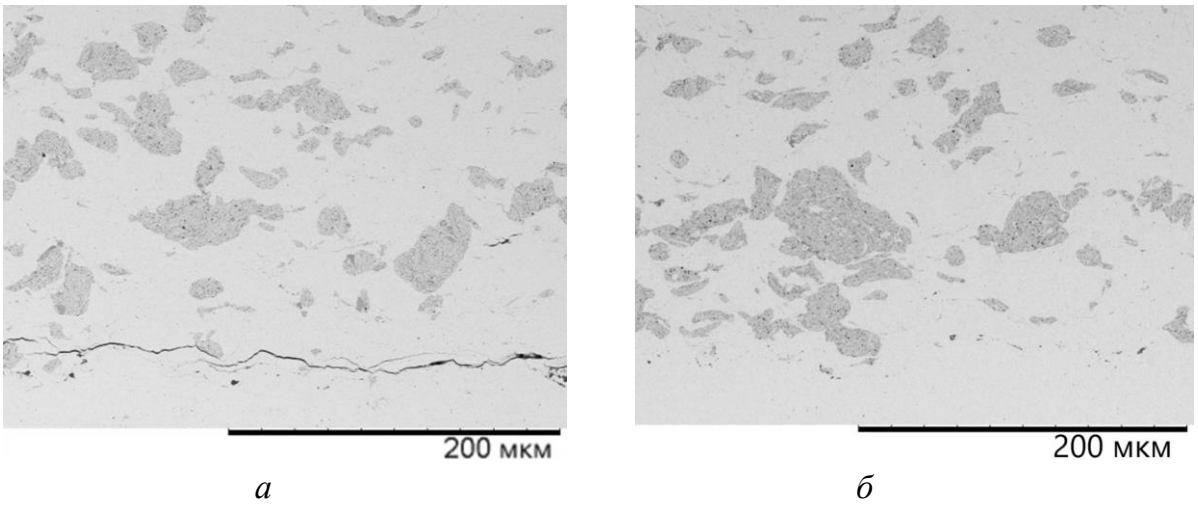
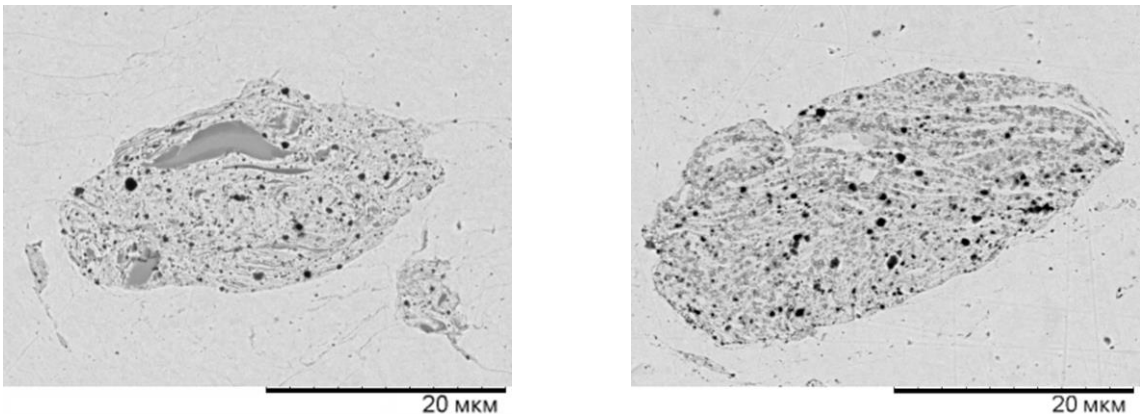


Рис. 13. Микроструктура покрытия, полученного ХГН смеси порошка Ti–C–3Cu с порошком меди: до (*а*) и после (*б*) отжига в условиях ЭИС.



а *б*

Рис. 14. Микроструктура композиционных областей в покрытии, полученном методом ХГН из смеси порошка Ti–C–3Cu (5 мин МО) с порошком меди, до (*а*) и после (*б*) отжига в условиях ЭИС.

Обработка покрытия состава Ti–C(сажа)–Cu методом ЭИС позволила осуществить синтез карбида титана и получить композиционное покрытие 10 об.%TiC–Cu, о чем свидетельствует изменение структуры композиционных областей в покрытиях (рис. 14). При этом в условиях быстрого нагрева под давлением при ЭИС не произошло снижения твердости покрытия. Твердость покрытия TiC-Cu по Виккерсу после отжига электрическим током составила 85 ± 10 HV_1. Твердость отдельных композиционных агломератов после отжига составила 390 ± 40 $HV_{0,025}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы структурные превращения в порошковых смесях Ti–C–3Cu, где C – сажа или графит, при механической обработке в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице. Показано, что с увеличением времени обработки форма агломератов изменяется от пластинчатой к равноосной, при этом распределение компонентов в агломератах становится более однородным. Образование агломератов сопровождается образованием твердого раствора Cu(Ti) и частичным превращением титана в карбид. Для смесей, содержащих графит, характерно образование частиц с ярко выраженной пластинчатой морфологией. Спекание таких частиц приводит к формированию композитов со слоистой структурой.
2. Экспериментально определены максимальные температуры T_{max}, развивающиеся при тепловом взрыве механически обработанных смесей Ti–C–3Cu. Установлено, что в смеси, обработанной в течение 10 мин, T_{max} не превышает температуру образования жидкой фазы в данной системе. Показано, что образование расплава на межчастичных контактах во время электроискрового спекания (ЭИС) при 900–980 °C обусловлено прохождением электрического тока через материал, а не теплотой реакции образования карбида титана. При ЭИС механически обработанных смесей Ti–C–3Cu синтез карбида титана происходит уже при нагреве до 700 °C и предшествует уплотнению композиционного ма-

териала. Локальное плавление меди в области межчастичных контактов происходит при спекании частиц, форма которых близка к равноосной, и не наблюдается в случае спекания частиц пластинчатой морфологии.

3. Установлено, что в композитах TiC–Cu, полученных твердофазным синтезом при ЭИС реакционных смесей Ti–C–3Cu и (сплав Ti–Cu)–C, распределение частиц карбида титана определяется распределением углеродного компонента в реакционной смеси. Путем сравнительного исследования структурно-фазовых превращений в системах Ti–C–3Cu, Ti–C–3Al и W–C–3Cu при ЭИС выявлено, что растворимость карбидообразующего металла в матрице является определяющим фактором структурообразования композиционного материала.
4. Показано, что композиты, полученные ЭИС при 900–980 °C из смесей Ti–C–3Cu, мехобработанных в течение 10 мин, содержат частицы карбида титана размером менее 1 мкм. Размер областей когерентного рассеяния медной матрицы в спеченных композитах составляет менее 100 нм. Установлено, что для получения композитов с изотропными характеристиками и остаточной пористостью менее 10 % необходимо проводить механическую обработку порошковых смесей в течение 10 мин (мельница АГО-2, ускорение шаров 400 м/с^2) и ЭИС полученных смесей при 980 °C (выдержка 5 мин). Увеличение продолжительности выдержки при максимальной температуре не приводит к повышению относительной плотности, твердости и электропроводности материала. Синтезированы нанокомпозиты 36 об.% TiC–Cu с относительной плотностью 95 %, электропроводностью 18 % от электропроводности меди, пределом текучести при сжатии 820 МПа и твердостью 360 HV_1. Полученные данные о структурообразовании и свойствах данных композитов могут быть использованы при разработке электродных материалов для технологий сварки сопротивлением и электроэрозионной резки. Показана возможность получения паяных соединений медь/графит с использованием промежуточных слоев из сплавов Ti–Cu при ЭИС.
5. Путем обработки покрытий состава Ti–C–Cu, полученных методом холодного газодинамического напыления, пропусканием электрического тока осуществлен синтез карбида титана, получено композиционное покрытие TiC–Cu и увеличена адгезия покрытия к подложке.

Публикации по теме диссертации

Статьи в изданиях, индексированных в Web of Science/Scopus

1. **Vidyuk, T.M.** Manufacturing of TiC–Cu composites by mechanical milling and spark plasma sintering using different carbon sources / T.M. Vidyuk, D.V. Dudina, M.A. Korchagin, A.I. Gavrilov, A.V. Ukhina, U.E. Bulanova, M.A. Legan, A.N. Novoselov, M.A. Esikov, A.G. Anisimov // Surfaces and Interfaces. – 2021. – V. 27. – Art. 101445. (13 p.). https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101445.
2. **Vidyuk, T.M.** Melting at the inter-particle contacts during Spark Plasma Sintering: Direct microstructural evidence and relation to particle morphology / T.M. Vidyuk,

D.V. Dudina, M.A. Korchagin, A.I. Gavrilov, T.S. Skripkina, A.V. Ukhina, A.G. Anisimov, B.B. Bokhonov // Vacuum. – 2020. – V. 181. – Art. 109566. (8 p.). https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109566.

3. Dudina, D.V. Interaction of a Ti–Cu alloy with carbon: Synthesis of composites and model experiments / D.V. Dudina, **T.M. Vidyuk**, M.A. Korchagin, A.I. Gavrilov, N.V. Bulina, M.A. Esikov, M. Datekyu, H. Kato // Materials. – 2019. – V. 12, № 9. – Art. 1482. (11 p.). https://doi.org/10.3390/ma12091482.
4. Dudina, D.V. Separating the reaction and spark plasma sintering effects during the formation of TiC–Cu composites from mechanically milled Ti–C–3Cu mixtures / D.V. Dudina, **T.M. Vidyuk**, A.I. Gavrilov, A.V. Ukhina, B.B. Bokhonov, M.A. Legan, A.A. Matvienko, M.A. Korchagin // Ceramics International. – 2021. – V. 47, № 9. – P. 12494–12504. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.107.
5. **Vidyuk, T.M.** Synthesis of ceramic and composite materials using a combination of self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering (Review) / T.M. Vidyuk, M.A. Korchagin, D.V. Dudina, B.B. Bokhonov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2021. – V. 57, № 4. – P. 385–397. https://doi.org/10.1134/S0010508221040018.
6. Dudina, D.V. Synthesis of ceramic reinforcements in metallic matrices during spark plasma sintering: consideration of reactant/matrix mutual chemistry / D.V. Dudina, **T.M. Vidyuk**, M.A. Korchagin // Ceramics. – 2021. – V. 4, № 4. – P. 592–599. https://doi.org/10.3390/ceramics4040042.
7. **Vidyuk, T.M.** Spark plasma sintering treatment of cold sprayed materials for synthesis and structural modification: A case study using TiC-Cu composites / T.M. Vidyuk, D.V. Dudina, M.A. Korchagin, A.I. Gavrilov, B.B. Bokhonov, A.V. Ukhina, M.A. Esikov, V.S. Shikalov, V.F. Kosarev // Materials Letters: X. – 2022. – V. 14. – Art. 100140. (4 p.). https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2022.100140.
8. Dudina, D.V. Synthesis of nano-sized TiB_2 and TiC particles during Spark Plasma Sintering of ball-milled Ti-Cu alloy + B(C) and Ti+Cu+B mixtures / D.V. Dudina, **T.M. Vidyuk**, M.A. Korchagin, N.V. Bulina, M. Datekyu, H. Kato // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 678. – Art. 012012. (6 p.). https://doi.org/10.1088/1757-899X/678/1/012012.
9. **Vidyuk, T.M.** Pulsed current-assisted joining of copper to graphite using Ti-Cu brazing layers / T.M. Vidyuk, D.V. Dudina, M.A. Esikov, V.I. Mali, A.G. Anisimov, B.B. Bokhonov, I.S. Batraev // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 25, № 3. – P. 377–380. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.095.

Статьи в прочих изданиях

Дудина Д.В., **Видюк Т.М.**, Квашнин В.И., Штерцер А.А., Анисимов А.Г., Мали В.И., Есиков М.А., Ухина А.В., Корчагин М.А., Бохонов Б.Б., Леган М.А. Особенности формирования композиционных структур и локальные эффекты при электроискровом спекании // Композиты и наноструктуры. – 2020. – Т. 12, № 3(47). – С. 75–87.

Глава в монографии

Vidyuk T.M., Dudina D.V. Electric current-assisted joining of similar/dissimilar materials // Joining Processes for Dissimilar and Advanced Materials / Editors P.K. Rakesh, J. Paulo Davim. – [Amsterdam et al.]: Elsevier, 2022. – P. 151–175. (Woodhead Publishing Reviews: Mechanical Engineering Series) https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85399-6.00017-5.

Тезисы докладов

1. **Видюк Т.М.** Исследование твердофазных взаимодействий в системах $Ti_{25}Cu_{75}$+C и Ti+Cu+C при механической обработке порошковых смесей и электроискровом спекании // Химия: Материалы 57-й Междунар. науч. студ. конф. (Новосибирск, 14–19 апр. 2019 г.). Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. – С. 144.
2. **Vidyuk T.M.,** Dudina D.V., Bokhonov B.B., Bulina N.V., Korchagin M.A. Formation of TiC-Cu composites during Spark Plasma Sintering of ball-milled $Ti_{25}Cu_{75}$+C and Ti+Cu+C mixtures // Химические технологии функциональных материалов: материалы V Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции (Новосибирск, 16–18 мая 2019 г.) / отв. ред. А.И. Апарнев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – С. 432.
3. Dudina D.V., **Vidyuk T.M.,** Bokhonov B. B., Korchagin M. A., Kato H. Interaction of Ti-Cu alloys with carbon in mixed powders and layered systems during Spark Plasma Sintering // The Eleventh International Conference on High-Performance Ceramics (China, Kunming, May 25–29, 2019). http://www.ccs-cicc.com/CICC-11/download/Abstract.pdf.
4. **Vidyuk T.M.**, Dudina D.V., Esikov M.A., Mali V.I., Anisimov A.G., Bokhonov B.B., Batraev I.S., Ulianitsky V.Yu. Brazing of copper to graphite using a Ti-Cu alloy: studies of the interfacial reactions and feasibility tests // Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам, III Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 75-летию ИХТТМ СО РАН: тез. докл. (Новосибирск, 1–5 окт. 2019 г.) – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. – P. 181.
5. **Видюк Т.М.**, Дудина Д.В., Корчагин М.А., Анисимов А.Г., Есиков М.А., Леган М.А., Мали В.И., Крижановский В.В. Реакционное спекание смесей Ti-C-Cu при пропускании импульсного электрического тока и свойства спеченных материалов // IX Международная конференция Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике (Новосибирск, 7–11 сент. 2020 г.): тез. докл. – Новосибирск: Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, 2020. – С. 233.
6. **Видюк Т.М.**, Дудина Д.В., Корчагин М.А. Плавление в области межчастичных контактов при электроискровом спекании: Особенности структурообразования композитов TiC-Cu // Термодинамика и материаловедение (Российско-Китайский семинар «Advanced Materials and Structures»): тез. докл. 13-го сим-

позиума с международным участием (Новосибирск, 26–30 окт. 2020 г.) – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2020. – С. 242.
7. **Видюк Т.М.** Реакционное электроискровое спекание и тепловой взрыв механически обработанных смесей Ti-C-Cu // Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии: 15 Всерос. шк.-конф. молодых ученых: тез. докл. (Новосибирск, Шерегеш, 25 февр. – 5 мар. 2021 г.) – Новосибирск: Автограф, 2021. – С. 39–40.
8. **Видюк Т.М.**, Дудина Д.В., Корчагин М.А., Гаврилов А.И., Ухина А.В., Буланова У.Э. Получение композитов TiC-Cu электроискровым спеканием смесей Ti-Cu-C(сажа) и Ti-Cu-C(графит) // Химические технологии функциональных материалов: 7 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф. (Новосибирск, 28–30 апр. 2021 г.): сб. тез. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. – С. 151–153.
9. **Видюк Т.М.**, Дудина Д.В., Корчагин М.А., Ухина А.В. Локальное плавление при электроискровом спекании: экспериментальное наблюдение и роль в формировании структуры материала // Динамика многофазных сред: XVII Всерос. семинар с междунар. участием (Новосибирск, 27 авг. – 4 сент. 2021 г.): тез. докл. – Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 2021. – С. 59.
10. **Видюк Т.М.**, Дудина Д.В., Корчагин М.А., Ухина А.В. Тепловой взрыв и электроискровое спекание смесей Ti-Cu-C(графит) и Ti-Cu-C(сажа) // XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 24 сент. – 4 окт. 2021 г.): тез. докл. – С. 61. ISBN 978-5-6045095-8-6
11. **Видюк Т.М.** Получение композитов TiC-Cu с использованием электроискрового спекания и холодного газодинамического напыления // Материалы 59-й Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 12–23 апр. 2021 г.): тез. докл. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2021 – С. 136.
12. **Видюк Т.М.**, Дудина Д.В., Шикалов В.С., Батраев И.С., Косарев В.Ф. Фазовые и структурные превращения при обработке покрытий, полученных холодным газодинамическим напылением композиционных порошков Ti-C-Cu, пропусканием электрического тока // Актуальные вопросы прочности: Сборник тезисов LXIV Международной конференции (Екатеринбург, 4–8 апр. 2022 г.): тез. докл. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2022. – С. 205–206.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность моему научному руководителю д.т.н. Дудиной Д.В. (ИХТТМ СО РАН, ИГиЛ СО РАН) и моим коллегам – к.х.н. Ухиной А.В. (ИХТТМ СО РАН), д.т.н. Корчагину М.А. (ИХТТМ СО РАН), Гаврилову А.И. (ИХТТМ СО РАН), к.х.н. Скрипкиной Т.С. (ИХТТМ СО РАН), Булановой У.Э. (ИХТТМ СО РАН), к.ф.-м.н. Анисимову А.Г. (ИГиЛ СО РАН), д.х.н. Бохонову Б.Б. (ИХТТМ СО РАН), д.т.н. Легану М.А. (ИГиЛ СО РАН), Батраеву И.С. (ИГиЛ СО РАН), Шикалову В.С. (ИТПМ СО РАН) и д.ф.-м.н. Косареву В.Ф. (ИТПМ СО РАН) – за помощь в работе.

Ответственный за выпуск Т.М. Видюк

Подписано в печать 06.10.2022
Формат бумаги 60×84/16, Усл. печ. л. 1.4,
Уч.-изд. л. 1.0, Тираж 100 экз., Заказ № 6

Отпечатано в типографии ООО «Параллель»
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1