Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Ридель Наталья Сергеевна

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ M/TiC (M = Cu, Ni, Ti, Mo)

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
Доктор химических наук
Григорьева Татьяна Федоровна

Новосибирск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ 2
ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 14
1.1. Металломатричные композиты и требования к упрочняющим фазам . 14
1.2 Методы получения металломатричных композитов 18
1.2.1 *Ex situ* подход 20
1.2.1.1 Механическое сплавление 21
1.2.2 *In situ* подход 24
1.2.2.1 Механохимический метод 29
1.3 Механохимический синтез 30
1.3.1 Особенности механохимического синтеза 30
1.3.2 Оборудование 34
1.3.3 Механически стимулированные реакции 42
1.3.4 Тепловые эффекты механической активации 45
1.3.5 Влияние жидкой фазы и адиабатической температуры 50
1.3.6 Особенности механохимического взаимодействия твердого и жидкого компонентов 51
1.4 Механокомпозиты – прекурсоры для консолидации 56
Выбор металлических матриц для систем 58
Заключение литературного обзора 61
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 62
2.1 Реагенты и условия синтеза 62
2.2 Расчет адиабатической температуры 62
2.3 Подготовка металлографических шлифов композиционных агломератов 64
2.4 Структурные и фазовые исследования 65
2.4.1 Рентгеноструктурный анализ 65
2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия 66
2.4.3 Элементный анализ 66
2.5 Лазерный гранулометрический анализ 66
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 68
3.1 Влияние температуры плавления матрицы на динамику механохимического *in situ* синтеза TiC 68
Система Cu–Ti–C 68
Система Mo–Ti–C 74
Заключение к разделу 3.1 79

3.2 Влияние эвтектик карбидообразующего металла и металла матрицы на динамику механохимического *in situ* синтеза карбида титана в металлической матрице 80
Система Ni–Ti–C 80
Заключение к разделу 3.2 86
3.3 Особенности структурно-фазовой эволюции при механохимическом *in situ* синтезе карбида титана в титановой матрице 88
Заключение к разделу 3.3 93
3.4 Механическое сплавление в системе Mo–TiC 95
Система (100–x) мас.% Mo + x мас.% TiC 96
Заключение к разделу 3.4 105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 107
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В последние десятилетия повышенное внимание уделяется разработке материалов на основе металлов с высокими температурами плавления (выше 1000°С) и их соединений, поскольку это является приоритетным направлением развития ввиду их востребованности в авиационной технике, энергетике, машиностроении, атомной технике и т. д. для конструкционных элементов, работающих при механических нагрузках и высоких температурах. На сегодняшний день повышение допустимой рабочей температуры деталей энергетических установок и двигателей, работающих в экстремальных высокотемпературных условиях, является актуальной научно-технической задачей.

В настоящее время существует ограниченное количество коммерческих жаропрочных сплавов на основе титана и никеля. В этой связи особую актуальность приобретает создание высокотемпературных материалов с использованием порошков металлокерамических композитов. По данным ведущих аналитических агентств мировой рынок металломатричных композиционных материалов демонстрирует стабильный рост со среднегодовым темпом 5-8% в зависимости от промышленного сектора (отрасли-потребителя). Традиционное введение упрочняющих высокодисперсных керамических частиц в металлическую матрицу сопряжено с рядом сложностей, таких как обеспечение равномерного распределения компонентов, необходимость увеличения объёмной доли упрочняющей (армирующей) фазы, предотвращение фазового разделения при высокой концентрации армирующей фазы. Перспективным решением является *in situ* формирование упрочняющих фаз в металлической матрице в процессе механохимического синтеза. Такой подход позволяет избежать проблем, связанных с плохой смачиваемостью, агломерацией керамических частиц и загрязнением межфазных границ.

Процесс формирования карбидов в металлической матрице в ходе механической активации, в частности, влияние температуры плавления матричного металла и возможных эвтектических взаимодействий между металлической матрицей и карбидообразующим металлом, а также влияние адиабатических температур на механически стимулированные реакции, остаются недостаточно изученными. Механически стимулированные реакции в смесях металлов с углеродом позволяют получить наноструктурированные композиты с контролируемым распределением фаз. В литературе недостаточно систематических данных о механизмах механостимулированного карбидообразования в многокомпонентных системах с различной температурой плавления металла и наличием эвтектик карбидообразующего металла и металлической матрицы, а также о влиянии температур, развиваемых в ходе механической активации, на процессы механического сплавления. Актуальность данной работы обусловлена также необходимостью разработки научно обоснованных подходов к получению высокотемпературных наноструктурированных металломатричных композитов.

Степень разработанности темы исследования

Согласно литературным данным, механохимический синтез карбидов в присутствии металлической матрицы изучен фрагментарно, в то время как синтез карбидов в бинарных системах Me–C достаточно полно охарактеризован. Разработки высокотемпературных металломатричных композитов ведутся в научно-исследовательских институтах и центрах России, Китая, Японии, США, Германии, Ирана и Беларуси. Наибольшая публикационная активность в этой области, по данным Web of Science, наблюдается в Китае, США и Германии. Эффективное повышение механических свойств достигается за счёт формирования гетерогенных структур [1-4]. Прочность и твёрдость композитов как при комнатной, так и при высоких температурах повышаются благодаря стабилизации структуры за

счет дисперсного и возможного дисперсионного упрочнения и измельчения зерна.

Механохимический синтез является одним из перспективных методов получения наноструктурированных пересыщенных твердых растворов, интерметаллических и керамических соединений [5]. Процесс начинается с диспергирования исходных компонентов с формированием механокомпозитов с высокой концентрацией межфазных границ, обеспечивающих чрезвычайно высокую контактную поверхность и большую концентрацию дефектов вследствие большого числа атомов на контактирующих поверхностях и в поверхностных слоях, где и начинается химическое взаимодействие [6]. Наиболее эффективен механохимический синтез для высокоэкзотермических систем, в которых он может быть реализован в режиме механически стимулированной реакции [7]. Длительность индукционного периода механически стимулированных реакций зависит от энтальпии реакции, адиабатической температуры, а также от энергонапряженности мельницы [8-10]. Кардинально изменяет динамику синтеза появление жидкой металлической фазы, в присутствии которой работа разрушения твердой фазы снижается в сотни раз, этот эффект существенно усиливается при механическом воздействии. Скорость механохимической реакции определяется скоростью растекания жидкого металла по твердой компоненте в системе.

Изучены структурная эволюция, кинетика и механизмы образования карбидов в двухкомпонентных реакционных смесях тугоплавких металлов с углеродом: TiC, HfC, TaC, ZrC, NbC [11-10]. Показано, что для систем, в которых адиабатическая температура выше температуры плавления карбидообразующего металла, разбавление инертной к углероду компонентой обеспечивает возможность механохимического *in situ* формирования карбида в матрице [20-23]. Наиболее изученным является взаимодействие титана с углеродом, в котором ключевую роль также играет появление металлического расплава Ti в ходе механической активации.

Анализ литературы показывает, что усилия исследователей большей частью были сосредоточены на бинарных системах металл – углерод.

Целью данной работы является изучение влияния физико-механических свойств металлической матрицы на механохимическое формирование металломатричных механокомпозитов M/TiC (M = Cu, Ni, Ti и Mo).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Произвести расчет адиабатических температур и подбор режимов механической активации для выявления условий протекания механохимического *in situ* синтеза TiC в матрицах Cu, Ni, Ti и Mo в режиме механически стимулированной реакции, обеспечивающих минимальный индукционный период.
2. Исследовать влияние температуры плавления матричного металла на структурно-фазовую эволюцию TiC при механохимическом *in situ* синтезе в режиме механически стимулированной реакции.
3. Исследовать влияние эвтектик в системах M–Ti на структурно-фазовую эволюцию TiC при механохимическом *in situ* синтезе в режиме механически стимулированной реакции.
4. Исследовать закономерности механического сплавления в системе Mo–TiC (тип: «хрупкий–хрупкий»), оценив влияние концентрационного фактора и хрупко–вязкого перехода молибдена на структурно-морфологические характеристики формирующихся механокомпозитов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

1. Впервые на основе соотношения адиабатических температур с температурами плавления металлических матриц (M = Cu, Ni, Ti, Mo) и эвтектических превращений в системах M–Ti установлены критерии реализации жидкофазного и твердофазного механизмов механохимического *in situ* синтеза TiC.
2. Впервые показано, что смена механизмов от жидкофазного к твердофазному определяет динамику процесса: от резкого скачкообразного выхода продукта после индукционного периода до постепенного накопления

фазы за счет локальных реакций в микрообъемах при соударении мелющих тел.

3. Впервые установлено, что при механохимическом *in situ* синтезе металломатричных композитов в системах M/TiC (M = Cu, Ni, Ti) конечным продуктом взаимодействия являются наноструктурированные нестехиометрические карбиды титана TiC_x в матрице твёрдого раствора металла с карбидообразующим металлом.

4. На примере системы с тугоплавкой матрицей Mo–TiC выявлено влияние хрупко-вязкого перехода матричного металла в условиях локального механохимического разогрева на плакирование карбидных частиц молибденом и формирование композитных структур.

Теоретическая значимость работы

1. Расширены представления о закономерностях протекания механически стимулированных реакций в многокомпонентных гетерогенных системах «металл – карбидообразующий металл – углерод» (M–Ti–C, где M = Cu, Ni, Ti, Mo).

2. Получены новые данные о влиянии физико-механических свойств тугоплавкой матрицы при механическом сплавлении в условиях локального разогрева на формирование композитов типа «хрупкий–хрупкий» (Mo–TiC).

Практическая значимость работы

1. Разработаны режимы механохимического получения прекурсоров, пригодных для последующей высокоскоростной консолидации, позволяющей достигать 99% относительной плотности и высокой твердости материалов, представляющих интерес для применения в аэрокосмической и электротехнической отраслях.

2. Полученные при механохимическом *in situ* синтезе композиты M/TiC (M = Cu, Ni, Ti и Mo) могут быть использованы в качестве исходного материала при газодинамическом напылении с целью повышения износостойкости элементов конструкций при механических нагрузках в условиях сильного разогрева.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала механохимический синтез металломатричных композитов M/TiC (M = Cu, Ni, Ti, Mo) в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 и изучение морфологических характеристик механокомпозитов. В настоящей работе металломатричные композиты были получены с применением механохимического *in situ* синтеза в режиме механически стимулированных реакций, хорошо зарекомендовавших себя как эффективный способ получения композитов, позволяющий обеспечить контакт между компонентами, исключая присутствие оксидных фаз на контактной поверхности, а также равномерное распределение упрочняющей высокодисперсной керамической добавки в металлической матрице.

Адиабатическую температуру для систем, использующуюся как критерий оценки реакционной способности системы, рассчитывали по энтальпийному балансу реакции. Рентгеноструктурные расчёты (РСА) проводили с использованием базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Количественный фазовый и структурный анализ выполнен методом Ритвельда. Размер кристаллитов и микродеформации оценивали с использованием методологии doubleVoigt. Морфологию исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме обратно рассеянных электронов. Гранулометрический состав и статистическое распределение частиц по размерам определяли методом лазерной дифракции. Элементный анализ проводили методами микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) и энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Для данных РСА приведены погрешности параметров решётки, размеров кристаллитов и микродеформаций. Указаны доверительные интервалы. Для наглядности построены графики изменения массовых долей фаз и размеров кристаллитов от времени механической активации.

Положения, выносимые на защиту

1. Анализ соотношения адиабатической температуры реакции ($T_{ад}$) и температуры плавления матричного металла ($T_{пл}$(M)) в сочетании с эвтектическими взаимодействиями в системах M–Ti позволяет сделать вывод о механизме механохимического *in situ* синтеза карбида титана: при $T_{ад} > T_{пл}$(M) или наличии эвтектик реализуется жидкофазный механизм с сокращением индукционного периода с последующим практически полным образованием продукта (M = Cu, Ni), в то время как при $T_{ад} < T_{пл}$(M) (M = Mo) процесс носит твердофазный характер и протекает постепенно в локальных объемах при ударно-сдвиговом соударении.
2. При механохимическом *in situ* синтезе металломатричных композитов в системах M–Ti–C (M = Cu, Ni, Ti) конечными продуктами взаимодействия являются наноструктурированные нестехиометрические карбиды титана TiC_x в матрице твёрдого раствора M(Ti).
3. При механическом сплавлении в тугоплавких системах типа «хрупкий–хрупкий» (Mo–TiC) структурно-морфологические характеристики формирующихся композиционных порошков определяются количественным составом и температурно-деформационным поведением матрицы в условиях локального разогрева до температур, превышающих температуру ее хрупко-вязкого перехода.

Степень достоверности результатов

Достоверность научных результатов, полученных в рамках диссертационной работы, обеспечена воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также согласованностью результатов, полученных независимыми методами исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия в режиме обратно рассеянных электронов, микрорентгеноспектральный анализ, энергодисперсионная спектроскопия, а также лазерная дифракционная гранулометрия со статистической обработкой кривых распределения частиц по размерам. Полученные результаты не противоречат друг другу, согласуются с ранее

известными теоретическими и экспериментальными данными, полученными на других системах.

Апробация результатов

По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на ежегодных научных конференциях ИХТТМ СО РАН, а также на научных конференциях всероссийского и международного уровней: XVIII Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, Россия, 2024); Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» (Санкт-Петербург, Россия, 2024); XI Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, Россия, 2025); XV Всероссийская научная конференция с международным участием «Химическая термодинамика и кинетика» (Донецк, ДНР, 2025); XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, Россия, 2025); 26th International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (Altai, Russia, 2025); V Всероссийская с международным участием школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, Россия, 2025); Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» (Санкт-Петербург, Россия, 2025); XIX Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, Россия, 2025); XII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Алмата, Казахстан, 2026).

Кроме того, научно-исследовательская работа была представлена в финале XI Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в рамках форума «Наука будущего – наука молодых» (Нижний Новгород, Россия, 2026).

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертационной работе, были получены и интерпретированы самим автором или при его непосредственном участии. Автором были выполнены поиск и анализ литературных данных, синтез материалов, расчет адиабатических температур для исследуемых систем, изучение структурно-фазового состояния образцов, в том числе методами лазерной дифракции и энергодисперсионной спектроскопии.

Регистрация рентгеновских дифрактограмм была выполнена к.х.н. Ухиной А.В. (ИХТТМ СО РАН). Совместно с к.т.н. Ковалевой С.А. (ОИМ НАН Беларуси) выполнен расчёт кристаллографических параметров с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS и базы данных ICDD PDF4. Совместно с к.х.н. Видюк Т.М. (ИХТТМ СО РАН, ИТПМ СО РАН) исследована микроструктура и морфология механокомпозитов на электронном микроскопе HITACHI TM-1000 EDS и на растровом электронном микроскопе EVO MA-15 в режиме обратно рассеянных электронов.

Разработка плана исследования, обсуждение экспериментов, анализ результатов, формулировка выводов и подготовка публикаций по теме диссертации выполнены соискателем совместно с научным руководителем д.х.н. Григорьевой Т.Ф. (ИХТТМ СО РАН) и соавторами.

Соискатель лично представляла результаты работы в форме устных докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы, содержащего 206 наименование. Работа изложена на 133 страницах, содержит 16 таблиц и 23 рисунка.

Благодарности

Выражаю благодарность научному руководителю **д.х.н. Григорьевой Т.Ф.** (ИХТТМ СО РАН), заведующему лабораторией химического материаловедения **д.х.н., академику РАН Ляхову Н.З.** (ИХТТМ СО РАН) и коллегам – **н.с. Девяткиной Е.Т.** (ИХТТМ СО РАН), **н.с. Восмерикову С.В.** (ИХТТМ СО РАН)**, к.т.н. Ковалевой С.А.** (ОИМ НАН Беларуси), **к.х.н. Ухиной А.В.** (ИХТТМ СО РАН), **к.х.н. Видюк Т.М.** (ИХТТМ СО РАН, ИТПМ СО РАН) **д.т.н. Дудиной Д.В.** (ИХТТМ СО РАН, ИГиЛ СО РАН), **д.х.н. Толочко Б.П.** (ИХТТМ СО РАН), и **к.х.н. Ломовскому И.О.** (ИХТТМ СО РАН) – за помощь в работе. Благодарю всех, кто принимал участие в обсуждении результатов и способствовал выполнению данной работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Металломатричные композиты и требования к упрочняющим фазам

Металломатричные композиты (ММК) — это композиты, которые представляют собой гетерогенную систему, состоящую из двух и более различных по химическому составу и физическим свойствам компонентов, объединенных для достижения комплекса свойств, недоступного для каждого компонента в отдельности.

Композиционные материалы на металлической основе — это относительно новый и современный класс конструкционных материалов, который активно развивается во всем мире и широко применяется в различных областях техники, технологий и промышленного производства. Композиты, в которых металлическая матрица сочетается с упрочняющим наполнителем (волокнами, частицами или нитевидными кристаллами), представляют собой гетерогенные системы. Они ценятся за высокую удельную прочность и жесткость, износостойкость, тепло- и электропроводность, а также способность сохранять свойства при повышенных температурах и в агрессивных средах. Композиционные материалы на металлической основе имеют улучшенные физико-механические и теплофизические характеристики, сочетающие в себе свойства матрицы и достоинства наполнителя различной природы. При выборе материала для конкретного применения важным является учет свойств потенциальных компонентов. Правильный выбор материалов и методов производства позволяет создавать композиты с уникальными сочетаниями свойств, недостижимыми для традиционных материалов.

По типу упрочняющих наполнителей композиционные материалы на металлической основе подразделяют на дисперсно-упрочненные, волокнистые и слоистые (Рисунок 1.1).

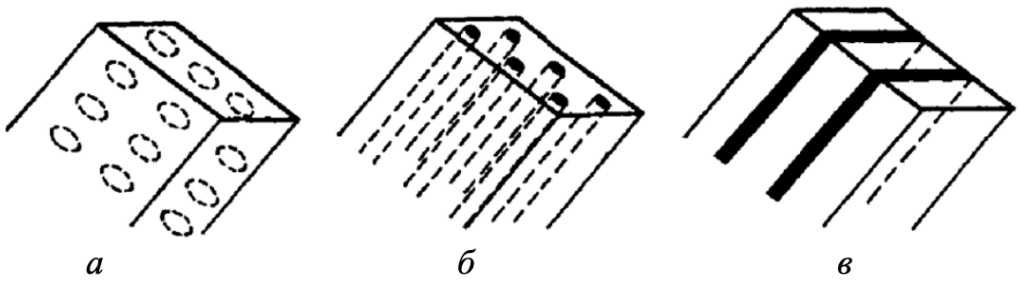


Рисунок 1.1 – Схемы строения КМ:
а – дисперсно-упрочненные; б – волокнистые; в – слоистые [24].

Слоистые МКМ набираются из чередующихся слоев наполнителя и матричного материала. ММКМ подразделяют на различные категории в зависимости от их матричных материалов. Металлические матрицы обладают высокой реакционной способностью в жидком состоянии и высоким сопротивлением деформированию в твердом состоянии. При изготовлении КМ с металлической матрицей преобладают твердофазные процессы, когда матрица находится в состоянии высокой пластичности и ограниченной реакционной способности.

У волокнистых ММКМ матрица чаще всего пластична и армирована высокопрочными волокнами, проволокой, нитевидными кристаллами. Задача состоит не в том, чтобы исключить пластическое деформирование матричного материала, а в том, чтобы при его деформации обеспечивалось нагружение волокон и использовалась их высокая прочность. Прочность и жесткость таких материалов определяется свойствами армирующих волокон, воспринимающих основную нагрузку. Армирование дает больший прирост прочности, но дисперсное упрочнение технологически легче осуществимо.

Дисперсно-упрочненный композит – это материал, в металлической матрице которого равномерно распределены высокодисперсные частицы (обычно химически инертные) второго вещества, тормозящие движение дислокаций и тем самым повышающие прочность и жаростойкость материала. В таких материалах при нагружении всю нагрузку воспринимает матрица, в которой с помощью множества практически не растворяющихся в ней частиц

второй фазы создается структура, эффективно сопротивляющаяся пластической деформации. В дисперсно-упрочненные металломатричные композиционные материалы искусственно вводят мелкие равномерно распределенные частицы тугоплавких карбидов, оксидов, нитридов и других, не взаимодействующие с матрицей и не растворяющиеся в ней вплоть до температуры плавления фаз. Чем мельче частицы наполнителя и меньше расстояние между ними, тем прочнее композит.

Главное преимущество таких композитов заключается в возможности получения материалов для работы в высокотемпературных условиях, а также в высокой прочности и сопротивлении ползучести, особенно при повышенных температурах [25]. Матрица является основной несущей нагрузку составляющей, а дисперсные частицы тормозят движение дислокаций, повышая предел текучести и прочность материала. Кроме того, за счёт дисперсных частиц-упрочнителей достигается повышенная твёрдость и износостойкость [26], а полезные свойства металлической матрицы – пластичность, тепло- и электропроводность – сохраняются при одновременном росте прочности [27].

К недостаткам таких композитов относят снижение пластичности при большом количестве упрочняющей фазы, поэтому содержание дисперсной фазы ограничивают и контролируют. Также существует риск пористости и образования дефектов на границе между матрицей и частицами, что ухудшает свойства материала [27]. Основная технологическая сложность заключается в необходимости равномерно распределить частицы по всему объёму материала и не допустить их агломерации. Кроме того, при изготовлении необходимо строго контролировать температуру, состав, химическую совместимость и технологию обработки, чтобы избежать нежелательных реакций и потери свойств. Обычные литейные методы неприменимы для наноразмерных добавок, поэтому используют порошковую металлургию или специальные варианты литья и смешивания. Дополнительные трудности связаны с подготовкой порошков для консолидации: необходимо обеспечить высокую

плотность, минимизировать пористость и сохранить стабильность структуры на всех этапах обработки [27–29].

Традиционно в качестве упрочняющих добавок при создании ММК используют высокодисперсные керамические частицы (оксиды, карбиды, нитриды, бориды). Общие требования к упрочняющей добавке независимо от способа её получения – это высокая микротвердость, термическая стабильность и температура плавления, хорошая смачиваемость металлами, совместимость с материалом матрицы, высокий модуль упругости, высокая прочность на растяжение и низкий коэффициент термического расширения [30]. Одной из основных проблем при синтезе ММК является низкая смачиваемость упрочняющих керамических частиц металлами. Из известных классов керамических соединений карбиды имеют наилучшую смачиваемость металлами. Кроме того, карбиды наиболее подходят в качестве керамической составляющей ММК, поскольку большинство из них термодинамически стабильны, имеют высокие энтальпии образования и температуры плавления.

Свойства ММК определяются не только характеристиками металлической матрицы и упрочняющей фазы, но и свойствами межфазной поверхности металл/керамика, а также однородностью распределения и дисперсностью упрочняющих частиц. Химическая реакция на границе раздела приводит к образованию поверхностных реакционных слоёв, свойства которых отличаются от свойств исходных компонентов. Такие реакции важны для адгезии, так как они снижают межфазную энергию. Образование новых фаз зависит от термодинамических свойств металла и керамики, а также от условий протекания реакции (время, температура, давление, атмосфера) [31]. Влияние реакционного слоя на прочность границы раздела определяется его механическими свойствами, толщиной, прочностью соединения и режимом нагружения [30, 32–36]. Прочность соединения металл-керамика возрастает с увеличением работы адгезии, которая, в свою очередь, повышается с ростом энергии когезии металла (коррелирующей с его температурой плавления) и его химического сродства к компонентам керамики. По равновесной

диаграмме состояния можно предсказать возможные реакции на границе, однако их полнота может ограничиваться кинетическими факторами. В химически активных системах наилучшие свойства достигаются при формировании тонкого (менее 0,1 мкм) реакционного слоя. При горячей консолидации давление не только обеспечивает плотный контакт между металлом и керамикой, но и играет важную роль в создании чистой поверхности металла, способствуя разрушению поверхностных оксидных плёнок в результате пластической деформации на границе раздела.

Проведенный анализ литературных данных показал, что металломатричные композиты являются перспективным классом конструкционных материалов, обладающих уникальным сочетанием физико-механических и теплофизических свойств. Дисперсно-упрочненные ММК перспективны для работы в экстремальных условиях, а их свойства определяются равномерностью распределения упрочняющих частиц в металлической матрице и контролем межфазной границы металл/керамика. Наша работа посвящена изучению формирования дисперсно-упрочненных металломатричных композитов с однородной структурой.

1.2 Методы получения металломатричных композитов

Основными требованиями к металломатричным композиционным материалам являются термическая стабильность, устойчивость к высокотемпературной и радиационной ползучести, высокая коррозионная стойкость и усталостная прочность, повышенные прочностные характеристики и износостойкость. Металлы в чистом виде обладают высокой тепло- и электропроводностью, коррозионной стойкостью, низким коэффициентом теплового расширения, но подвержены высокотемпературной и радиационной ползучести, имеют низкие прочностные свойства и низкую износостойкость. Повысить прочностные свойства и увеличить высокотемпературную работоспособность возможно путем введения

высокодисперсных упрочняющих частиц (карбидов, оксидов, боридов и др.) в металлическую матрицу.

ММК с дискретными частицами характеризуются более широким температурным диапазоном эксплуатации по сравнению с неармированными металлами, а также обладают повышенным модулем упругости, высокой термической устойчивостью и износостойкостью, что расширяет область их применения в условиях высоких температур и абразивного износа [37]. Их эффективность обусловлена сочетанием преимуществ металлической матрицы и армирующего наполнителя. При разработке необходимо учитывать как физические, так и химические аспекты взаимодействия матрицы и наполнителя. При создании композиционных материалов необходимо равномерное распределение высокодисперсного армирующего наполнителя, достаточная прочность связи на границе матрица-наполнитель и экономичность процесса.

Для достижения необходимой структуры и распределения дисперсной фазы в матрице композиционных порошков применяются различные технологические подходы: методы порошковой металлургии (спекание смесей, горячее прессование или прокатка, экструзия с последующим дроблением), методы термического разложения и химического восстановления, газофазный синтез, золь-гель процессы, кристаллизация из аморфного состояния, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), реакционное спекание, литейные технологии (инфильтрация пористых каркасов, введение наполнителей в расплавы), лазерное осаждение, электроимпульсное спекание, rapid solidification (быстрая закалка из расплава), газофазный синтез, а также методы интенсивной пластической деформации.

Традиционно методы получения делят на 2 группы: *ex situ* (смешивание матричного металла с предварительно синтезированными упрочняющими соединениями и последующая консолидация) и *in situ* (реакционный подход,

основанный на синтезе упрочняющей фазы непосредственно в матрице металла).

Механическая активация в высокоэнергетической шаровой мельнице позволяет смешивать и сплавлять порошковые компоненты в твердом состоянии и получать нанокомпозиты. Механохимический подход может быть использован как для *ex situ*, так и для *in situ* формирования металломатричных механокомпозитов, особенности и ограничения которых детально рассмотрены ниже.

1.2.1 *Ex situ* подход

Традиционно карбиды вводят в металлическую матрицу *ex situ* – путём смешивания порошков металлов и упрочняющих частиц с последующим спеканием. Такой подход остаётся основным в крупносерийном производстве благодаря своей простоте, доступности готовых исходных компонентов и возможности их лёгкого подбора для достижения требуемого комплекса функциональных свойств. В это же время, *ex situ* подход связан с такими проблемами как внесение в металломатричные композиты адсорбционных загрязнений с поверхности керамических частиц, плохая смачиваемость их металлами, сложность и неоднородность распределения высокодисперсных керамических частиц в металлической матрице, а также расслоение и дефекты межфазных границ из-за значительного различия плотностей компонентов. Готовая упрочняющая добавка должна иметь очень высокую дисперсность, но при этом неизбежна агломерация частиц вследствие большой поверхностной энергии. Низкая смачиваемость керамических добавок металлами также не способствует равномерному распределению частиц, составляющих агломераты. Для принудительного диспергирования агломератов используют различные методы: ультразвуковую обработку [38–40], низкочастотные упругие колебания [41, 42] и др. Используется механохимический *ex situ* подход для предварительного механического перемешивания готового карбида с металлом матрицы, как предварительная стадия подготовки

формирования ММК [43–46], но при этом сохраняются все проблемы *ex situ* получения, что существенно снижает механические свойства композиционных материалов.

1.2.1.1 Механическое сплавление

Механическое сплавление независимо от используемого оборудования в общем виде можно представить как сочетание трёхосного нагружения и сдвиговой деформации на контактах между частицами твёрдого вещества. Основное различие между обработкой в различных аппаратах заключается в скорости процессов и количестве энергии, передаваемой твёрдому телу. Воздействие на вещество в ходе механической обработки носит импульсный характер, т.е. физические и химические процессы происходят в твердом веществе не в течение всего времени его пребывания в измельчительном аппарате, а только в момент удара и еще некоторое время, в период релаксации поля напряжений, происходящей по различным каналам в зависимости от условий механического нагружения [47]: энергия может расходоваться на образование новой поверхности, увеличение концентрации дефектов, переходить в тепло и, наконец, энергия может приводить к возбуждению химических реакций. Эти процессы протекают в комплексе, однако преимущественное направление релаксации зависит как от свойств вещества, так и от условий нагружения [48].

При механическом нагружении порошков основная доля подводимой работы высвобождается в виде тепла, однако порядка 5–10% энергии, затрачиваемой на пластическую деформацию, запасается в материале в форме структурных дефектов различных размерностей: вакансий, межузельных атомов, дислокаций, межзеренных и субзеренных границ, а также идет на увеличение удельной поверхности и степени ее разупорядочения [49–51]. Именно накопление точечных, линейных и планарных дефектов вносит определяющий вклад в рост энтальпии и реакционной способности твердых

тел (тогда как вклад приращения поверхности для неметаллических фаз обычно не превышает 10% от общей запасенной энергии) [49].

Механическая активация в планетарных мельницах, аттриторах и др. – комплексный процесс, который зависит от многих факторов, например, от таких физических и химических параметров, как энергия и частота соударений, продолжительность измельчения, тип мельницы, температура измельчения, соотношение массы шаров и массы обрабатываемого порошка, природа атмосферы, в которой происходит обработка, химический состав смесей и др. Часть этих параметров взаимосвязана, что затрудняет раздельную оценку их влияния на процесс механической активации. В общем случае, механоактивация смесей приводит к формированию так называемых механокомпозитов, то есть порошковых частиц, в каждой из которых исходные компоненты или продукты их взаимодействия связаны и равномерно распределены между собой. При механической активации можно выделить три основных варианта реакционной смеси: оба компонента пластичные - «пластичный – пластичный», один из компонентов хрупкий - «хрупкий – пластичный», оба компонента хрупкие - «хрупкий – хрупкий» [52]. Система «хрупкий-хрупкий» непригодна для механического сплавления из-за того, что отсутствие пластичного компонента препятствует свариванию частиц [53].

Эволюция структуры порошковой смеси «пластичный – пластичный» (Рисунок 1.2) в ходе механической активации рассмотрена в работах [39, 53]. Бенджамин и Волин впервые описали механизм формирования слоистых композитов в системе, включающей 2 различных пластичных компонента: при первичном соударении мелющих тел с частицей металла она расплющивается, т.е. увеличивается отношение площади поверхности частицы к её объёму, при этом, естественно, разрываются поверхностные пленки адсорбированных загрязнений, расплющенные частицы контактируют друг с другом атомночистыми плоскостями, в результате образуется слоистый композит, при дальнейшей обработке слои в таком композите уменьшаются. По мнению

Бенджамина, это идеальная комбинация материалов для механического сплавления, поскольку в результате повторяющихся процессов разрушения и холодной сварки происходит легирование компонентов [53].

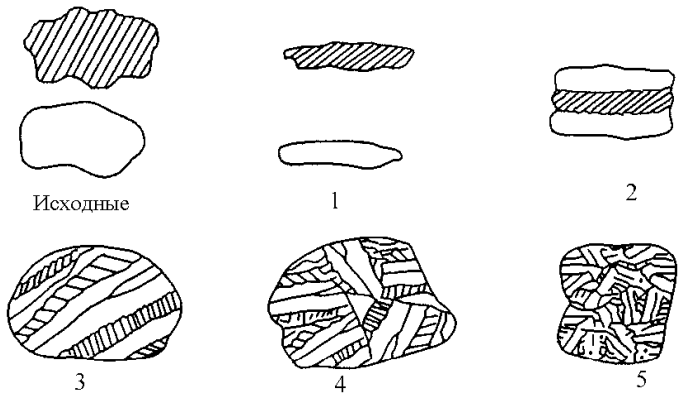


Рисунок 1.2 – Эволюция смеси в ходе механического сплавления порошков двух пластичных металлов [54].

Об образовании слоистых структур на начальном этапе механического сплавления сообщается во многих работах [55–58] В процессе измельчения достигается баланс между коалесценцией и фрагментацией, приводящий к достаточно стабильному среднему размеру частиц. Формируется многослойная композиционная структура, содержащая исходные компоненты в каждой порошковой частице. Размер кристаллитов быстро уменьшается с увеличением времени измельчения при длительном измельчении. В большинстве случаев скорость утонения внутренней структуры (размера частиц, размера кристаллитов, размеров и расстояний между слоями) зависит от времени обработки, размера и масс шаров и соотношения масс шаров и порошка. Диспергирование исходных компонентов до наноразмеров показано многими авторами [59–61]. Однако наиболее часто, для металлических материалов, средний размер частиц измельченных порошков не нанометрический, а микронный или субмикронный.

Эволюция микроструктуры системы «хрупкий – пластичный компоненты» описана Бенджамином и др. [52, 53]. На начальной стадии

измельчения частицы пластичного металлического порошка деформируются в результате соударений шар-порошок-шар, в то время как хрупкие оксиды или интерметаллидные фазы фрагментируются как показано на Рисунке 1.3.

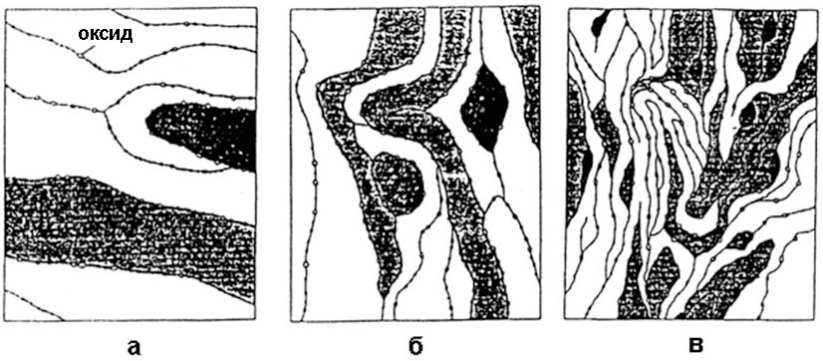


Рисунок 1.3 – Эволюция структуры при МС
в системе «пластичный-хрупкий» [53].

Механоактивация компонентов смеси приводит к уменьшению размера кристаллитов и накоплению дефектов в частицах. Многократная пластическая деформация и холодная сварка частиц значительно увеличивают контактную поверхность между реагентами. На этой поверхности атомы обладают избыточной энергией, что создаёт условия для их взаимодействия. При этом количество и подвижность дефектов могут оказаться достаточными для перемешивания вещества на атомном уровне и инициирования химических реакций уже на начальной стадии механической обработки. Следовательно, на соединяемых поверхностях взаимодействия возникают локально – в тех участках, где атомы обладают дополнительной энергией.

1.2.2 *In situ* подход

Более перспективным направлением является реакционный *in situ* подход, основанный на химическом синтезе упрочняющей фазы непосредственно в объеме металлической матрицы. Протекание реакции в присутствии матричного металла позволяет сформировать термодинамически устойчивые гетерофазные структуры с чистыми межфазными границами,

недостижимые при механическом смешении готовых компонентов. К основным *in situ* методам относятся: реакционное и искровое плазменное спекание, инфильтрация, сверхзвуковое ударное прессование, литейные и газофазные технологии, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и механохимический синтез.

Реакционное спекание основано на пропитке пористого каркаса расплавом металла-матрицы с протеканием химических реакций, однако сложность управления фазообразованием и высокая температура пропитки ограничивают его применение. Метод искрового плазменного спекания использует пропускание импульсного тока через пресс-форму, с порошковой реакционной смесью, что обеспечивает высокие скорости нагрева и локальное плавление на контактах частиц, позволяя совмещать синтез и консолидацию за короткое время; недостатками являются ограниченный размер образцов, высокие стоимость оснастки и риск науглероживания. Сверхзвуковое ударное прессование – альтернативный подход, при котором под действием высокоскоростного газопорошкового потока и электрического тока реализуется локальное плавление на контактах агломератов, что даёт высокую плотность и сохраняет наноструктуру. Литейная металлургия заключается в выплавке и разливке расплава в слитки; она пригодна для *in situ* армирования благодаря протеканию реакций в жидкой фазе, но трудно обеспечить однородное распределение упрочняющих частиц. Газофазный синтез (газофазная карбидизация) представляет собой реакцию взаимодействия компактированного титана с углеводородным газом (например, метаном) при относительно низкой температуре (750°C), однако требует последующего вакуумного спекания при ≥1100°C и применим преимущественно для титановых матриц.

Каждый из рассмотренных методов имеет как свои преимущества, так и недостатки. Наиболее эффективным представляется механохимический *in situ* подход, который позволяет существенно расширить концентрационные возможности введения упрочняющей добавки: обеспечивать

металломатричные композиты как высоким, так и значительно более низким содержанием высокодисперсной упрочняющей фазы, сохраняя в обоих случаях однородность её распределения в металлической матрице.

Среди других методов СВС наиболее близок к механохимическому синтезу, и ряд представлений и критериев, разработанных для СВС, был привлечён для объяснения механохимических реакций в высокодисперсных системах. Изначально механическая активация порошковых смесей для СВС использовалась как предварительная стадия, а также для последующего диспергирования продуктов СВС. Таких работ опубликовано очень много, в том числе и в Институте химии твёрдого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН), например, работы М.А. Корчагина и соавторов [62–65].

Возможность самопроизвольного распространения волны химической реакции в смесях порошков химических элементов, приводящего к большому послойному саморазогреву системы и к образованию химических соединений, была обнаружена в 1967 году. В основе СВС лежит использование тепла, которое выделяется в ходе высокоэкзотермической реакции взаимодействия реагентов. В режиме СВС были осуществлены синтезы боридов, карбидов, нитридов, силицидов, оксидов и др. [66–70], а сам метод уже нашёл широкое применение в промышленности [71]. Обобщение результатов наблюдения за развитием процесса СВС в системах с участием жидкой фазы позволило установить последовательность взаимодействия [72, 73]. В зависимости от условий СВС может протекать в двух режимах: в режиме послойного горения [74] и в режиме объёмного теплового взрыва [75]. В режиме послойного горения химическая реакция после её локального инициирования самопроизвольно перемещается по веществу в виде узкой зоны (волны горения). Температура в волне горения изменяется от начальной до максимальной температуры горения за счёт тепловыделения химических реакций. Температура горения играет ключевую роль в протекании процесса СВС и формировании конечных продуктов. Диапазон температур горения от 2000 до 3500 К является типичным для СВС-процессов.

Режим теплового взрыва характеризуется протеканием реакции практически одновременно во всём объёме реакционной смеси при достижении критических условий (нагрева до температуры самовоспламенения). В этом режиме наблюдается очень быстрый рост температуры (со скоростью порядка тысяч градусов в секунду) почти одновременно во всём объёме образца, что приводит к быстрому завершению процесса. Для систем со сравнительно невысоким экзотермическим эффектом химической реакции и/или с высокой степенью разбавления исходной смеси реагентов конечным продуктом предпочтителен высокотемпературный синтез в режиме объёмного теплового взрыва, поскольку внешний нагрев позволяет компенсировать тепловые потери и обеспечить инициирование реакции по всему объему. При механохимическом получении ММК синтез керамической добавки идёт при существенном разбавлении металлом.

Основным недостатком СВС при получении ММК является высокая пористость конечного продукта и трудность контроля структуры из-за экстремально высоких температур и скоростей процесса. Существенным ограничением метода является предельная степень разбавления шихты: при превышении этого предела тепла экзотермической реакции недостаточно для поддержания горения, что делает невозможным получение композитов.

Предварительная механическая активация исходных компонентов в смесях «пластичный – пластичный» и «хрупкий – пластичный» уменьшает размер их частиц и увеличивает контактную поверхность между ними с формированием механокомпозитов, что имеет существенное значение для любых гетерогенных химических реакций, и влияет на параметры процесса СВС. Показано, что для активированных смесей значительно возрастает скорость горения от 0,3 см/с до 1,08÷1,26 см/с [66] и снижается температура начала взаимодействия [76]. Влияние активации на температуру начала взаимодействия и скорость горения для некоторых смесей компонентов представлено в Таблицах 1.1 и 1.2. Увеличение скорости горения при малых

временах механической активации объясняется увеличением поверхности раздела фаз компонентов и накоплением высокой концентрации дефектов.

Таблица 1.1 – Температуры начала взаимодействия в активированных и неактивированных смесях компонентов [76]

Реакции в смесях компонентов	Температура начала взаимодействия, °С	
	без активации	с активацией
2 W + C = W_2C	1000 - 1050	610 – 620
W + C = WC	1200	800
2 Mo + C = Mo_2C	1100	800
Mo_2C + C = MoC	не образуется	1000
Ti + C = TiC	1000	550
Ta + C = TaC	1500	620
Nb + C = NbC	1500	595
Mo + 2 Si = $MoSi_2$	1100	450
Ti + 2 B = TiB_2	900	600

Таблица 1.2 – Температура и скорость горения неактивированных и активированных составов Mn-Si [77]

Состав реакционной смеси	T_{max}, °С	$U_г$, мм/с
Без механической активации		
Mn + 25 ат.% Si	910	1,0
Mn + 68 ат.% Si	925	0,4
После механической активации		
Mn + 8,7 ат.% Si	1040	5,0
Mn + 68 ат.% Si	1000	3,5

Таким образом, метод СВС, несмотря на свои достоинства, имеет существенное ограничение – предельную степень разбавления шихты металлической матрицей, обусловленную тепловым балансом реакции. Механохимический подход позволяет значительно расширить концентрационные границы введения упрочняющей фазы и варьировать её содержание в широких пределах, особенно в высокоэкзотермических

системах, обеспечивая однородность распределения даже при высоких степенях разбавления инертной матрицей.

1.2.2.1 Механохимический метод

Применение механической активации для *in situ* синтеза ММК базируется на формировании на первой стадии процесса слоистых механокомпозитов «металл/углерод» (по механизму, описанному в разделе 1.2.1.1), характеризующихся высокой плотностью ювенильных межфазных границ, свободных от оксидных и адсорбционных пленок [52, 53, 55, 57, 58]. Развитая межфазная поверхность в таких прекурсорах обеспечивает высокую скорость последующих твердофазных или механически стимулированных реакций (МСР). Как и в процессах СВС, в высокоэкзотермических механохимических системах возможно целенаправленное разбавление реакционной шихты инертным металлом-матрицей. Это позволяет в одну стадию синтезировать наноразмерные частицы карбида, равномерно распределенные в металлической основе вне зависимости от разницы плотностей исходных реагентов, обеспечивая высокую сплошность межфазного контакта и повышенные физико-механические характеристики конечного композита.

Механохимический подход представляет особый интерес для *in situ* формирования ММК, поскольку процесс механической активации смеси компонентов ведёт к формированию слоистых композитов «пластичный металл/углерод». Металлические частицы подвергаются многократным ударам мелющих тел, что приводит к их пластической деформации и росту удельной поверхности. При этом разрушаются пленки адсорбированных загрязнений, и частицы вступают в контакт друг с другом ювенильными поверхностями, формируя слоистую структуру. По мере продолжения обработки происходит постепенное истончение этих слоев [52, 53, 55, 58]. Многими авторами показано, что на первом этапе механической активации формируются механокомпозиты [54, 55, 57, 58], которые можно рассматривать как морфологически стабильные структуры с большой плотностью

межфазных границ между исходными компонентами, обеспечивающие развитую контактную поверхность. Главной особенностью механохимически получаемых нанокомпозитов (механокомпозитов) является большая межфазная поверхность. Механохимический *in situ* подход позволяет избежать вышеуказанных проблем *ex situ* подхода за счет высоких скоростей реакции. Такой подход может решить задачи синтеза карбида и обеспечить высокую дисперсность, чистую межфазную границу и равномерное распределение высокодисперсных частиц несмотря на различие плотностей реагирующих компонентов, что особенно важно для получения ММК. При проведении механически стимулированных реакций в высокоэкзотермичных системах (как и при СВС) возможно разбавление смесей либо исходными компонентами, либо продуктами реакции, вследствие чего появляется возможность механохимически формировать упрочняющую добавку непосредственно в матрице. Это позволяет избежать проблем *ex situ* подхода, а именно, обеспечить высокую дисперсность упрочняющей добавки и равномерность её распределения в матрице, а также исключить загрязнение адсорбционными примесями, которые приводят к несплошности контактной поверхности между матрицей и упрочняющей добавкой. При формировании упрочняющих добавок непосредственно в матрице обеспечиваются высокие механические свойства металломатричных композиционных материалов.

1.3 Механохимический синтез

1.3.1 Особенности механохимического синтеза

Несмотря на сложность явлений, происходящих при деформировании и разрушении, в объяснении специфики механического воздействия на твердые тела наметилось несколько подходов, в каждом из которых отдается предпочтение одному из факторов.

Как указывалось выше, выделение тепла при механической активации связано с превращением кинетической энергии в тепловую в момент столкновения мелющего тела со стенкой барабана или другим телом, с

трением частиц, а также с пластическим течением материала. Все эти три источника могут быть ответственны за тепловое инициирование химической реакций. Исследования локальных разогревов при трении начаты Смекалом [78]. По Смекалу, теплота плавления есть верхняя граница избыточной энергии, которая может возникать при таких видах механических воздействий. В дальнейшем представления о локальных разогревах при трении развивались школой Боудена [79]. В результате исследований установлено, что площадь очагов разогрева составляет в среднем 10^{-2} –10^{-4} см^2, продолжительность их существования 10^{-5} – 10^{-3} с, а температурный скачок может достигать температуры плавления низкоплавкого компонента, но не превышать ее.

За счет трения твердых тел может реализоваться механизм контактного плавления для веществ, образующих эвтектическую пару. Жидкая пленка в местах их контакта появляется при температурах, значительно меньших, чем температура плавления чистых кристаллов. Экспериментальные исследования Савинцева с сотрудниками [80, 81], показали, что скорости контактного плавления для ионных кристаллов составляют 10^{-3}см/с. Кинетические аспекты локального плавления для смесей, обрабатываемых в планетарной мельнице, рассмотрены в работе [82].

Начиная с работ Бриджмена [83, 84], установлено, что приложение сдвига во время действия высоких давлений приводит к резкому ускорению твердофазных процессов. Такое воздействие сопровождается различными необратимыми явлениями, например, переходом из термодинамически неустойчивых модификаций в устойчивые, а также химическими превращениями: синтез соединений из элементов, разложение и т.д.

Свойства атомов на поверхности твердых тел отличаются от свойства атомов, находящихся в объеме кристалла. Получению атомночистых поверхностей твердого тела может служить раскол кристалла, при котором происходит разрыв химических связей и появление валентно-ненасыщенных атомов. Бутягиным [85] показано, что разрыв различных по природе химических связей энергетически более выгоден до электронейтральных

продуктов распада, чем до ионов. Таким образом, в поверхностных слоях при разрушении и появлении трещин возникают разорванные и деформированные связи. При комнатной температуре деформированные связи самопроизвольно сокращаются, а радикалы частично гибнут под действием сил трения. Согласно теории короткоживущих активных центров [86–90], стабилизация свежей поверхности, образующейся при разрушении твердых тел, не заканчивается релаксацией теплового возбуждения в течение 10^{-9} – 10^{-11} с, а продолжается более длительное время, порядка 10^{-4} – 10^{-7} с. За это время происходят перегруппировка химических связей, формирование электрического рельефа поверхности и другие процессы «химической» релаксации. Бутягин [91] предложил характеризовать механохимические процессы энергетическим выходом $g_м$, равным числу молей образовавшихся или прореагировавших частиц при затрате 1 МДж механической работы. Энергетические выходы механохимических процессов лежат в очень широком интервале — от 10^{-3} до 10^{2}, что обусловлено различием в механизмах инициирования механохимических реакций.

Метод механической активации, позволяющий создавать активные состояния в твердом теле, открывает определенную перспективу для ускорения таких реакций. Возможны несколько способов применения механической активации для этих целей: 1) предварительная активация исходных (или одного из исходных) компонентов перед термической обработкой; 2) предварительная активации смеси твердых веществ перед термической обработкой; 3) проведение реакции непосредственно в момент подачи механической энергии (механических процессов); 4) проведение реакции с одновременной механической активацией и термической обработкой.

В соответствии с термодинамикой направление реакции и степень превращения определяются изобарно-изотермическими потенциалами реакции ΔG. Реакция между твердыми веществами возможна, если

$$\sum \Delta G_{\text{продуктов}} - \sum \Delta G_{\text{реагентов}} = \Delta G_{\text{реакции}} < 0 \qquad (1.1)$$

Для реакции

$$A_{\text{тв}} + B_{\text{тв}} \rightarrow C_{\text{тв}} + D_{\text{тв}}(\text{или} AB_{\text{тв}}) \qquad (1.2)$$

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta G^0_{\text{реакции}} + RTln\frac{a_C a_D}{a_A a_B} \qquad (1.3)$$

где a_C, a_D, a_A, a_B – активности конечных и начальных продуктов.

Поскольку твердые вещества находятся при нормальном давлении и обладают активностями, равными или близкими к единице, $\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta G^0_{\text{реакции}}$. Таким образом, для определения направления реакции достаточно знать значение ΔG реакции в стандартном состоянии (T=298K, p=0,1 МПа). Если реакция термодинамически возможна ($\Delta G^0_p < 0$), то теоретически в смеси твердых веществ она должна идти до конца.

Характерной особенностью химических реакций в смесях твердых веществ является их стадийность и локализация процесса только в местах соприкосновения между исходными реагентами.

Основную роль в кинетике твердофазных реакций играют стадии собственно химического взаимодействия, зародышеобразования и диффузионного переноса через слой образовавшегося продукта. Химическое взаимодействие начинается на наиболее активных участках поверхности (выходы дислокаций, точечные дефекты и т. д.), здесь образуются ядра (зародыши) продукта реакции, рост и слияние которых приводят к появлению сплошной реакционной зоны. После образования продукта устанавливается стационарный диффузионный процесс переноса одного из компонентов к другому через слой продукта. Диффузионный массоперенос может происходить по нескольким механизмам: по объемному (по системе точечных дефектов), зернограничному и поверхностному. В твердофазных реакциях лимитирующая среда процесса изменяется по ходу реакции. Если на начальных этапах твердофазная реакция лимитируется собственно химическим взаимодействием, происходящим в механическом контакте, то после образования сплошного слоя продукта она переходит в диффузионный режим и лимитируется движением ионов или атомов через слой продукта.

При проведении реакций путем активации твердых смесей в измельчительных аппаратах не только измельчаются частицы и возникают точки контакта между ними, но и благодаря пластическому течению твердых тел точечные контакты превращаются в контакты по некоторой поверхности. Предельная контактная площадь определяется импульсом давления и твердостью частиц, причем с уменьшением размера частиц она возрастает. Таким образом, контактирование частиц и активация поверхности достигаются за счёт локального нагрева, давления и пластического течения материала.

1.3.2 Оборудование

Механическая активация твердого тела требует больших плотностей энергии в рабочем пространстве, и механохимические эффекты реализуются, в основном, в аппаратах с высокой энергонапряжённостью, которая характеризуется мощностью, приходящейся на единицу рабочего объема мельницы. Для осуществления механохимических превращений необходимо передать твердым реагентам энергию, соизмеримую с энергией кристаллической решетки. Для этого используют различные аппараты, например: энергонапряженные шаровые измельчители (аттриторы, вибрационные, планетарные), дезинтеграторы, вальцы и наковальни Бриджмена, экструдеры, генераторы ультразвука и ударных волн и др. Выбор зависит от требуемых энергии воздействия, объема, равномерности и степени измельчения. Основные характеристики, принцип работы, преимущества и недостатки измельчительного оборудования представлены в сравнительной Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Сравнение характеристик оборудования для механической активации порошковых материалов.

Тип мельницы	Принцип работы	Особенности	Преимущества	Недостатки
Аттритор	Лопасти перемешивают порошок с шарами в жидкой или сухой среде, обеспечивая хорошую дисперсию.	Особенно эффективна при измельчении мягких и липких материалов.	контроль температуры, высокая производи-тельность подходит для влажного и сухого помола.	сложность конструкции, затруднено извлечение порошка
Вибрацион-ная мельница	Барабаны с шарами подвергаются вибрации с высокой частотой, возникают множественные удары.	Применяется для реакционного синтеза карбидов, интерметал-лидов и др.	Очень высокая интенсивность помола, быстрый механохимичес-кий синтез	Высокий износ элементов, риск перегрева, шумность
Шаровая мельница	Барабаны вращаются с шарами и порошком, возникают трение и удары между частицами	Используется для масштабного предваритель-ного помола или грубого измельчения	Простота конструкции Подходит для предваритель-ного смешивания	Низкая энергия измельчения, длительный процесс (до 20–30 ч), неравномер-ное распределе-ние фаз
Планетар-ная шаровая мельница	Барабаны вращаются вокруг водила и вокруг собственной оси, возникают высокоэнергетичес-кие удары.	Наиболее широко используется в научных исследованиях и при синтезе нанокомпозитов.	Тонкое и сверхтонкое измельчение, высокая энергия измельчения, подходит для синтеза нанопорошков, управление режимами	небольшой объем загрузки, износ шаров и внесение загрязнений намолом

Механическая активация и механическое сплавление пластичных металлических порошков с твёрдыми и хрупкими карбидами в высокоэнергетических мельницах позволяют обеспечить интенсивное диспергирование компонентов и формирование развитой межфазной поверхности контакта, способствующей интенсификации межфазных взаимодействий и образованию механокомпозитов [92]. Основными

механизмами такого сплавления и формирования композитов являются конкурирующие процессы разрушения частиц и их сплавления, зависящие от соотношения пластических свойств компонентов. Степень диспергирования и характер распределения упрочняющей фазы определяются как режимами механической активации, так и соотношением металлической и керамической составляющих. Использование предварительно механоактивированных порошков позволяет обеспечить более равномерное распределение карбидных частиц при последующем спекании даже при существенной разнице плотностей компонентов [59].

Для диспергирования твердых тел находят применение аппараты различных конструкций, отличающиеся видом механического воздействия на вещество: в одном случае это может быть раздавливание, в других — удар, раскалывание, истирание и т. д. В современных измельчителях обычно сочетаются два или более вида таких воздействий. Для хрупких материалов, как правило, используют машины, в которых преобладают раздавливающие и ударные воздействия, для мягких — истирание, для волокнистых материалов эффективны разрывающие усилия и т. д.

В работе [93] по виду преимущественного нагружения выделены три типа мельниц:

1. Мельницы с низкой скоростью нагружения, преимущественно сжатием (шаровые, шарокольцевые, стержневые, бегуны, центробежные и т. д.).

2. Мельницы со средней скоростью нагружения, разрушающие в основном стесненным ударом (вибрационные, центробежно-планетарные, магнитно-вихревые и т. д.).

3. Мельницы с высокой скоростью нагружения, измельчающие материалы преимущественно свободным ударом (ударно-отражательного действия, ударные мельницы, дезинтеграторы и дисмембраторы, молотковые, струйные, роторные и т. д.).

Начиная с 1970-х годов [94], механическое легирование становится распространенным способом создания сплавов, и долгое время ключевую роль

в этом процессе играли аттриторы, где рабочими телами выступали шары, приводимые в движение лопастями вращающегося вала. Частота вращения вала варьировалась в широких пределах — от 2 до 20 $с^{-1}$, а длительность обработки составляла от 2 до 40 часов. Однако данные аппараты не могли обеспечить необходимую для механохимических процессов энергонапряженность и имели низкую производительность.

Перспективными высокоэнергонапряжёнными измельчительными аппаратами являются аппараты планетарного типа: планетарные и дифференциальные центробежные мельницы, разработанные Голосовым [95], Бушуевым [96] и другими [97–100]. Планетарные и дифференциальные мельницы отличаются от других измельчителей удельной силой воздействия на измельчаемые частицы и скоростью движения загрузки в рабочем барабане. Они работают по принципу гравитационного измельчения, который реализуется за счет взаимодействия двух центробежных полей. На Рисунке 1.4 представлена схема аппарата и конструкция с барабанами в обоймах, в которые под давлением подается вода, выполняющая роль смазки и охлаждающей среды [99].

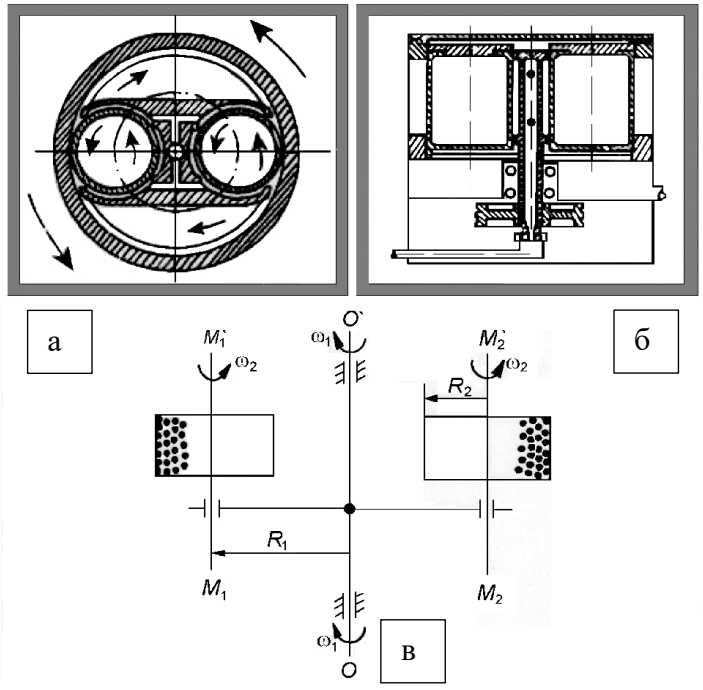


Рисунок 1.4 – Планетарная мельница:

а — вид сверху, б — вид сбоку, в — схема движения.

Планетарные центробежные мельницы отличаются от дифференциальных центробежных мельниц тем, что в планетарной передаче вращение барабана осуществляется с помощью вращающегося водила и неподвижного элемента. В дифференциальной мельнице барабаны и водило вращаются вокруг собственных осей независимо друг от друга. Применительно к центробежным мельницам (планетарным и дифференциальным), Жирновым [101] выделены три режима движения шаровой загрузки: 1) скольжение (истирание), при котором материал движется в направлении, противоположном направлению вращения барабана вокруг собственной оси; 2) перекатывание (ударный), которое описывается криволинейной траекторией материала, расположенного в виде сегмента; 3) вихревой, при котором материал, двигаясь по пологой криволинейной траектории, заполняет весь объем в барабане. Характеристики планетарных шаровых мельниц представлены в Таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Характеристики планетарных шаровых мельниц.

Тип мельницы	Модель (производитель)	Основные характеристики	Объем (загрузка)	Особенности и назначение
Планетарная шаровая	АГО-2, (АГО-2С, АГО-2У, АГО-3) (Россия, Новосибирск, ООО «НПО НОВИЦ»)	Скорость вращения: 1290-2220 об/мин Ускорение до 1000 м/с^2	Объем барабанов 135 мл	Охлаждение водой. Тонкое и сверхтонкое измельчение. Используется в лабораториях и научно-исследовательских центрах.
	Retsch PM 100 / PM 400 (Германия)	Скорость вращения: до 650 об/мин Количество станций: 1 / 4 Тип привода: планетарный	50 – 500 мл на стакан (до 4 стаканов)	Лабораторное оборудование высокого класса, подходит для синтеза нанопорошков и реактивного легирования.
	Fritsch Pulverisette 7 premium line	Скорость вращения: до 1100 об/мин Размер частиц: до <100 нм Автоматический контроль температуры	2 × 45 мл	Сверхвысокая энергия, используется в исследованиях наноструктур и реакций в твёрдой фазе.

Сравнительная оценка различных типов высокоэнергетических мельниц была проведена в работах [102] на одном тестируемом веществе – графите: измерялась величина удельной поверхности графита в зависимости от интенсивности воздействия, скорость роста удельной поверхности графита и работа, затраченная на образование поверхности графита. Скорость изменения теплового потока во времени определялась калориметрическим методом по нагреву вибрационной мельницы. В Таблице 1.5 представлены результаты этих измерений и сравнение мощности, из которых следует, что энергонапряженность для различных мельниц различается на несколько порядков, соответственно на несколько порядков должна различаться продолжительность механической обработки в них.

Таблица 1.5 – Сравнение мощности механохимических реакторов [102].

Тип мельницы	Частота, $с^{-1}$	Масса шаров, г	Отношение $М_ш/М$	∅ шаров, мм	Интенсивность энергетического воздействия, Вт/г
Планетарная АГО-2	11,4	100	26	9 5	10 7
Планетарная Pulverizette-7	4	53 107	26	9 7	0,3 0,09

Наиболее широко используемой высокоэнергетической планетарной шаровой мельницей является АГО-2, разработанная в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН. Она используется в лабораториях и научно-исследовательских центрах для механохимического синтеза, активации и сверхтонкого измельчения материалов. Преимуществами АГО-2 являются: высокая энергия помола; регулируемое водяное охлаждение, которое предотвращает перегрев и обеспечивает стабильные условия; широкий выбор барабанов и шаров для адаптации под конкретную задачу; надёжность и стабильность конструкции; безопасность работ.

Исследован режим работы и температурные характеристики шаровой планетарной мельницы АГО-2 с водяным охлаждением [99]: температура шаров в зависимости от режима работы мельницы, диаметра шаров, массы их

загрузки, газовой среды, вида и количества обрабатываемого материала, а также времени работы мельницы [103, 104]. Зависимость температуры шаров от их диаметра и времени работы мельницы представлена на Рисунке 1.5. Согласно опубликованным данным для активатора АГО-2, при использовании шаров диаметром 5 мм их температура может достигать 450–500°C в течение 5–10 мин обработки, при этом выход на температурное плато фиксируется через 7–8 мин. Это позволяет предположить реализацию аналогичных температурных режимов и в наших экспериментах. В условиях локального разогрева при механической активации возможно изменение характера деформационного поведения исходных порошков и изменение агрегатного состояния.

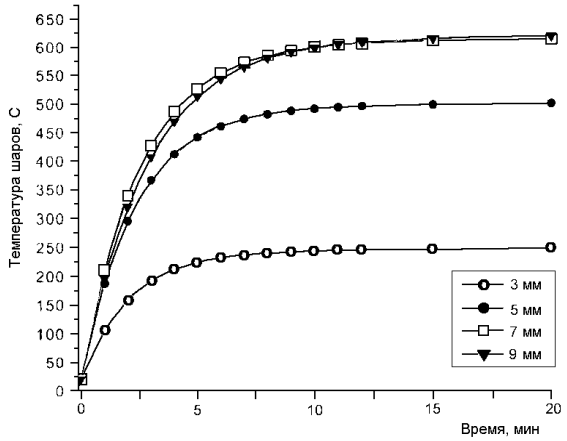


Рисунок 1.5 – Зависимость температуры шаров от времени в барабане без порошка [104].

Несмотря на очевидные достоинства механохимического подхода к синтезу, данный метод обладает серьезными недостатками, и главным из них является высокий уровень загрязнения конечных продуктов материалом мелющих тел, а также продуктами взаимодействия компонентов реакционной смеси с атмосферой, в которой проводится синтез.

Исследования [59, 105–107] показывают, что содержание кислорода и азота в продуктах может достигать десятков атомных процентов, причем кислород выступает не инертной примесью, а активным участником процесса, влияя на дефектность структуры и измельчение материала [106]. Даже

использование аргона не предотвращает загрязнения: содержание кислорода линейно растет со временем обработки и при длительной активации становится значительным [108, 109]. Износ шаров также вносит существенный вклад в загрязнение (содержание Fe в некоторых системах доходит до 60% [108]). Наиболее износостойкими материалами являются сталь ШХ15 и победит, однако использование победита ограничено его хрупкостью при высоких энергонапряженностях. Для снижения уровня загрязнений авторами [105] предложены такие меры, как использование чистых материалов и газов, предварительная футеровка шаров и барабанов, а также сокращение времени активации.

Ключевым способом минимизации загрязнения продуктов является сокращение длительности механоактивации. Достичь этого можно путём целенаправленного использования реакций с высокой скоростью протекания (за счет теплового взрыва) в условиях механического воздействия. Особенно перспективны для этого системы с высокими энтальпиями смешения. Высокие скорости процесса в данном случае обусловлены несколькими факторами: интенсивным диспергированием твердого металла в присутствии жидкого, хорошей смачиваемостью и, как следствие, образованием большой контактной поверхности. На этой поверхности в системах с отрицательными энтальпиями смешения практически мгновенно формируется интерметаллид.

Механически стимулированные реакции (МСР) представляются наиболее перспективным подходом для механохимического формирования ММК, поскольку механохимические реакции в режиме МСР объединяют два основных фактора, обеспечивающих высокие скорости реакций: выделение значительного количества тепла экзотермических реакций синтеза упрочняющих частиц и возможность появления жидкой металлической фазы за счет (вследствие) плавления матричного металла или наличия эвтектических точек. Температурные условия для систем металлическая матрица – металлический дисперсоид определяются металлической составляющей дисперсной частицы.

1.3.3 Механически стимулированные реакции

Ранее было показано, что избежать основных недостатков механохимического подхода к синтезу возможно сокращением времени пребывания смеси реагирующих веществ в барабанах механоактиватора и подбором систем, в которых механохимические реакции будут идти с высокими скоростями. Это системы «твердая – жидкая компоненты» (с максимальной контактной поверхностью) или системы с высокими энтальпиями реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Объединение этих двух важных параметров возможно в случае проведения механохимического синтеза в режиме механически стимулированной реакции (МСР).

Первые систематические исследования самораспространяющихся реакций, вызванных механическим воздействием, были проведены Чакаровым с соавторами [110], которые изучали образование халькогенидов металлов из смесей порошков элементов. Механохимическое восстановление оксидов более активными металлами в режиме МСР было выполнено Шафером и МакКормиком [111]. Было показано, что, в основном, реакции такого типа идут в три этапа:

– индукционный период, в течение которого система достигает некоторого критического состояния;
– зажигание и распространение фронта реакции (выделение тепла приводит к резкому подъёму температуры);
– механохимическое окончание, поскольку СВС реакция часто идет не до конца.

Продолжительность индукционного периода зависит, главным образом, от условий измельчения и экзотермичности реакционной системы.

Ф.Х. Уракаев и В.В. Болдырев с соавторами предположили, что зажигание в системе происходит при достижении в ходе механической активации некоторого критического размера частиц, когда температура в центре частиц в момент их последнего ударно-фрикционного взаимодействия

достигает температуры зажигания, т.е. реакция горения начинается, когда становится невозможным отвод тепла вглубь взаимодействующих частиц, что приводит к взрывному процессу [112].

По мере того, как небольшое количество порошковой смеси реагирует в процессе измельчения, теплота, выделяющаяся в ходе экзотермической реакции, распространяется и инициирует взаимодействие в непрореагировавшей части смеси элементарных порошков, давая новые порции продукта.

Существенный вклад в исследование МСР внесли Такач с сотрудниками [113–117]. На основании экспериментальных данных полагают, что механически стимулированные реакции, как и в случае обычного СВС, имеют место при адиабатической температуре более 1800К [118]. Часто вместо адиабатической температуры используют отношение теплоты реакции к удельной теплоемкости продукта при комнатной температуре, эта величина $\Delta H_{298}/C_{298}$ хорошо коррелирует с адиабатической температурой [119]. Равновесные термодинамические параметры недостаточны для предсказания горения. Достаточно высокая адиабатическая температура – необходимое условие. Очевидно, параметры микроструктуры реакционной смеси также оказывают большое влияние на возможность реализации МСР.

Время задержки инициирования МСР существенно зависит от энергонапряженности процесса. При механической активации порошков титана и бора в шаровой планетарной мельнице Fritsch P-5 смесь зажигалась после 80 мин активации. Продуктом МСР был монофазный диборид титана TiB_2 с размером частиц менее 1 мкм. Для синтеза TiB_2 в низкоэнергетической вибромельнице потребовалось значительно больше времени (~ 100 часов) [120].

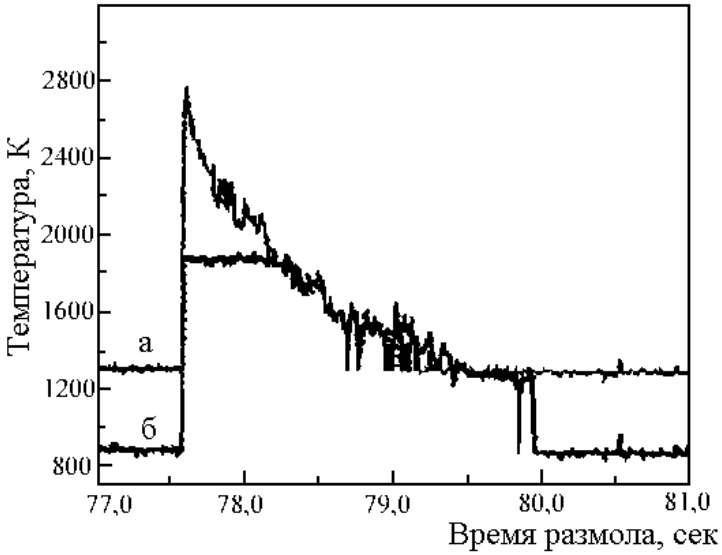


Рисунок 1.6 – Термограммы, полученные с двух пирометров в течение синтеза TiC при исходном составе Ti:C = 60:40 [13].

Экспериментальное наблюдение реакций МСР весьма затруднительно, тем не менее такие попытки описаны в [13, 121, 122]. МСР синтеза TiC проводили в кварцевом реакторе с высокоскоростной видеосъёмкой и двумя высокоскоростными инфракрасными термометрами. Наблюдения показали, что реакция происходит спонтанно, и при этом развиваются очень высокие температуры. Термограммы процессов в зависимости от состава реакционной шихты представлены на Рисунке 1.6. Для состава Ti:C=60:40 экспериментально измеренная температура горения составила 2773К, а для состава 70:30 – 2183К. В то же время повышение температуры на внешней стенке реактора невелико, оно составляет несколько десятков градусов. По мнению авторов [13, 121, 122], процесс начинается внутри порошковых частиц и инициируется локально. Реакции предшествует плавление более легкоплавкого компонента реакционной смеси, т. е. имеет место реакция с участием жидкой фазы. Реакция горения распространяется по цепному механизму и проходит в течение долей секунды. Общая кинетика процесса контролируется расплавленной фазой.

Повышение температуры в реакторе в ходе механической активации возможно не только за счет теплоты механохимических реакций, но и за счет

трения. Если температура плавления жидкой металлической фазы окажется ниже температуры, развиваемой за счет трения, то можно проводить механохимический синтез ММК за счет теплоты трения, как это было показано в работах [123–127]. Значительная площадь контактной поверхности в композите может быть обеспечена при механической активации смеси компонентов «пластичный-пластичный», что позволяет достичь достаточно высоких скоростей механохимических реакций.

1.3.4 Тепловые эффекты механической активации

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что при механической активации в барабанах высокоэнергетических мельниц развиваются значительные общие и локальные температуры. Основными источниками тепловыделения выступают работа сил сухого трения при взаимном проскальзывании частиц и мелющих тел, а также интенсивная пластическая деформация металлов, при которой более 90% подводимой механической энергии переходит в тепловую [128]. В связи с этим количественная оценка локальных температурных и барических импульсов в зоне удара становится ключевой задачей для понимания механизмов механохимического синтеза.

Уракаев и Аввакумов [82] рассчитали толщину расплавленной зоны, которая может образоваться в результате разогрева контактной области. Они нашли, что при размерах трущихся частиц порядка 10^{-4} см толщина расплавленного слоя может достигать 5×10^{-7} см, а температуры локального разогрева, с учетом возможности плавления обрабатываемых частиц, ограничиваются точками плавления их вещества.

Дэвис [129], исследуя процесс механического сплавления в системе Ge-Si, рассчитал возможное повышение температуры в мельничном барабане. Как оказалась, это повышение по сравнению с комнатной температурой составляло примерно 4÷10°. Расчеты температуры были выполнены по уравнению Шварца и Коха [130], которые исходили из того, что в процессе

механической обработки образуются слоистые композиты. Попадая между сталкивающимися шарами, они деформируются, в результате чего происходит локальный сдвиг друг относительно друга частиц, образующих эти композиты. Теплота, выделяющаяся в результате трения на межфазных границах, и является одним из источников нагревания материала.

Уракаев на основании уравнений Данника рассчитал температуры в контакте неорганических частиц, трущихся в барабанах при работе планетарно-центробежных мельниц. При этом время взаимодействия частиц с размерами $R \approx 1.63\times10^{-4}$ см составило $t \approx 5.3\times10^{-9}$ с. Для NaCl с теплопроводностью при 460К, составляющей $l = 4\times10^{5}$ эрг/с×см×К, максимальная локальная температура на поверхности трения частиц в конце их взаимодействия получилась равной 1030К, а время существования этой температуры – порядка 10^{-9} с.

Проведенные в более поздних работах Уракаева и Болдырева расчеты показали, что «физико-химический» эффект механохимических реакторов обусловлен реализацией кратковременных импульсов давления $d\approx10^{9}\div10^{10}$ Па и подъемом температуры. Наиболее высокие значения температурных импульсов ($\Delta T\approx10^{3}$К) обусловлены явлением «сухого» трения. Характерные пространственно-временные параметры ударно-фрикционного взаимодействия при размерах обрабатываемых частиц 10^{-6} м следующие: область локализации составляет 10^{-8}м, время реализации – $10^{-8}\div10^{-9}$ с [131, 132].

Эккерт с соавторами [133] также рассчитал локальное повышение температуры, возникающее в местах контакта. Расчеты проводились для экспериментов с использованием планетарной шаровой мельницы Fritch “Pulverisette-5”, работающей в режимах, которые обеспечивают скорости движения шаров 2.5; 3.6 и 4.7 м/с. В результате получены следующие значения прироста температуры: $\Delta T = 80°$ для скорости 2.5 м/с, $\Delta T = 167°$ для скорости 3.6 м/с, $\Delta T = 287°$ для скорости 4.7 м/с. По мнению авторов, к температуре, развивающейся в результате столкновения шаров, необходимо прибавить

среднюю температуру барабана, которая для указанных скоростей соответственно составляла 50, 80 и 120°С. Поэтому абсолютные температуры в местах контакта могут достигнуть 130, 247 и 407°С.

Компьютерное моделирование движения шаров в мельнице, которое позволяет определить потерю энергии при соударении с учетом конкретных условий каждого соударения, по-видимому, можно считать наиболее корректным способом вычислений [134, 135].

Расчет температуры в планетарном мехактиваторе в зависимости от размера шаров, их массы, степени заполнения ими барабана и других параметров мехобработки проведен Чердынцевым, Шелеховым, Калошкиным и др. [136, 137]. Показано, что характер движения шаров в барабане зависит от степени заполнения его шарами. При коэффициенте заполнения, равном 55 %, происходит переход от движения шаров «скоплением» к эффекту их «растекания» по стенке барабана. Этот эффект сопровождается резким падением значений энергонапряженности (мощности тепловой энергии, выделяемой в барабане) и температуры. Энергонапряженность и температура меняются в зависимости от коэффициента заполнения барабана по кривым с максимумом. При этом максимальная температура достигается при коэффициенте, равном 15 %.

Увеличение размера шаров при постоянном коэффициенте заполнения в большинстве случаев приводит к росту энергонапряженности и температуры. Показано, что при небольших степенях заполнения температура почти линейно возрастает с увеличением диаметра шаров. При степени заполнения 10÷15 % температура t = 400°С для шаров ⦸ = 3 мм, t = 455°С для ⦸ = 5 мм и t = 520°С для ⦸ = 9 мм. При больших степенях заполнения температура внутри барабана падает с увеличением размера шаров, что связано с уменьшением их количества.

Масса шара определяет его кинетическую энергию и, следовательно, должна существенно влиять на параметры механического сплавления и, в частности, на температуру. Изменять массу шара при неизменном диаметре

можно путем изготовления его из материалов с различной плотностью. Из всех материалов, для которых был проведен расчет, минимальное значение температуры разогрева имеет сталь. Это связано, по мнению авторов [103, 138], с относительно высоким значением теплопроводности железа, а также увеличенным по сравнению с другими материалами радиусом зоны контакта. Радиус контакта тем больше, чем меньше отношение модуля упругости в направлении, нормальном к площадке контакта, к плотности материала.

Увеличение площади зоны контакта повышает интенсивность теплообмена между шарами и снижает их среднюю температуру, облегчая отвод тепла к стенке барабана, сделанной из того же материала. Немного более высокую температуру имеют шары из стали ШХ-15, которые обладают большим радиусом контакта, но заметно меньшей теплопроводностью.

Экспериментальных работ по непосредственным измерениям локальных температур значительно меньше, чем расчетных. Изменение температуры в барабане вибромельниц измеряют с помощью термопар. Термопара крепится к стенке барабана, и за температурой можно следить в течение всего процесса обработки. При этом полагают, что температуры барабана, шаров и обрабатываемого материала равны или различаются незначительно. Кимура с соавторами [139], измерявший температуру стенки барабана в зависимости от скорости вращения мешалки аттритора, нашел, что температура порошков достигает 573К.

Гусев и Герасимов исследовали режимы работы и температурные характеристики шаровой планетарной мельницы АГО-2М с водяным охлаждением [103].

Для трех ступеней работы мельницы средние теоретические скорости движения шаров при отрыве от стенки барабана представлены в Таблице 1.6 [139].

Таблица 1.6 – Средние теоретические скорости движения шаров при отрыве от стенки барабана [139].

Ступень работы мельницы	Центробежное ускорение, G*	Обороты водила, мин$^{-1}$	Обороты барабана, мин$^{-1}$	Скорость движения шара, м/с
I	23	630	1290	4,67
II	46	890	1320	6,60
III	69	1090	2200	8,08

* Центробежное ускорение выражено в единицах гравитационного потенциала Земли.

В работе Гусева [139] показано, что в активаторах АГО-2М могут реализовываться ударный и вихревой режимы. То, что шары буквально «летают» по объёму барабана, подтверждено не только расчетами, но и результатами фотографирования шаров в процессе работы мельницы. Температура шаров, измеренная в [103, 139], зависела от режима работы мельницы, диаметра шаров, массы их загрузки, газовой среды, вида и количества обрабатываемого материала, а также времени работы мельницы. Последующие исследования подтверждают эти результаты [104]. Экспериментальные данные, полученные в [103], хорошо согласуются с расчетами, проведенными авторами работ [136, 137].

Экспериментальное определение средней температуры, устанавливающейся в мельничном барабане, проводили по температурам плавления реперных веществ [140]. Вещество с известной температурой плавления помещалось в специальный контейнер, который загружался в мельницу вместе с шарами и обрабатываемым веществом. В процессе мехобработки он принимал среднюю температуру в барабане, о которой затем судили по тому, произошло ли плавление реперного вещества (Таблица 1.7) [140].

Таблица 1.7 – Вещества, использованные в качестве реперных, и их температуры плавления [140].

Вещество	$T_{пл}$, °C
Нафталин	80,8
Сплав Вуда	115
Сплав $Cd_{32,3}Sn_{67,7}$	177
Олово	232
Свинец	327
Цинк	419

Таким образом, проведенный в данном разделе анализ литературных данных свидетельствует о повышении температуры при активации в шаровых мельницах даже без учета тепловых эффектов самой химической реакции.

1.3.5 Влияние жидкой фазы и адиабатической температуры

Наиболее предпочтительными являются системы, в которых адиабатическая температура больше температуры плавления металла ($T_{ад} > T_{пл}$), образующего дисперсоид, поскольку в этом случае жидкая металлическая фаза будет растекаться по поверхности твёрдой компоненты, обеспечивая тем самым контактную поверхность между твёрдой и жидкой составляющими на несколько порядков выше, чем при взаимодействии твёрдых веществ. Кроме того, в присутствии жидкой фазы работа разрушения твёрдой компоненты при механической активации уменьшается в сотни раз.

Механостимулированные реакции синтеза карбидов могут быть осуществлены в системах, для которых характерны высокая энтальпия образования карбидов и адиабатическая температура, превышающая температуру плавления карбидообразующего металла.

Карбид титана был механохимически синтезирован на различном оборудовании. Показано, что длительность синтеза (химической реакции) составляла от 0,5 до 36 ч [140]. Наиболее полно роль температурного фактора в МСР изучена на примере системы Ti–C. В работах [13, 121, 142–145] механохимический синтез TiC проводили в режиме МСР в кварцевом реакторе

с высокоскоростной видеосъёмкой и двумя высокоскоростными инфракрасными термометрами (см. раздел 1.3.3, Рисунок 1.6). Наблюдения показали, что развивающиеся в очаге реакции температуры вплотную приближаются к расчетным адиабатическим значениям: для смесей Ti:C = 60:40 и 70:30 расчетные величины $T_{ад}$ составляют 2614 и 1991К (при экспериментально зафиксированных 2773 и 2183К соответственно) [142]. Превышение этих значений над температурой плавления титана (1943К) гарантирует переход карбидообразующего металла в жидкое состояние, что переводит реакцию в высокоскоростной жидкофазный режим

1.3.6 Особенности механохимического взаимодействия твердого и жидкого компонентов

Как отмечалось выше, сокращение времени механической активации достигается при переводе синтеза в режим высокоскоростных экзотермических реакций [66, 105]. При этом в гетерофазных системах ключевым фактором, определяющим скорость химического превращения, выступает площадь межфазной поверхности контакта реагентов. Если при твердофазном взаимодействии частиц одного размера контакт осуществляется лишь по локальным участкам (точечным или плоскостным), то при переходе одного из компонентов в жидкое состояние площадь межфазного взаимодействия возрастает на несколько порядков и, при условии хорошей смачиваемости, приближается к полной геометрической поверхности твердой фазы [128, 145]. Это обусловливает экстремально высокие скорости механохимических реакций с участием расплавов по сравнению с чисто твердофазными процессами.

При химическом взаимодействии твердого вещества с жидким, как и при любой гетерогенной химической реакции, существует несколько обязательных стадий: перенос реагента к поверхности, на которой происходит реакция; собственно химическая реакция; отвод продуктов химического взаимодействия от реакционной поверхности. Лимитирует процесс самая

медленная из стадий. Это может быть и диффузионная стадия, когда скорость подвода реагентов и отвода продуктов определяется скоростью диффузии, и кинетическая, когда самым медленным является процесс химического взаимодействия. Для большинства систем, особенно на начальном этапе, основным параметром, определяющим скорость гетерогенной химической реакции, является величина контактной поверхности, когда скорость процесса лимитируется скоростью химического взаимодействия, а по мере увеличения количества продукта на границе раздела фаз бóльшую роль начинают играть диффузионные параметры.

Кинетические особенности механохимических реакций твердых тел с жидкостями будут различными в зависимости от того, образуется или не образуется на поверхности твердого тела слой продукта. В случае, когда продукт реакции не остается на поверхности твердого тела, скорость реакции должна быть пропорциональна этому показателю – общей площади поверхности твердого компонента [128].

Применение механической активации, при которой пленка продукта удаляется и постоянно возникает свежая поверхность, позволяет от диффузионного режима перейти к кинетическому.

Стрелецким и Бутягиным [144] выделены два режима протекания механохимической реакции газа с поверхностью: режим раскалывания и режим трения (поверхностного разрушения). В первом механическая энергия расходуется на образование поверхности, активные центры образуются на «свежей» поверхности, и скорость их возникновения пропорциональна скорости роста новой поверхности. Во втором режиме основная часть механической энергии расходуется на пластическое деформирование приповерхностных слоев материала в контактах отдельных частиц друг с другом и с материалом измельчительной аппаратуры.

Режим раскалывания играет основную роль в инициировании процесса до тех пор, пока удельная поверхность не достигнет нескольких $м^2/г$, затем оба

пути инициирования примерно равноценны, и при высоких значениях удельной поверхности определяющая роль принадлежит трению.

Известно, что жидкие металлы являются самыми активными ПАВ по отношению к твердым металлам [147]. Процесс диспергирования твердых металлов в присутствии жидких термодинамически чрезвычайно выгоден, поскольку существенно понижается поверхностная энергия измельчаемой твердой фазы. По мнению авторов [147], жидкий металл может проникать по границам зерен твердого металла. Проникновение жидких металлов по межзеренным границам поликристаллических образцов резко снижает их прочностные характеристики. Работа разрушения металла в контакте с расплавом снижается в сотни раз, что обеспечивает высокие скорости формирования «свежей» поверхности у твердофазного компонента. Исследование микроструктуры разрушенных в жидком металле образцов показало, что поликристаллические металлы обычно разрушаются по границам зерен.

Процессы смачивания и растекания будут оказывать существенное влияние на диспергирование твердой фазы в присутствии жидкой, поэтому следует остановиться на основных характеристиках этих процессов. Известно, что твердые металлы обычно достаточно хорошо смачиваются жидкими металлами, особенно в тех случаях, когда равновесные диаграммы состояния демонстрируют наличие интерметаллических соединений или твердых растворов. В бинарных металлических системах со сходными диаграммами состояния краевые углы тем меньше, чем ближе точки плавления металлов. Это наблюдение, по мнению авторов [148], указывает на связь смачивания с растворением твердого металла в жидком, поскольку оно идет тем интенсивнее, чем ближе температуры плавления металлов.

Благодаря эффектам смачивания и растекания контактная поверхность между твердой и жидкой фазами будет существенно выше, чем между твердой и твердой. Для твердофазных компонентов, для которых реализуется точечный контакт, контактная поверхность составляет незначительную часть

от общей поверхности частиц, вследствие чего скорости твердофазных реакций становятся значительными только для ультрадисперсных исходных реагентов. Оценка величины контактной поверхности соприкасающихся частиц одинакового радиуса r приведена в работе [145].

Значительно больше будет величина площади контактной поверхности в смеси жидкой и твердой фаз, и если твердофазный компонент хорошо смачивается жидким, то при достаточном количестве жидкой фазы величина площади контактной поверхности станет близка к полной площади поверхности твердофазной составляющей.

Примером хорошо изученной СВС системы, в которой реализуется пара «твердое – жидкое», может служить система Ti-C [68, 149, 150], в которой фазовый состав исходной шихты остается неизменным в зоне прогрева вплоть до температуры плавления металла. Затем расплавившийся титан быстро растекается по поверхности частиц углерода, и одновременно происходит зарождение мелких частиц продукта реакции – карбида титана.

На примере смесей Ti+2B (размер частиц бора 0,1 мкм и 1,10 мкм) изучено влияние размера частиц бора на структурообразование боридов. При размере частиц 5–10 мкм расплав растекается по их поверхности в виде тонкой пленки. Для тонкодисперсных частиц (<1 мкм) происходит капиллярное растекание: расплав пропитывает рыхлый слой, а капиллярное давление, многократно превышающее прочность сцепления частиц, обеспечивает их перегруппировку и втягивание в объём расплава. Реакция начинается одновременно с плавлением, и первичным продуктом является TiB_2. Если температура горения не превышает точки плавления наиболее тугоплавкого реагента, зерна TiB_2 образуют слой на границе раздела твердой и жидкой фаз [68, 149–152].

Для большинства гетерогенных химических реакций между жидким и твердым компонентами, что особенно видно на примере СВС, скорость образования этих реакций на начальном этапе определяется скоростью растекания жидкой фазы по твердой, то есть скоростью формирования

контактной поверхности. После того, как все возможности увеличения контактной поверхности исчерпаны, при нарастании толщины слоя продуктов реакция замедляется и переходит в диффузионный режим.

Для осуществления реакции в кинетическом режиме необходимо постоянное формирование «свежей» поверхности твердофазного компонента. Механохимический подход к решению задачи поддержания реакции в кинетическом режиме представляется наиболее перспективным, поскольку механическая активация является одним из эффективнейших способов формирования «свежей» поверхности у твердофазных компонентов, как за счет диспергирования твердого, так и за счет трения.

Анализ литературных данных по взаимодействию между твердым и жидким компонентами позволяет предположить, что механохимическое образование продукта может происходить с очень высокими скоростями вследствие чрезвычайно больших скоростей образования «свежей» поверхности твердофазного компонента, как за счет высоких скоростей диспергирования твердых компонентов в присутствии жидких, так и за счет отвода продукта реакции с поверхности частиц. Таким образом, очевиднoа перспективность механохимического метода получения в системах «твердый – жидкий» компоненты вследствие:

- большой контактной поверхности в исходной смеси;
- высокой скорости образования «свежей» поверхности твердофазного компонента и высокой скорости формирования межфазной поверхности (растекание);
- возможности реализации реакции только в кинетическом режиме.

Наиболее перспективными продуктами механохимического синтеза являются нанокомпозиты, которые могут служить прекурсорами для последующих гетерогенных реакций, например, термического синтеза.

1.4 Механокомпозиты – прекурсоры для консолидации

Исследования механизмов механохимических реакций показали, что первой стадией механохимического синтеза является диспергирование исходных компонентов с формированием из них механокомпозитов с чрезвычайно высокой контактной поверхностью между частицами, которая существенно влияет как на параметры спекания, в частности, температуру, так и на морфологию продуктов. Традиционные методы порошковой металлургии, заключающиеся в получении высокодисперсных порошков, приготовлении их смесей, прессовании и спекании, в ряде случаев оказываются непригодными, поскольку их использование связано с опасностью повышения уровня содержания атмосферных газов в конечном материале. С уменьшением размера частиц растет поверхность, на которой сорбируются газы, и при достижении наноразмеров их количество становится чрезвычайно большим, что ограничивает применимость ультрадисперсных порошков (УДП). Для УДП характерно, что уже на ранних стадиях спекания, даже в процессе нагрева до температуры изотермического спекания, наблюдается достаточно резкое увеличение среднего размера пор [153–155]. Механокомпозиты решают эту проблему, поскольку их наноразмерное состояние обеспечивает малую удельную поверхность контакта с атмосферой, сравнимую с крупнозернистыми порошками. Высокая плотность межзёренных границ (до ~20% приграничного вещества при 10 нм) создаёт значительный запас свободной энергии, что при термообработке ускоряет релаксационные процессы, повышает спекаемость и вызывает быструю рекристаллизацию с ростом зёрен на 6–7 порядков. Плотность при спекании возрастает с увеличением времени механической активации [162].

Для тугоплавких и непластичных веществ, таких как W, TiB_2, TiN, Si_3N_4, перспективен вариант жидкофазного спекания, особенно для систем, в которых отсутствует взаимная растворимость компонентов. Одной из задач для таких систем является снижение содержания легкоплавкого компонента, а это возможно лишь в случае высокой гомогенизации смеси, которая

достигается только при нанометрическом уровне, причем толщина слоя легкоплавкого компонента должна быть значительно меньше размера зерна тугоплавкого. Механохимический подход к решению этой задачи наиболее перспективен и технологичен в сравнении с традиционными методами [157, 158].

Показано, что применение механокомпозитов в качестве исходного материала, особенно при жидкофазном спекании [159], значительно ускоряет процесс, снижает пористость конечного продукта и обеспечивает высокую плотность и твердость материалов. Консолидированию нанокомпозитов посвящено много работ [160, 161].

Для сохранения наноструктуры в объёмном материале необходимо создать условия эффективного спекания и уплотнения с минимальным ростом зёрен или частиц. Для определения таких условий были проведены исследования эволюции микроструктуры нанокомпозита TiB_2-Cu в условиях, сильно отличающихся по способу и времени воздействия (термический отжиг, спекание методом электронно-лучевой порошковой металлургии (ЭЛПМ), спекание электрическим током, взрывное компактирование).

Наиболее перспективен процесс спекания электрическим током методом Spark Plasma Sintering, который включает одновременное воздействие на образец постоянного тока в импульсном режиме, температуры и давления. Импульсный режим способствует образованию локальных высокотемпературных точек в объёме образца и их перемещению в процессе спекания, а также быстрому охлаждению межчастичных контактов. Изучению механизмов электроискрового спекания (ЭИС) посвящены работы [162–166]. Было изучено консолидирование методом ЭИС механохимически синтезированных композитов металл/интерметаллид [167, 168]. Метод ЭИС нашел широкое применение для консолидации металломатричных композитов, сохраняя мелкое зерно и однородность распределения высокодисперсных керамических частиц в металлической матрице [40, 169–178]. Именно этим объясняются высокие значения прочности и

микротвёрдости спеченных образцов. Использование быстрых методов консолидации сводит к минимуму рост частиц упрочняющей фазы.

Выбор металлических матриц для систем

Ранее упоминалось, что компоненты для создания ММК подбирают, исходя из того, какими свойствами должен обладать материал.

Металлы являются основой конструкционных материалов, но имеют такой недостаток, как высокотемпературная ползучесть, и устранить его возможно введением высокодисперсных термодинамически устойчивых частиц, обладающих высокой твердостью, то есть, созданием ММК. Добавление 20-50 об. % таких частиц позволит сформировать единую дисперсно-упрочненную гетерогенную композитную систему. В таких композитах механические свойства определяются не только свойствами и характеристиками металлической матрицы и упрочняющей фазы, но и особенностями границы раздела. Определяющими свойствами композита являются: степень дисперсности, однородность распределения и чистота межфазной поверхности.

Среди возможных упрочняющих фаз особый интерес представляет **карбид титана (TiC),** так как обладает высокой температурой плавления, твердостью, теплопроводностью, коррозионной стойкостью, и устойчивостью к радиационно-индуцированным дефектам и хорошей смачиваемостью большинством металлов. МХС TiC очень хорошо изучен и частично описан выше, синтез идет в режиме МСР с участием жидкой фазы, ИП составляет 4 мин.

Опираясь на необходимые физические характеристики, исследуем как свойства матрицы влияют на формирование упрочняющей добавки, что является актуальной научно-технической задачей.

Медь – мягкий (по Бринеллю ~35-40 кгс/мм²) и пластичный металл с $T_{пл}$ 1085°C и плотностью 8,92 г/см³. Обладает высокой электро- и теплопроводностью, уступая только серебру. Широко применяется в

электротехнике и машиностроении. Эффективно упрочняется тугоплавкими оксидами и карбидами. Приобретенное сочетание жаропрочности и электропроводности приводит к возможности изготовления из ММК на основе меди электроконтактов, обмоток роторов электродвигателей, трубчатых теплообменников. Медь, упрочненная карбидом, обладает уникальным комплексом свойств, таких как высокая теплопроводность и согласованность по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) с функциональными материалами электроники.

Никель – умеренно твердый (по Бринеллю ~70-80 кгс/мм²) и пластичный металл с $T_{пл}$ 1455°С и плотностью 8,90 г/см³. Обладает высокой коррозионной стойкостью (на воздухе не окисляется даже при нагреве до 500°С) и благодаря этому используется для изготовления защитных покрытий. Области применения никеля включают производство нержавеющих и жаропрочных сталей, защитных покрытий (никелирование), катализаторов, сплавов с особыми свойствами: монель-металл (Ni + Cu) — против коррозии в морской воде (лодки, винты); инвар (Ni + Fe, ~36% Ni) — сверхнизкий коэффициент теплового расширения (используется в эталонах мер длины, маятниках часов); Нихром (Ni + Cr) — жаропрочный электронагревательный материал (спирали утюгов, фенов, тостеров); пермаллой (Ni + Fe) — высокомагнитный сплав для трансформаторов. Никелевые ММК главным образом применяют в авиационной и космической технике для изготовления деталей двигателей, лопаток газовых турбин, камер сгорания, форсажных камер авиационных двигателей, теплозащитных панелей, а также сосудов и трубопроводов, которые могут быть подвержены воздействию температур до 1900ºС, невысоким напряжениям и работающие в агрессивных средах.

При упрочнении Ni-матрицы высокодисперсным TiC в ходе синтеза возможно образование эвтектик системы Ni-Ti. Никель практически не растворим в углероде. В системе Ni–C образуется метастабильный карбид Ni_3C, устойчивый при температурах выше 1950ºС и ниже 950ºС. Обладая высокой диффузионной подвижностью, углерод насыщает никелевую

матрицу за короткое время, поэтому главными разупрочняющими факторами в Ni–C являются растворение углерода и рекристаллизация вследствие проникновения никеля. ММКМ на основе никеля обладают высокой жаропрочностью.

Титан — легкий (плотность 4,51 г/см³), хрупкий металл с высокой удельной прочностью и исключительной коррозионной стойкостью, $T_{пл}$ 1670°C. Максимальная рабочая температура титана около 600°C. Армирование титана и его сплавов повышает жесткость и расширяет диапазон рабочих температур до 1300-1400ºC. Это металл для аэрокосмической, авиационной, ракетной и военной промышленности, для тех случаев, когда нужно максимальное соотношение прочности к весу и абсолютная коррозионная стойкость, например, вентиляторные и компрессорные лопатки газовых турбин, детали обшивки фюзеляжей, крыльев и пр., где возникает необходимость в материалах, выдерживающих температуру эксплуатации до 800°C. В химической промышленности эти материалы можно использовать для резервуаров, реакторов и других емкостей, работающих под нагрузкой в агрессивных средах.

Молибден — твердый тугоплавкий металл с $T_{пл}$ 2623°C, хрупкий при температуре до 300°C, пластичный и ковкий при нагреве выше ~700-800°C. Благодаря его жаропрочности и устойчивости к высокотемпературным перепадам он находит широкое применение в аэрокосмической технике. Сочетание коррозионной и радиационной стойкости позволяет применять Mo в ядерной энергетике, например, в качестве оболочек тепловыделяющих элементов в ядерных энергетических установках. Применим для высокотемпературной и военной техники. Используется как легирующая добавка (0.5-8%) к сталям, обеспечивая жаропрочность и износостойкость. Не становится хрупким на холоде, поэтому используется для изготовления космических и авиационных двигателей, бурового инструмента (нефтяные вышки), корабельных валов, стволов артиллерийских орудий, броневых сталей. Применим в электротехнике и электронике для изготовления сеток и

анодов мощных радиоламп (выдерживает нагрев), подложек для полупроводников, катодов для рентгеновских трубок (антикатод), нитей накаливания (вместо вольфрама там, где нужна пластичность). Тугоплавкие сплавы на основе титана–циркония–молибдена — работают до 1400°C (сопла ракет, формы для литья).

Несмотря на высокую тугоплавкость и сочетание механических свойств, традиционные молибденовые сплавы имеют ряд ограничений при эксплуатации в экстремальных условиях. К числу основных недостатков относятся склонность к разупрочнению при длительных высокотемпературных нагрузках, недостаточная абразивная износостойкость, а также структурная нестабильность под воздействием интенсивного нейтронного облучения, проявляющаяся в радиационном распухании и охрупчивании.

Заключение литературного обзора

Таким образом, анализ литературы показывает, что для создания высокотемпературных ММК наиболее перспективным является механохимический *in situ* подход, основанный на механически стимулированных реакциях карбидообразования в многокомпонентных смесях металлов и углерода. Данный подход позволяет решить проблемы, присущие традиционным *ex situ* методам (агломерация, низкая смачиваемость, оксидные загрязнения, неоднородное распределение высокодисперсных частиц в матрице металла. Ключевыми параметрами, определяющими возможность реализации МСР, являются высокая энтальпия образования карбидов и адиабатическая температура, превышающая температуру плавления карбидообразующего металла, что обеспечивает появление жидкой фазы и уменьшение времени синтеза. Полученные механокомпозиты могут быть успешно консолидированы с сохранением наноструктурного состояния.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты и условия синтеза

Для синтеза композитов в системах Cu–Ti–C, Ni–Ti–C, Ti–Ti–C и Mo–Ti–C использовали порошки титана марки ПТОМ-1 с размером частиц ~45 мкм, меди марки ПМС-1 с размером частиц ~70 мкм, никеля марки ПНК с размером частиц ~20 мкм (НПО “Русредмет”, Россия), молибдена марки МПЧ с размером частиц менее 5 мкм (ООО «ГК СММ») и сажи ПМ-15 с размером частиц ~0,2 мкм (Омсктехуглерод, Россия). Состав смесей был выбран таким образом, чтобы при полном превращении титана и углерода в карбид (стехиометрическое соотношение Ti/C) содержание карбида в композитах составляло 50 мас. %.

Для получения порошковых смесей системы Mo–TiC_p использовали порошок промышленного карбида титана (TiC) (производство Донецкий завод химреактивов, ТУ 48-42-6-84), полученного методом СВС. Соотношение C/Ti в карбиде титана составляло 0,97 (a = 0,4327 нм), размер агломератов менее 63 мкм (после рассева), размер первичных частиц 0,8–3,8 мкм. Готовили смеси состава (100–x) Mo+x TiC, где x = 20, 30, 40, 50 мас.%.

Механохимический синтез композитов проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ООО «НПО Новиц»), в атмосфере аргона высокой чистоты (АО «СИБТЕХГАЗ»). Объём стальных (сталь 40Х13) барабанов 150 $см^3$, диаметр стальных (сталь ШХ-15) шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемой смеси 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Длительность обработки составляла от 40 с до 20 мин.

2.2 Расчет адиабатической температуры

Адиабатическая температура ($T_{ад}$) является критерием оценки реакционной способности системы и рассчитана по стандартной термодинамической методике, основанной на энтальпийном балансе реакции [179]. В основе расчета лежит предположение о том, что все тепло,

выделяющееся в результате горения, затрачивается на нагревание продуктов реакции. За $T_{ад}$ принимается температура, при которой численное значение энтальпии продуктов сгорания совпадает с тепловым эффектом реакции. Для примера, представим расчет для системы 50 мас.% Cu + 50 мас.% (Ti+C). Количество вещества меди составляет 0,07868 моль, карбида титана 0,08351 моль. Тепловой эффект реакции $Q(TiC)=n\cdot\Delta_f H_{298}(TiC)=17,45$ кДж - это тепло расходуется на нагрев TiC и Cu. Затем, расчет ведется по критическим точкам с учетом теплоемкости.

1-й интервал: 298-1356К - тепло на нагрев до плавления меди. $T_{ср}=827$К

TiC:

$$C_p,ср \approx 49,5+3,5\cdot10^{-3}\cdot827 \approx 52,39 \text{ Дж/(моль·К)} \quad (2.1)$$

$$\Delta H(TiC)=0,08351\cdot52,39\cdot (1356-298)=4,63 \text{ кДж} \quad (2.2)$$

Cu(тв)

$$C_p,ср \approx 22,65+6,28\cdot10^{-3}\cdot827 \approx 27,84 \text{ Дж/(моль·К)} \quad (2.3)$$

$$\Delta H(Cu)=0,07868\cdot27,84\cdot1085=2,32 \text{ кДж} \quad (2.4)$$

Тепло на нагрев до плавления меди:

$$\Delta H_1=4,63+2,32=6,95 \text{ кДж} \quad (2.5)$$

2-й интервал: плавление меди (1356 К).

$$\Delta H_{пл}Cu=0,07868\cdot13,02=1,02 \text{ кДж} \quad (2.6)$$

Суммарно 7,97 кДж. Остаток тепла 9,48 кДж

3-й интервал: 1356-2868 К - ($TiC_{тв}$+$Cu_ж$), $T_{ср}=2112$ К

TiC:

$$C_p,ср \approx 49,5+3.5\cdot10^{-3}\cdot2112 \approx 56,89 \text{ Дж/(моль·К)} \quad (2.7)$$

$$\Delta H(TiC)=0,08351\cdot56,89\cdot1512=7,18 \text{ кДж} \quad (2.8)$$

Cu(ж)

$$C_p \approx 31,40 \text{ Дж/(моль·К)} \quad (2.9)$$

$$\Delta H(Cu)=0,07868\cdot31.40\cdot1512=3,73 \text{ кДж} \quad (2.10)$$

$$\Delta H_3=7,18+3,73=10,91 \text{ кДж} \quad (2.11)$$

4-й интервал: кипение меди при 2868К

$$\Delta H_{исп}Cu=23,98\text{кДж} \quad (2.12)$$

Q=42,86, следовательно искомая $T_{ад}$ находится в интервале 1356-2868 К. Далее, производим уточнение температуры в заданном интервале.

Остаток тепла:

$$Q=17,45-7,97=9,48 \text{ кДж} \quad (2.13)$$

$$C_{р,сис} \approx 0,08351 \cdot C_р(TiC)(T)+0,07868 \cdot 31,40 \quad (2.14)$$

Производим расчет по приближению: T≈2455К или 2182°С

Таким образом, $T_{ад}$ для системы 50мас.% Cu + 50 мас.% (Ti+C) составляет 2182°С.

По данной методике была рассчитана адиабатическая температура для всех систем и она составила: 3160°С для Ti+C, 1955°С для 50мас.% Ni + 50 мас.% (Ti+C), 1670°С для 50мас.% Ti + 50 мас.% (Ti+C), и 2565°С для 50мас.% Mo + 50 мас.% (Ti+C).

Доказательством участия жидкой фазы выступают экспериментальные факты: резкое сокращение индукционного периода, скачкообразный рост выхода продукта за короткий интервал времени, а также формирование относительно крупных и хорошо сформированных кристаллитов TiC на начальной стадии, в отличие от плавной твердофазной структурно-фазовой эволюции, в результате постепенного превращения веществ в локальных объемах при ударно-сдвиговом соударении.

2.3 Подготовка металлографических шлифов композиционных агломератов

Для исследования поперечного сечения частицы порошков и вырезанные фрагменты спеченных материалов запрессовывали в фенольную смолу с использованием горячего пресса Mecapress 3 (Presi, Франция). Затем проводили шлифовку прессовок абразивной бумагой, полировку алмазными суспензиями и коллоидным диоксидом кремния при помощи автоматической установки Mecatech 334 (Presi, Франция).

2.4 Структурные и фазовые исследования

2.4.1 Рентгеноструктурный анализ

Структурно-фазовое состояние образцов исследовали методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием CuK_α-излучения. Фазовый состав определяли с использованием базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали с применением программы Celref [180]. Количественный фазовый и структурный анализ выполняли методом Ритвельда с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS (Bruker, Германия) [181]. Размер кристаллитов (L) и микродеформации (e) оценивали с использованием “дубль-Фойгт” (doubleVoigt) методологии. В рамках методологии средний размер кристаллитов (L ±1 нм) рассчитывается с учетом функции Лоренца, а микронапряжения (e ±0,02 %) – функции Гаусса.

Состав карбида титана (соотношение C/Ti) определяли путем построения концентрационной кривой зависимости параметра решетки TiC_y от содержания углерода в соответствии с выражением (2.15), полученным в результате подгонки эмпирических литературных данных полиномом второго порядка (2.4) [182]:

$$a_{(TiCy)} = (0.42055+0.02665y–0.01456\ y^2) \pm 0.00005 \text{ нм} \quad (2.15)$$

Для описания кинетики механохимической реакции образования карбида титана использовали значения степени превращения α, выраженной (2.16) как отношение количества образовавшегося карбида N^{reg}, определяемого экспериментально по данным количественного фазового анализа, к теоретически рассчитанному N^t:

$$\alpha = N^{reg} / N^t \quad (2.16)$$

Состав карбида в системе Mo/TiC определяли из параметра решетки и правила Вегарда (2.17), где a_{MoC} =0,4266 ± 0,0001 нм, a_{TiC} = 0,4327 ± 0,0001 нм:

$$a_{(Ti_{1-x}Mo_x)C} = (1-x) \cdot a_{TiC} + x \cdot a_{MoC} \quad (2.17)$$

2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктуру и морфологические характеристики порошков анализировали на растровом электронном микроскопе EVO MA-15 (Zeiss, Германия) и электронном микроскопе HITACHI TM-1000 (Hitachi, Япония). Изображения получали в режиме обратно рассеянных электронов (BSE). Контраст на полученных изображениях обусловлен различиями в элементном составе областей.

Для сравнительного анализа морфологии и распределения частиц порошков по размерам исследовались образцы в виде свободно насыпанных порошков, закреплённых на проводящем углеродном скотче.

Металлографические шлифы для микроструктурных исследований готовили путём заливки порошков в эпоксидную смолу холодного отверждения с последующим механическим шлифованием и полированием.

2.4.3 Элементный анализ

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) порошковых смесей и металлографических шлифов выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра X-Max 80 мм^2 (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ, подключенного к электронному микроскопу EVO MA-15 (Zeiss, Германия).

Энергодисперсионный анализ (EDS) проводили с приставкой SwiftED—TM (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 15 кВ, подключенной к микроскопу Hitachi TM-1000.

2.5 Лазерный гранулометрический анализ

Гранулометрический состав и распределение частиц механоактивированных порошков по размерам исследовали методом лазерной дифракции (малоуглового рассеяния лазерного излучения) на лазерном анализаторе частиц MicroSizer 201 (ООО «ВА Инструментс», г. Санкт-Петербург, Россия). Измерения проводили в диапазоне размеров от 0,20 до 50

мкм, разбитом на 40 логарифмических размерных фракций (каналов). В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду (показатель преломления растворителя n = 1,333). Для разрушения непрочных вторичных агрегатов и получения устойчивой суспензии пробы порошков непосредственно в кювете прибора подвергали обработке встроенным ультразвуковым излучателем мощностью 200 Вт.

По результатам измерений строили дифференциальные гистограммы (весовую долю частиц в каждом размерном интервале, %IN) и интегральные кривые распределения (суммарную весовую долю частиц меньше заданного диаметра, %UNDER). На основе интегральных кривых определяли квантильные диаметры D10, D50 (медианный диаметр) и D90, соответствующие размерам частиц, ниже которых находится 10, 50 и 90 мас.% порошка.

Для количественной статистической оценки дисперсности и однородности порошковых смесей по полному профилю распределения (N=40 размерных каналов) рассчитывали следующие статистические параметры:

1. Средневзвешенный (среднемассовый) диаметр частиц

$$D' = \frac{\sum_{i=1}^{N} \omega_i d_i}{\sum_{i=1}^{N} \omega_i} \qquad (2.18)$$

где ω_i— массовая доля частиц в *i*-м размерном интервале (%IN), $d_i = (d_{i,min} + d_{i,max})/2$ — середина *i*-го размерного интервала.

2. Среднеквадратическое (стандартное) отклонение распределения

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \omega_i (d_i - D')^2}{\sum_{i=1}^{N} \omega_i}} \qquad (2.19)$$

3. Индекс полидисперсности (относительную ширину распределения по размерам, Span):

$$\mathrm{Span} = \frac{\mathrm{D90} - \mathrm{D10}}{\mathrm{D50}} \qquad (2.20)$$

Сопоставление данных лазерной гранулометрии со снимками сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволяло разделить вклады индивидуальных диспергированных частиц и плотных композиционных агломератов в общую морфологическую структуру порошков.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Влияние температуры плавления матрицы на динамику механохимического *in situ* синтеза TiC

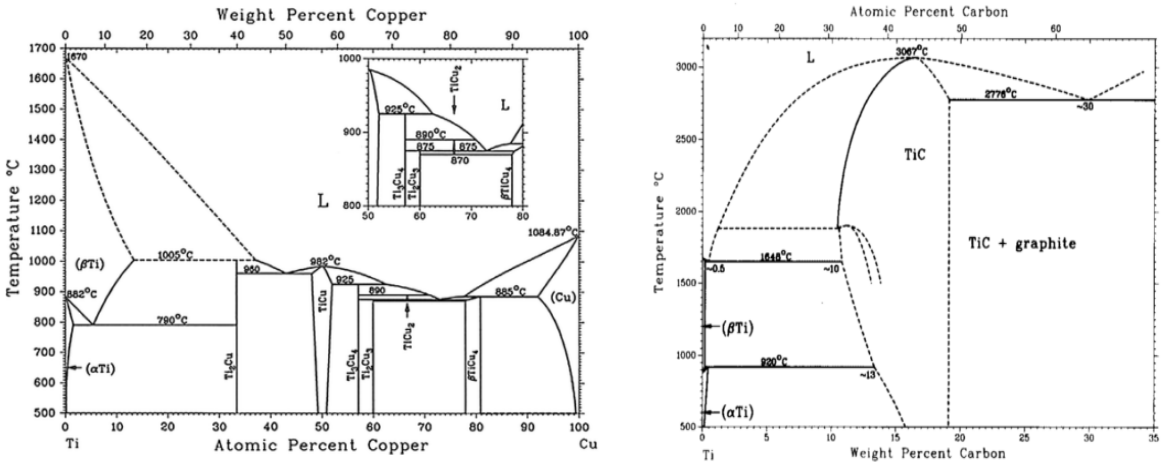
Для изучения влияния температуры плавления матричного металла на структурно-фазовую эволюцию и динамику синтеза карбида титана были выбраны матрицы с существенно отличающимися от титана температурами плавления.

Для сравнения динамики механохимического *in situ* синтеза карбида титана в металлических матрицах с разными температурами плавления были исследованы системы: Cu–Ti–C и Mo–Ti–C, в которых температура плавления матричных металлов Cu и Mo составляет 1085 и 2623°C, что существенно ниже и выше температуры плавления титана, которая составляет 1670°C.

Система Cu–Ti–C

Система Cu–Ti–C выбрана в качестве модельной для механохимического синтеза композита Cu/TiC, поскольку Cu не взаимодействует с C, и TiC является единственным карбидом, существующим в системе.

Для анализа химических взаимодействий в системе необходимо рассмотреть фазовые диаграммы состояния двойных систем: Cu–C, Ti–C, Ti–Cu [183]. Согласно диаграмме состояния двойной системы Cu–C, медь не образует карбидов. Диаграмма состояния двойной системы Ti–Cu представлена на Рисунке 3.7, *а*. Медь – металл с ГЦК-решеткой. Титан при комнатной температуре имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку (α-Ti), которая при температуре полиморфного превращения (882°C) переходит в объёмно-центрированную кубическую решетку (β-Ti). Увеличение содержания меди в твердом растворе Ti(Cu) снижает температуру полиморфного превращения титана. Титан хорошо растворим в меди, его растворимость составляет 8 ат. % при температуре 885°C [184].



а *б*

Рисунок 3.7 – Фазовые диаграммы систем: (*а*) – Ti–Cu, (*б*) – Ti–C [183].

Фазовая диаграмма системы Ti–C, представленная на Рисунке 3.7, *б*, свидетельствует, что TiC является единственным карбидом в системе. Карбид титана имеет широкую область нестехиометрии от $TiC_{0,48}$ до $TiC_{1,00}$ [185–187] Нижняя граница этого интервала соответствует концентрации вакансий в углеродной подрешетке, равной 50 ат. % [187]. В работе [188] схематично показано распределение вакансий углерода в различных кристаллографических плоскостях карбида титана разной стехиометрии. Карбид титана может быть получен из углерода и титана в режиме теплового взрыва (ТВ). При этом температура инициирования этой реакции значительно ниже температур плавления обоих реагентов, а максимальная температура теплового взрыва при отсутствии теплопотерь превышает 3000К (2727°C) [189, 190].

В системе Cu–Ti–C возможно протекание нескольких химических реакций:

$$Ti + C = TiC \qquad (3.7)$$

$$xTi + yCu = Ti_xCu_y \qquad (3.8)$$

$$Cu(Ti) + C = TiC + Cu \qquad (3.9)$$

$$Ti_xCu_y + xC = xTiC + yCu \qquad (3.10)$$

В Таблице 3.8 приведены стандартные энергии Гиббса, которые свидетельствуют, что наиболее выгодной реакцией является (3.7) и наиболее

термодинамически стабильным соединением является карбид титана TiC, который может быть синтезирован в режиме теплового взрыва.

Таблица 3.8 – Стандартные энергии Гиббса образования фаз в системе Ti–C–Cu [191].

Химическое соединение	Стандартная энергия Гиббса образования соединения, ΔG^0_f, Дж/моль (на 1 моль атомов)
TiC	−92400 + 6,275T
Ti_2Cu	−12131 + 4,688T
TiCu	−11206 + 3,272T
Ti_3Cu_4	−9748 + 2,278T
$TiCu_4$	−6011 + 2,339T

Параметры ТВ зависят от содержания меди и дисперсности реагентов: увеличение доли Cu (10–50 мас.%) или размера частиц Ti и C повышает температуру инициирования и снижает максимальную температуру процесса, тогда как для смеси Ti+C без Cu адиабатическая температура горения достигает 3160°C при радиусе частиц углерода <3 мкм (полное превращение в TiC) [192–194].

Расчетная адиабатическая температура в смеси 50 мас.% Cu + 50 мас.% (Ti+C) составляет 2182ºC, что существенно выше $T_{пл}$ титана (1670ºC) и меди (1085ºC), поэтому можно ожидать появления жидкой металлической фазы при температурах ниже $T_{пл}$ титана и, вследствие этого, сокращения индукционного периода механически стимулированной реакции образования карбида титана.

На Рисунке 3.8 приведены дифрактограммы продуктов механохимического синтеза, полученных в тройной системе Cu–Ti–C после МА. При механической активации в течение 90 с происходит интенсивная пластическая деформация частиц титана и меди, сопровождающаяся их

фрагментацией и уменьшением размера кристаллитов до ~33 и ~31 нм соответственно.

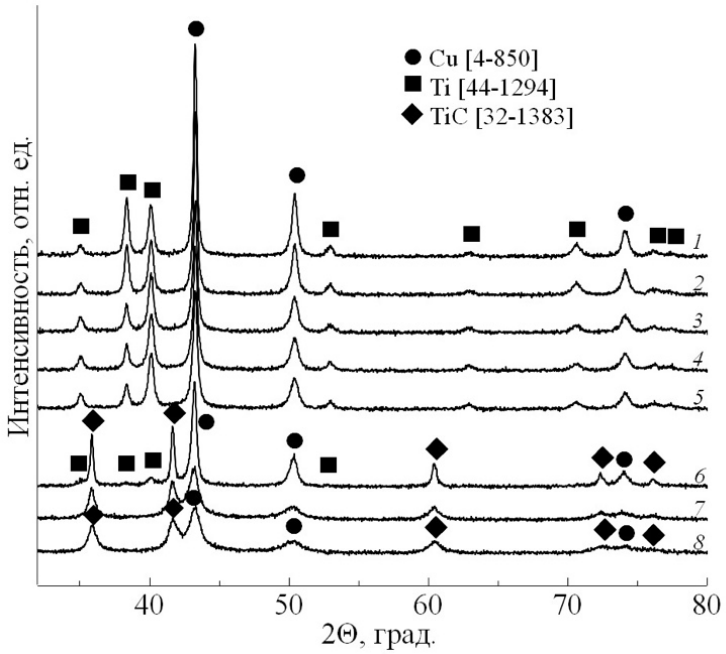


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза в системе Cu–Ti–C после МА в течение:
(*1*) 40, (*2*) 60, (*3*) 90, (*4*) 100, (*5*) 110 с и (*6*) 2, (*7*) 4, (*8*) 8 мин [196].

В диапазоне 90–110 с наблюдается увеличение параметров кристаллических решеток и уровня микродеформаций у титана и меди, что связано с накоплением структурных дефектов. На данном этапе синтеза карбид титана не образуется. После 120 с МА размер кристаллитов TiC составляет около 47 нм, уровень микродеформаций 0,24%. Однако после 120 с реакция образования карбида титана с соотношением C/Ti ~0,74 завершается практически полностью. Относительно большой размер кристаллитов карбида TiC и упорядоченная структура позволяют предположить, что TiC формировался из жидкой фазы, и указывают на значительное повышение температуры в процессе синтеза [195]. Рентгенографически обнаруживается остаточное количество титана (~6% по массе). Увеличение параметра решетки меди (Таблица 3.9) указывает на образование твердого раствора на основе меди Cu(Ti). При дальнейшей активации до 4 мин идет диспергирование

образовавшихся кристаллитов TiC до 18 нм, и уровень микродеформаций незначительно увеличивается до 0,59 %. К 8 мин механической активации размер кристаллитов TiC составляет 14 нм и уровень микродеформаций 0,69% (Таблица 3.9). Увеличивается количество и насыщенность титаном твердого раствора на основе меди. Уровень микродеформаций после 2 мин активации составляет 0,55%, к 4 мин возрастает до 1,38%.

Таблица 3.9 – Данные рентгеноструктурного анализа продуктов механохимического синтеза в системе Cu–Ti–C [196].

МА	TiC_x				Ti				Cu			
	Q, %	*a*, нм	*L*, нм	*e*, %	Q, %	*a*/*c*, нм	*L*, нм	*e*, %	Q, %	*a*, нм	*L*, нм	*e*, %
60 с	-	-	-	-	40	0,2953/0,4685	56	0,79	60	0,3616	41	0,36
90 с	-	-	-	-	42	0,2951/0,4684	33	0,63	58	0,3615	26	0,03
100 с	-	-	-	-	43	0,2955/0,4690	30	0,58	57	0,3619	29	0,38
110 с	-	-	-	-	44	0,2955/0,4690	32	0,66	56	0,3619	26	0,31
120 с	50	0,4323	47	0,24	6	0,2951/0,4705	21	0,96	44	0,3625	30	0,55
4 мин	54	0,4331	18	0,59	-	-	-	-	46	0,3627	16	1,38
8 мин	54	0,4327	14	0,69	-	-	-	-	46	0,3620	15	-

Примечание: 1. *Q* – содержание фазы в продукте; *a*, *c* – параметры элементарной решетки; *L* – размер кристаллитов; *e* – микродеформация. 2. Прочерк – параметр не определяли из-за отсутствия или низкого содержания фаз.

При МА в течение 2–4 минут содержание карбида титана меняется незначительно, в то время как его структурное состояние заметно меняется из-за фрагментации и частичного разупорядочения, сопровождающегося увеличением микронапряжений. Концентрация титана в твердом растворе Cu(Ti) увеличивается, что отражается на увеличении параметра решетки этой фазы. Увеличение микронапряжений сопровождается дальнейшим уменьшением размера кристаллитов.

Механическая активация в течение 4—8 мин приводит к увеличению разупорядочения в структуре карбида титана и обеднению углеродом.

Твердый раствор на основе меди распадается. Можно предположить, что формируется вторичный карбид титана. Обеднение карбида титана углеродом приводит к увеличению общей массовой доли упрочняющих частиц до 54 мас.% по сравнению с расчетной (50 мас.%).

Методом электронной микроскопии исследована морфология композитов, формирующихся в ходе механохимического синтеза. Композиты имеют агломерированную структуру, и в случае 2 мин механической активации размер частиц составляет от 12 до 15 мкм (Рисунок 3.9, б). С увеличением времени активации происходит диспергирование компонентов с сохранением морфологии и структуры частиц, средний размер уменьшается с ~15 мкм до ~7 мкм. При 4 мин механической активации размер основной массы частиц составляет от 7 мкм до 10 мкм.

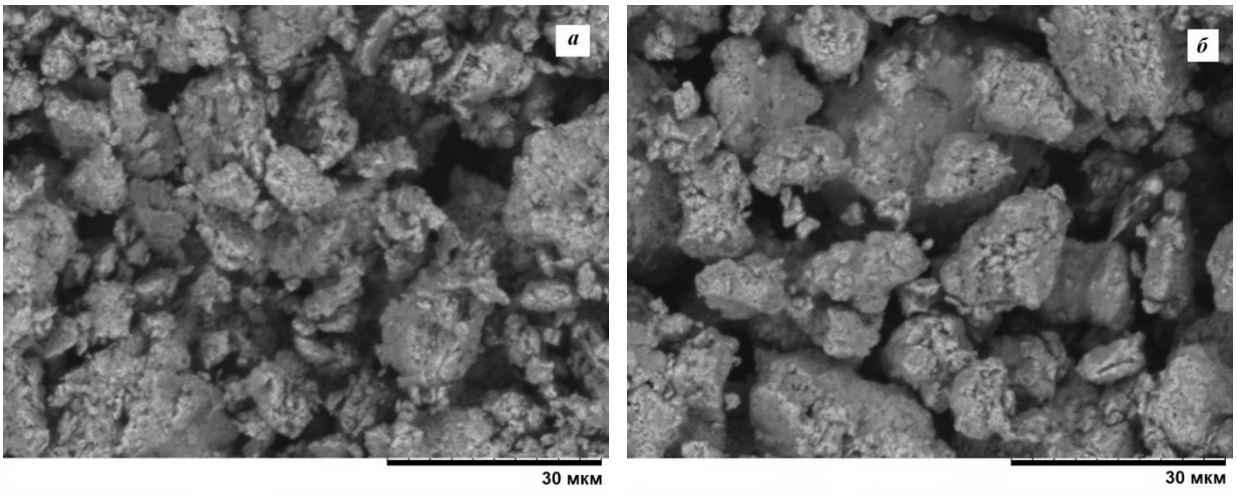


Рисунок 3.9 – СЭМ продуктов механохимического синтеза
в системе Cu–Ti–C после МА (*а*) 110 с, (*б*) 2 мин [196].

Таким образом, индукционный период реакции в тройной системе Cu–Ti–C составляет около 110 с. В течение следующих 10 с активации происходит быстрый синтез карбида титана с выходом продукта $\alpha \sim 1$. Наличие индукционного периода, за которым следует резкое ускорение химической реакции, указывает на то, что процесс протекает в механически стимулируемом режиме. Карбид титана образуется непосредственно в медной

матрице, что подтверждает механохимическое *in situ* формирование металломатричной композитной структуры Cu/TiC.

Система Mo–Ti–C

В системе Mo–Ti–C возможно одновременное протекание следующих химических реакций:

$$Ti+C \rightarrow TiC \ (\Delta H^0_{298} = -183{,}5 \text{ кДж/моль}) \quad (3.11)$$

$$2Mo+C \rightarrow Mo_2C \ (\Delta H^0_{298} = -46 \text{ кДж/моль}) \quad (3.12)$$

$$Mo_2C+C \rightarrow MoC \ (\Delta H^0_{298} = -10 \text{ кДж/моль}) \quad (3.13)$$

Фазовая диаграмма системы Ti–Mo представлена на Рисунке 3.10 [183]. Молибден реагирует с титаном с образованием непрерывного ряда твердых растворов между Mo и β-Ti ($\Delta H^0_{298} > -50$ кДж/моль). $T_{пл}$ твердых растворов монотонно возрастает от $T_{пл}$ титана 1670°C до $T_{пл}$ молибдена 2623°C.

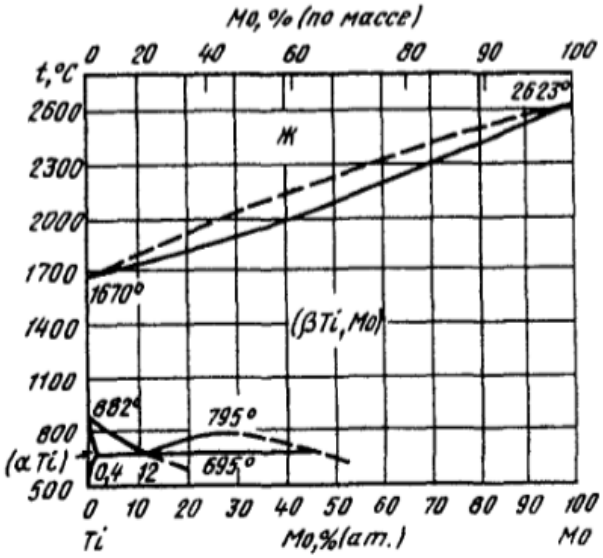


Рисунок 3.10 – Фазовая диаграмма системы Ti–Mo [183].

Рассчитанная адиабатическая температура образования карбида титана для исследуемого состава составляет 2565°C, что ниже температуры плавления молибдена, но превышает температуру плавления титана. Это может обусловливать появление расплава титана при механической активации и возможную реализацию жидкофазного механизма реакции.

В процессе механохимического синтеза в смеси протекает ряд структурных и фазовых превращений, фиксируемых методом рентгеновской дифракции (Рисунок 3.11).

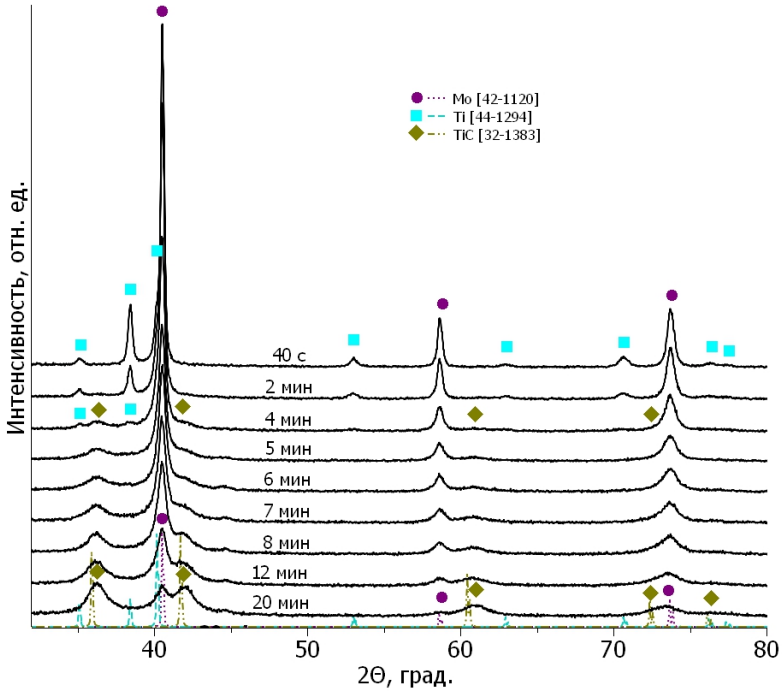


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза в системе Mo–Ti–C после МА в течение 40 с – 20 мин [196].

На начальной стадии механохимического синтеза, в интервале от 40 с до 2 мин МА, происходит интенсивное диспергирование исходных компонентов, о чем свидетельствует снижение интенсивности рефлексов исходных компонентов. При этом фрагментация титана происходит более интенсивно, чем молибдена (Рисунок 3.11, Таблица 3.10). Существенное уменьшение размеров кристаллитов молибдена и роста микронапряжений происходит после 4 мин МА.

Таблица 3.10 – Данные рентгеноструктурного анализа продуктов механохимического *in situ* синтеза в системе Mo–Ti–C [196].

МА, мин	TiC_x				Ti				Mo			
	Q, %	*a*, нм	*L*, нм	*e*, %	Q, %	*a/c,* нм	*L*, нм	*e, %*	Q, %	*a,* нм	*L*, нм	*e, %*
40 с	-	-	-	-	52	0,2949/0,4683	59	0,71	48	0,3146	84	0,42
2	-	-	-	-	44	0,2954/0,4685	55	0,71	56	0,3147	62	0,51
4	15	0,4289	9	-	19	0,2957/0,4690	15	-	66	0,3147	35	0,34
5	29	0,4294	7	0,61	-	-	-	-	69	0,3149	26	0,70
6	32	0,4298	9	-	-	-	-	-	64	0,3148	18	0,65
7	39	0,4301	7	-	-	-	-	-	57	0,3149	21	0,82
8	50	0,4309	6	-	-	-	-	-	45	0,3148	15	-
12	62	0,4302	6	-	-	-	-	-	33	0,3148	11	-
20	76	0,4295	7	-	-	-	-	-	18	0,3148	10	-

Примечание: 1. *Q* – содержание фазы в продукте; *a*, *c* – параметры элементарной решетки; *L* – размер кристаллитов; *e* – микродеформация. 2. Прочерк – параметр не определяли из-за отсутствия или низкого содержания фаз.

Сравнение изменения параметра решетки карбида титана от длительности МА показывает, что параметр решетки растет медленно, что может указывать на сильные внутренние напряжения. Надо отметить, что размер кристаллитов карбида титана на всем протяжении синтеза варьируется в диапазоне 6–9 нм, что указывает на процесс упорядочения без рекристаллизации.

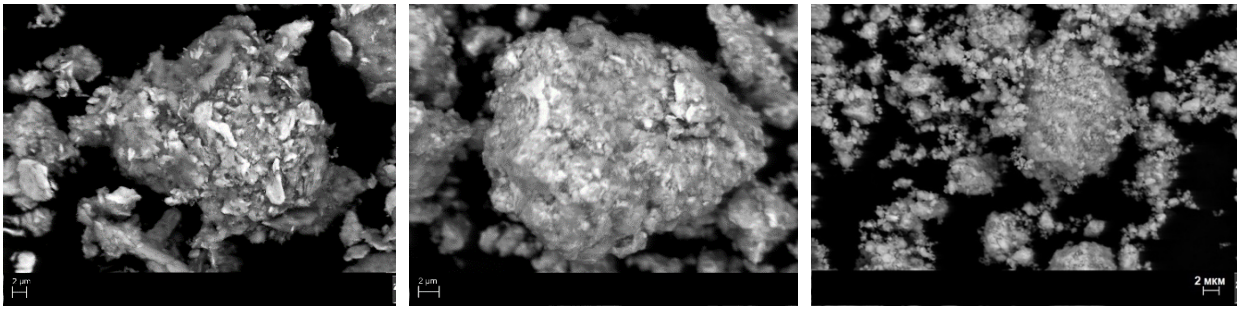
Теоретическая плотность TiC, формируемого в диапазоне 4–8 мин, рассчитанная по параметру решётки, снижается от 5,01 до 4,66 г/см^3. Таким образом, после 8 мин МА формируется дефектный, ненасыщенный углеродом карбид титана с экстремально малым размером зерна.

В ходе механохимического синтеза карбида параметры решетки металлического молибдена существенно не изменяются и составляют 0,3146 – 0,3149 нм (Таблица 3.10). После 12 мин МА интенсивность широких рефлексов 2Ѳ=35–37° и 41–43° увеличивается, а определяемое количество TiC

резко возрастает до 62 % и при дальнейшей МА – до 76%, что превышает рассчитанное содержание карбидной фазы TiC по балансу исходной шихты. Рентгенографически определяемая плотность карбида повышается до 6,223–7,491 г/см^3, а параметр решетки снижается до 0,4302 и далее до 0,4295 нм после 20 мин МА. Параметр решетки молибдена увеличивается до 0,3150 нм, что указывает на возможное формирование пересыщенного твердого раствора Mo(Ti), содержащего до 20 ат.% титана, а размер кристаллитов достигает предельных значений измельчения 10–11 нм.

По данным рентгеноструктурного анализа после 4 мин МА одновременно с карбидом появляется намол железа в количестве до 2 мас. %, и его содержание повышается до 6 мас.% после 20 мин синтеза. Железо присутствует в виде отдельной фазы и не образует химических соединений с углеродом.

Методом электронной микроскопии исследовано формирование композитов Mo/TiC в ходе механохимического синтеза (Рисунок 3.12).



а *б* *в*

Рисунок 3.12 – СЭМ продуктов в системе Mo–Ti–C после МА в течение (*а*) 2 мин, (*б*) 4 мин и (*в*) 8 мин [196].

С увеличением времени активации идет интенсивное диспергирование компонентов с сохранением структуры и морфологии частиц (Рисунок 3.12). К 4 мин МА меняется и морфология частиц. В интервале 40 с – 4 мин смесь порошков эволюционирует от композиционных агломератов до плотных гетерофазных агрегатов с размерами 10–20 мкм. После 8 мин МА происходит их диспергирование: средний размер частиц составляет 2–6 мкм.

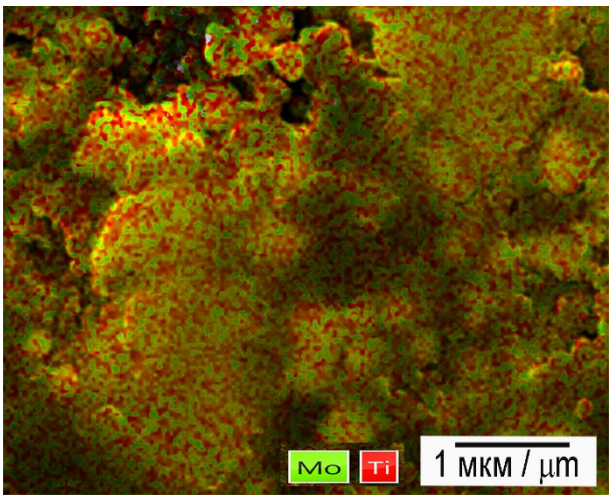


Рисунок 3.13 – Наложение характеристических излучений Mo и Ti в системе Mo–Ti–C после 8 мин МА.

Полученные данные распределения элементов (Рисунок 3.13) указывают на гомогенное распределение молибдена и титана.

Различие механизмов синтеза (жидкофазного в медной матрице и твердофазного в молибденовой) наглядно подтверждается статистическим анализом гранулометрического состава продуктов методом лазерной дифракции. В системе Cu–Ti–C после 2 мин МА формируются композиты с D10 = 4,72 мкм, медианным диаметром D50 = 17,2 мкм, D90 = 27,2 мкм, средневзвешенный размер D’ = 17,1 ± 8,1 мкм. При увеличении времени МА до 4 мин наблюдается сужение размерного распределения (индекс полидисперсности Span снижается с 1,31 до 1,14), D10 возрастает до 7,29 мкм, при D50 = 17,7 мкм, при этом около 77 мас.% порошка имеют размеры в интервале 9,5–28,8 мкм, а локальные моды при 4,2–4,8 и 7,2–8,3 мкм отвечают диспергированным частицам, фиксируемым методом СЭМ. Напротив, в системе Mo–Ti–C в ходе твердофазного синтеза при переходе от 4 к 8 мин МА происходит измельчение частиц, и D50 снижается в 3,5 раза — с 10,7 мкм (D’ = 12,0 ± 8,3 мкм) до 3,07 мкм (D’ = 7,0 ± 7,9 мкм), D10 снижается до субмикронного уровня и составляет 0,71 мкм, D90 = 19,0 мкм. Формируется распределение с доминирующим максимумом в субмикронной и микронной области (0,80–1,59 мкм), а суммарная доля тонкодисперсной фракции

(3,16 мкм) достигает 50,8 мас.% (включая 21,8 мас.% частиц размером менее 1,05 мкм).

Заключение к разделу 3.1

В данной работе проведено сравнительное исследование механохимического *in situ* синтеза TiC (при фиксированном содержании 50 мас.% Ti–C) в матрицах с температурами плавления, существенно отличающимися от титана. Показано, что температура плавления матричного металла является определяющим фактором, регулирующим механизм реакции. В системе Cu–Ti–C, для которой адиабатическая температура реакции составляет 2182°C, что значительно превышает температуру плавления меди (1085°C) и титана (1670°C), реализуется жидкофазный механизм синтеза. Индукционный период составляет ∼110 с, после чего в течение 10 с происходит практически полное образование TiC с размером кристаллитов 47 нм и соотношением C/*Ti*≈0,74–0,86, что свидетельствует о жидкофазном характере процесса.

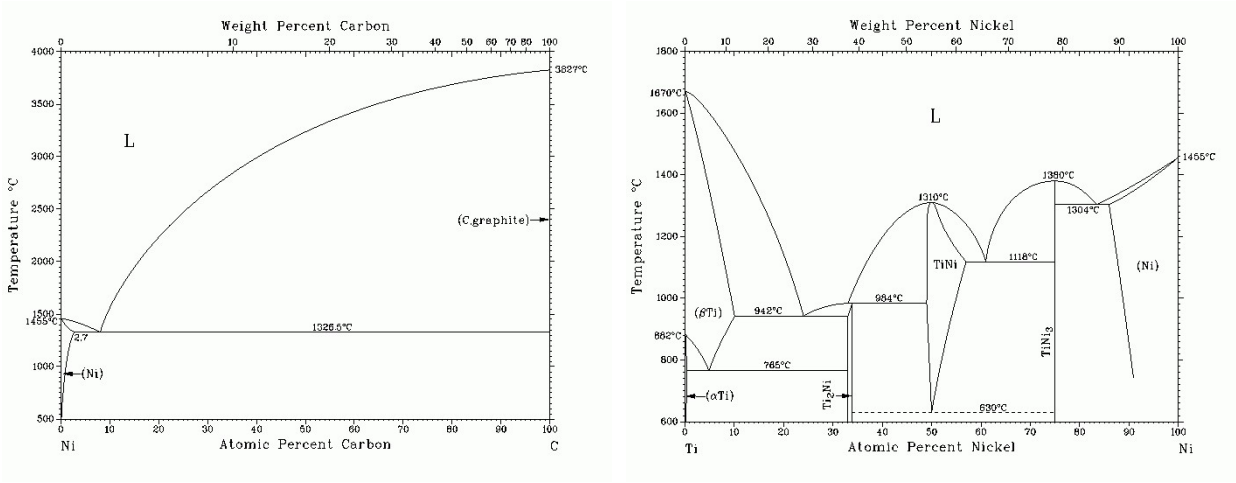
В системе Mo–Ti–C адиабатическая температура составляет 2565°C, что ниже температуры плавления молибдена (2623°C), но выше $T_{пл}$ титана. Реакция протекает по твёрдофазному механизму: образование TiC начинается только после 4 мин активации и происходит постепенно, с формированием сильно дефектного карбида титана с размером кристаллитов 6–9 нм. Параметр решётки Mo при этом практически не изменяется, однако после 20 мин активации наблюдается его увеличение до 0,3150 нм, указывающее на формирование пересыщенного твёрдого раствора Mo(Ti).

Таким образом, температура плавления матричного металла является одним из ключевых параметров, определяющих механизм и структурное состояние продуктов механохимического *in situ* синтеза TiC, что открывает возможности для получения металломатричных композитов.

3.2 Влияние эвтектик карбидообразующего металла и металла матрицы на динамику механохимического *in situ* синтеза карбида титана в металлической матрице

Система Ni–Ti–C

В тройной системе Ni–Ti–C, согласно равновесной диаграмме состояния, кроме взаимодействия Ti с C, возможно химическое взаимодействие Ni с C и Ni с Ti [183].



а *б*

Рисунок 3.14 – Фазовые диаграммы состояния (*а*) Ni–C и (*б*) Ni–Ti [183].

Согласно фазовым диаграммам состояния (Рисунок 3.14) систем Ni–C и Ni–Ti, возможно химическое взаимодействие Ni с C и Ni с Ti. Энтальпия образования карбида никеля составляет –38,49 Дж/моль, TiC (–183,5 кДж/моль). В отличие от Cu, Ni способен растворять углерод, однако, образование стабильного карбида никеля в условиях МА не подтверждается [197], поэтому и в нашем случае его образование маловероятно. В этой системе также возможно взаимодействие никеля и титана, которое может существенно повлиять на динамику механохимического синтеза карбида титана в никелевой матрице, поскольку в таких реакциях, как NiTi+Ni_3Ti и $NiTi_2$+Ti, возможно образование жидких эвтектик Ni−Ti с температурами значительно ниже температуры плавления титана ($T_{16,5ат.\%Ti}$ = 1304°C, $T_{39ат.\%Ti}$ = 1118°C, $T_{76ат.\%Ti}$ = 942°C). Это будет способствовать появлению жидкой металлической фазы и ускорению синтеза,

как и в системе Cu–Ti–C. При синтезе в системе Ni–Ti–C окончательными термодинамически стабильными фазами являются TiC и Ni.

$$Ti + C + xNi = TiC + xNi + Q \text{ [211]} \qquad (3.14)$$

Адиабатическая температура реакции довольно высока ($T_{ад}$ ~ 1955°C), что также может привести к образованию расплавов никеля, титана и их эвтектик.

Исследован механохимический синтез TiC в смеси Ti+C, разбавленной 50 мас.% Ni. Было показано, что, в отличие от бинарной стехиометрической смеси Ti+C, индукционный период реакции образования карбида был почти в два раза короче (4 мин в бинарной и 2 мин в тройной системах). При механохимическом синтезе в смеси, содержащей 50 мас.% никеля, уже через 2 мин активации было обнаружено значительное количество карбида титана (до 38 мас.%). Образовавшийся карбид имел высокое содержание углерода (C/Ti = 0,83) и размер кристаллитов ~27 нм, что указывает на выраженный термический эффект реакции. После 4 мин МА реакция завершилась: на дифрактограммах отсутствовали отражения исходных соединений, а фазовый состав состоял из карбида титана (47 мас.%) и никеля.

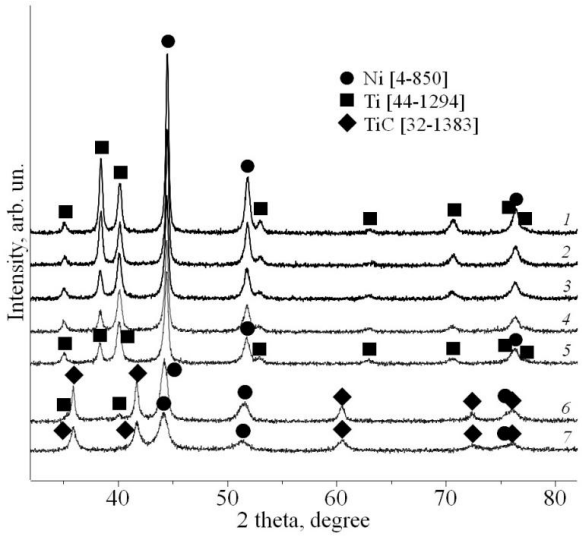


Рисунок 3.15 – Дифрактограммы продуктов механохимического *in situ* синтеза в системе Ni–Ti–C после *1* — 40, *2* — 60, *3* — 90, *4* — 100, *5* — 110, *6* — 120, *7* — 240 с МА [200].

Таким образом, полное взаимодействие титана с углеродом в никелевой матрице (при содержании никеля 50 мас.%) происходит за то же время, что и в стехиометрической бинарной системе Ti–C (за 4 мин), но индукционный период сократился до 2 мин. Такое ускорение реакции вызвано образованием переходной жидкой металлической фазы на границах зерен Ni/Ti.

Более детальное исследование показало, что индукционный период реакции образования TiC составляет около 110 с (Рисунок 3.15, Таблица 3.11). В течение последующих 10 с (со 110 по 120 с) образуется до 38 % TiC с высоким соотношением C/Ti – 0,83. На этом этапе около 7 % титана остается непрореагировавшим. Увеличение параметра решетки никеля свидетельствует о растворении титана в решетке никеля. В системе Ni–Ti титан легко растворяется в никеле (до 10–15% Ti при T > 600°C). Во время МА растворимость Ti в никеле может превышать равновесные значения (до 15–20 ат.% Ti) из-за высокой концентрации дефектов кристаллической решетки, интенсивного расхода механической энергии и быстрой диффузии.

Таблица 3.11 – Рентгеноструктурные данные продуктов механохимического *in situ* синтеза в системе Ni–Ti–C [200].

	TiC_x			Ti				Ni			
МА, с	Q, %	*a*, нм	*L*,нм	Q, %	*a/c,* нм	*L*,нм	*e, %*	Q, %	*a,* нм	*L*,нм	*e, %*
60 с	-	-	-	39,3	0,2953/0,4687	~45	0,82	60,7	0,3526	47	0,36
90 с	-	-	-	40,7	0,2956/0,4691	32	0,69	59,3	0,3530	34	0,31
100 с	-	-	-	39.,4	0,2955/0,4691	32	0,75	60,6	0,3531	31	0,30
110 с	-	-	-	39,3	0,2958/0,4694	30	0,72	60,7	0,3532	29	0,36
2 мин [212]	38	0,4326	27	7	0,2950/0,4678	11	-	55	0,3544	15	-
4 мин [212]	47	0,4325	15	-	-	-	-	53	0,3627	10	0,82
8 мин [212]	39	0,4327	21	-	-	-	-	61	0,3566	6	0,92

Примечание: 1. *Q* – содержание фазы в продукте; *a*, *c* – параметры элементарной решетки; *L* – размер кристаллитов; *e* – микродеформация.

2. Прочерк – параметр не определяли из-за отсутствия или низкого содержания фаз.

После 4 мин МА количество карбида титана увеличивается до 47 %, а размер его кристаллитов уменьшается почти в два раза (до 16 нм) (Таблица 3.11). Параметр решетки никеля продолжает увеличиваться, а размер его кристаллитов заметно уменьшается (Таблица 3.15), что свидетельствует о выраженном измельчении кристаллитов, сопровождающемся увеличением искажения решетки матрицы.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (Таблица 3.11), размеры кристаллитов Ti снижаются от 45 до 32 нм в интервале 60–90 с механической активации, сохраняются неизменными до 110 с и затем резко уменьшаются до ~11 нм в течение следующих 10 с активации. Схожая ситуация наблюдается для Ni: размеры кристаллитов плавно уменьшаются с 47 до 29 нм в интервале 60–110 с активации и резко снижаются до 15 нм в последующие 10 с. Уровень микронапряжений Ni сохраняется практически неизменным (0,3–0,36%) до 110 с МА, но к 4 мин МА возрастает более чем в 2 раза.

Электронно-микроскопические исследования и элементные карты распределения Ti и Ni образующегося металломатричного механокомпозита свидетельствуют об однородном распределении Ti и Ni в композите, что, вместе с данными РФА, говорит об однородном распределении образовавшегося карбида титана в матрице никеля (Рисунок 3.16).

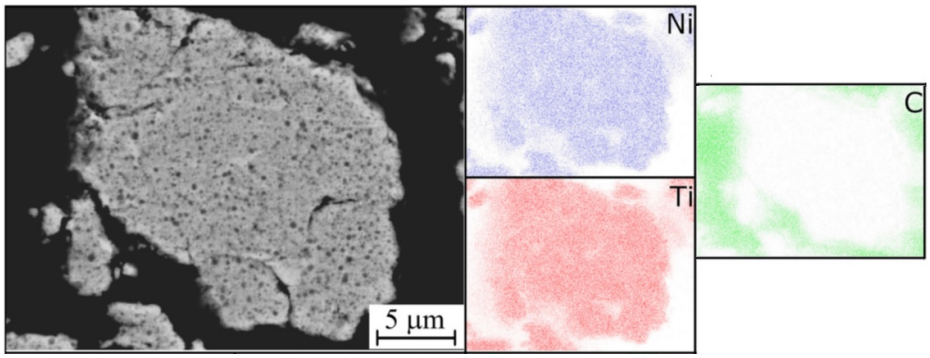


Рисунок 3.16 – Микроструктура и элементные карты распределения Ti и Ni в агломератах сплава 50Ni–50TiC [201].

По данным микрорентгеноспектрального анализа продуктов синтеза в смеси 50 мас. % Ni + 50 мас. % (Ti+C), минимальное содержание Fe в результате намола наблюдается после 2 мин МА, при дальнейшей активации (4 и 8 мин) происходит существенный рост количества железа в продукте, следовательно в никелевой матрице механохимический *in situ* синтез карбида титана с минимальной примесью железа возможен при длительности МА до 4 мин (Таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Микрорентгеноспектральный анализ продуктов механохимического синтеза в системе Ni–Ti–C после МА в течение 2, 4 и 8 мин [200].

Элемент	Содержание элементов, ат. %					
	2 мин		4 мин		8 мин	
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 1	Спектр 2
C*K*	66,20	42,92	25,55	41,69	49.,85	53,41
Ti*K*	16,58	30,42	35,44	29,36	22,22	19,68
Cr*K*	-	-	-	-	0,34	0,44
Fe*K*	0,10	0,20	0,89	1,20	4,56	7,20
Ni*K*	17,13	26,46	38,13	27,75	23,03	19,26
Итого	100	100	100	100	100	100

Примечание: Прочерк – не обнаружено.

Таким образом, в системе Ni–Ti–C можно механохимически синтезировать композиты, состоящие из обедненного углеродом карбида титана, внедренного в нанокристаллическую матрицу пересыщенного твердого раствора титана на основе никеля. Образование низкотемпературных эвтектик Ni–Ti способствует появлению жидкой фазы и ускоряет последующий процесс синтеза. По данным лазерной гранулометрии, морфологическая эволюция агломератов в системе Ni–Ti–C аналогична системе с медной матрицей: при увеличении времени МА с 4 до 8 мин происходит уплотнение частиц и сужение распределения (Span уменьшается с 1,28 до 1,18, D10 увеличивается с 5,68 до 7,06 мкм, а медианный размер

стабилизируется на уровне D50 = 16,3–17,1 мкм при доле основной фракции 9,5–28,8 мкм более 75 мас.%.

Основной задачей при консолидации механокомпозитов является сохранение сформированной тонкодисперсной и наноструктурной организации механокомпозитов. Традиционные методы спекания, предполагающие длительное воздействие высоких температур, как правило, приводят к интенсивному росту зёрен композитного материала, укрупнению карбидной фазы и релаксации дефектной структуры, что нивелирует преимущества механохимического синтеза. Для сохранения мелкого размера зерна при консолидации металломатричных механокомпозитов необходимы методы быстрого спекания, основанные на пропускании электрического тока через порошковый материал: искровое плазменное спекание (ИПС) с импульсным нагревом и спекание с постоянным электрическим током под высоким давлением. Они представляют особый интерес как методы эффективного спекания тугоплавких материалов при сниженных температурах до плотностей, близких к теоретической, и обеспечивают принципиально иные кинетические условия уплотнения, а именно высокие скорости нагрева, сокращённые времена выдержки и возможность одновременного воздействия электрического поля и механического давления [203].

Дудиной Д.В. и соавторами [201] была проведена консолидация ранее полученных механохимически синтезированных композитов 50Ni/50TiC методом искрового плазменного спекания (SPS) при температурах 1000 и 1100°C. Показано, что использование SPS позволяет достичь высокой плотности (90% и 99% соответственно) благодаря локальному плавлению никеля на межчастичных контактах, что способствует заполнению пор и ускорению уплотнения. При этом никелевая матрица сохраняет наноструктурированное состояние (размер кристаллитов 52–86 нм), а частицы TiC остаются субмикронными (53–95 нм), что обусловлено коротким временем выдержки и высокой скоростью нагрева. Твёрдость по Виккерсу

возрастает с 580 HV_1 при 1000°C до 980 HV_1 при 1100°C, что объясняется сочетанием дисперсионного, твердорастворного и граничного механизмов упрочнения, а также высокой плотностью материала.

Полученные результаты демонстрируют, что метод SPS является эффективным способом консолидации механоактивированных порошков Ni/TiC, позволяющим сохранить наноразмерную структуру и достичь высоких механических свойств, что открывает перспективы для использования данных композитов в аэрокосмической и автомобильной промышленности.

Заключение к разделу 3.2

Исследовано влияние эвтектик системы Ni–Ti на механохимический *in situ* синтез TiC в никелевой матрице (система 50 мас.% Ni–Ti–C). Показано, что наличие эвтектических реакций с температурами 942, 1118 и 1304°C, существенно более низкими, чем температура плавления титана (1670°C), приводит к сокращению индукционного периода реакции вдвое по сравнению с бинарной системой Ti–C (с 4 до ~2 мин). При этом образование TiC происходит скачкообразно в интервале 110–120 с механической активации: за 10 с формируется до 38 мас.% TiC с размером кристаллитов ~27 нм и высоким содержанием углерода (C/Ti ≈ 0,83), что свидетельствует о жидкофазном механизме, инициированном появлением жидкой фазы в эвтектических областях. Полное завершение реакции достигается к 4 мин активации, продукт представлен нестехиометрическим TiC (47 мас.%, размер кристаллитов 15 нм) и твёрдым раствором на основе никеля с увеличенным параметром решётки (до 0,3566 нм), что указывает на растворение титана в матрице. Установлено, что уровень загрязнения продуктами износа мелющих тел возрастает с увеличением времени активации, достигая 4,5–7,2 ат.% после 8 мин, что определяет оптимальную длительность синтеза: не более 4 мин.

Консолидация механохимически синтезированных композитов 50Ni/50TiC методом искрового плазменного спекания (SPS) при температуре 1100°C позволяет достичь высокой плотности (99%) и твердости (980 HV_1)

благодаря локальному плавлению никеля на межчастичных контактах, что способствует заполнению пор и ускорению уплотнения. При этом никелевая матрица сохраняет наноструктурированное состояние (размер кристаллитов 52–86 нм), а частицы TiC остаются субмикронными (53–95 нм).

Таким образом, эвтектические взаимодействия в системе Ni–Ti являются ключевым фактором ускорения механохимического синтеза TiC, что позволяет за короткое время получать наноструктурированные композиты Ni/TiC с равномерным распределением карбидной фазы. Консолидация механоактивированных порошков методами быстрого спекания является эффективным способом, позволяющим сохранить наноразмерную структуру и достичь высоких механических свойств, что открывает перспективы для использования данных композитов в аэрокосмической и автомобильной промышленности.

3.3 Особенности структурно-фазовой эволюции при механохимическом *in situ* синтезе карбида титана в титановой матрице

Титан и его сплавы играют большую роль в авиационной технике, поскольку имеют низкую плотность, высокую температуру плавления, высокие прочностные характеристики, высокую коррозионную стойкость и низкий коэффициент теплового расширения. Эти свойства титана дают возможность изделиям из него работать в широком диапазоне температур и в различных средах. Низкая плотность карбида титана (4,92 г/см^3), близкая к плотности титана (4,51 г/см^3), позволяет уменьшить массу конструкций на 10–25%.

Титан химически взаимодействует с карбидом титана, и на стабильность металломатричной структуры Ti/TiC может влиять диффузия атомов углерода через границу раздела. TiC (ГЦК-решетка) имеет очень широкую область гомогенности (от 32 до 48.8 ат.% C) и при взаимодействии с титаном может формировать нестехиометрические карбиды:

$$TiC_x + nTi \rightarrow (1+n)TiC_y, \qquad (3.15)$$

где $y = x/(1+n)$ и $0.47 < y < 0.97$

Проведено достаточно много исследований по механохимическому *in situ* синтезу карбида с изучением взаимодействия титана с углеродом при различном соотношении Ti/C. Авторы [12] установили концентрационные границы возможности механохимического синтеза карбида титана. Так, обработка в планетарной шаровой мельнице смеси порошков Ti и C может либо вызвать образование фазы TiC, либо привести только к диспергированию порошков Ti и C, что имеет место при низком и высоком содержании Ti. Можно выделить три широкие области составов, в которых фаза TiC формируется с разной кинетикой. При изменении химического состава смесей порошков Ti и C от $Ti_{20}C_{80}$ до $Ti_{45}C_{55}$ формирование карбида происходит медленно и постепенно. Когда химический состав находится примерно между $Ti_{45}C_{55}$ и $Ti_{72}C_{28}$, обработка в планетарной шаровой мельнице способна инициировать механически стимулированную реакцию с резким скачком

температуры и скорости, которая происходит через некоторый период времени активации (индукционный период). Разбавление порошка, активированного до состояния, близкого к воспламенению, необработанной смесью оказывает заметное влияние на инициирование МСР.

Согласно равновесной диаграмме состояния, в системе Ti–C существуют фазы α-Ti, β-Ti и соединение TiC (структурный тип NaCl), а также имеют место эвтектические реакции при 1646,5 и 2776,4°C и перитектическая при температуре 920°C с предельной растворимостью углерода в α-Ti 0,61 ат.% [202]. Выбранный состав 50 мас. % Ti + 50 мас. % (Ti+C) соответствует двухфазной области, включающей карбид титана $TiC_{0.95}$ и твердый раствор αTi(C).

Для состава 50 мас. % Ti + 50 мас. % (Ti+C) рассчитанная адиабатическая температура составляет 1789°C, что выше температуры плавления титана (1670°C), следовательно можно ожидать появления жидкого титана в ходе механической активации смеси титана с углеродом в планетарной шаровой мельнице.

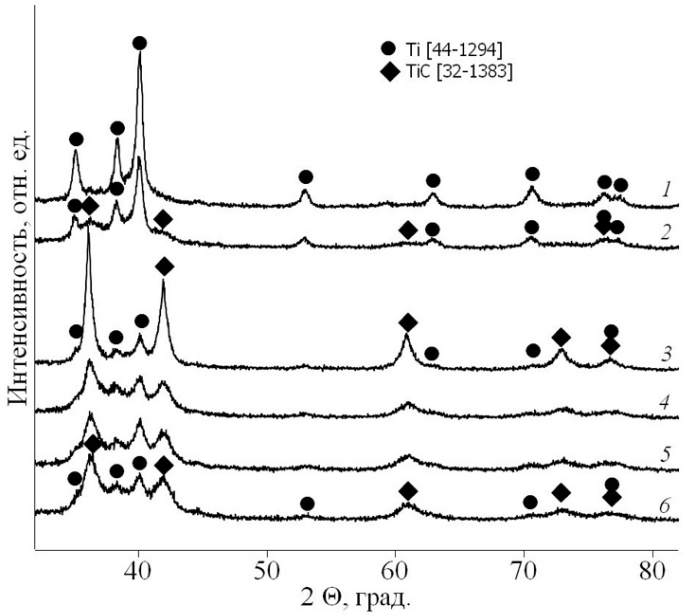


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза в системе Ti–(Ti–C) после МА в течение:

1 – 2 мин, *2* – 4 мин, *3* – 5 мин, *4* – 6 мин, *5* – 7 мин, *6* – 8 мин [200].

Таблица 3.13 – Данные рентгеноструктурного анализа продуктов механохимического синтеза в системе Ti–(Ti–C) [200].

МА	Фазовый состав и структурные характеристики продуктов						
	TiC_x				Ti		
	Q, %	*a*, нм	*L*, нм	*e*, %	*Q*, %	*a/c,* нм	*L*, нм
40 с	–	–	–	–	92	0,2952/0,4685	31
2 мин	–	–	–	–	98*	0,2952/0,4686	18
4 мин	24	0,4299	9	–	76	0,2953/0,4689	13
5 мин	73	0,4303	24	1,44	27	0,2953/0,4689	12
6 мин	48	0,4304	13	2,21	52	0,2953/0,4714	7
7 мин	48	0,4302	13	2,31	52	0,2961/0,4724	7
8 мин	52	0,4299	14	2,42	56	0,2951/0,4735	6

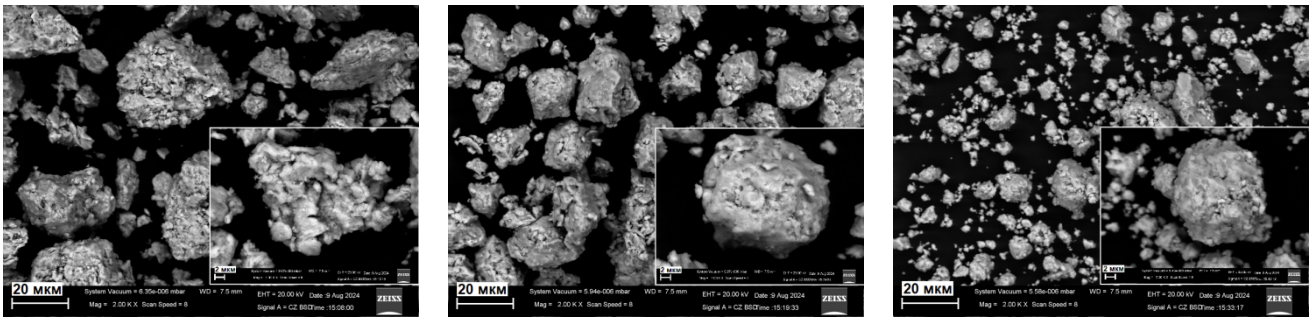
Примечание: 1. *Q* – содержание фазы в продукте; *a*, *c* – параметры элементарной решетки; *L* – размер кристаллитов; *e* – микродеформация. 2. Прочерк – параметр не определяли из-за отсутствия или низкого содержания фаз.

По данным рентгеноструктурного анализа (Рисунок 3.17, Таблица 3.13), после 40 с МА в продукте присутствуют практически только титан и небольшое (~8 мас.%) количество углерода. В результате диспергирования порошка титана в ходе МА размер кристаллитов титана снижается от 120 до ~31 нм. Объем элементарной ячейки титана незначительно увеличивается по сравнению с исходным ($V_{\alpha Ti}$ = 0,03530 нм^3), микронапряжения достигают значительной величины ~0.51%, что может быть связано с разупорядочением в структуре α-Ti и формированием дефектного состояния. Образующиеся в смеси рыхлые агломераты представляют собой композитные частицы, содержащие исходные компоненты смеси, что подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа. Химический состав частиц не однородный, наблюдается разброс концентраций Ti и C.

После МА в течение 2 мин в смеси остается 2–3 мас.% углерода. По данным рентгеноструктурного анализа, кроме Ti обнаруживаются следы (0,2 мас.%) нестехиометрического карбида титана. Размеры кристаллитов Ti и

αTi(C) уменьшаются до 18 и 14 нм, уровень микронапряжений существенно снижается до <0,01%. Формирующиеся в смеси агломераты остаются рыхлыми. Присутствуют две фракции с размерами частиц 10–12 мкм и 20–40 мкм (Рисунок 3.18, а).

В смеси, активированной в течение 4 мин, присутствуют фазы обедненного углеродом карбида титана и твердого раствора углерода в титане. Параметр решетки карбида значительно уменьшен по сравнению со стехиометрическим TiC (0,43270 нм) и отвечает составу $TiC_{0,52}$, размеры кристаллитов 8 нм, уровень микродеформаций достаточно высок (Таблица 3.13), что может свидетельствовать о высокой дефектности или разупорядоченности структуры.



а *б* *в*

Рисунок 3.18 – СЭМ изображения частиц в системе Ti–(Ti–C) после МА в течение: (*а*) 2, (*б*) 4 и (*в*) 8 мин [203].

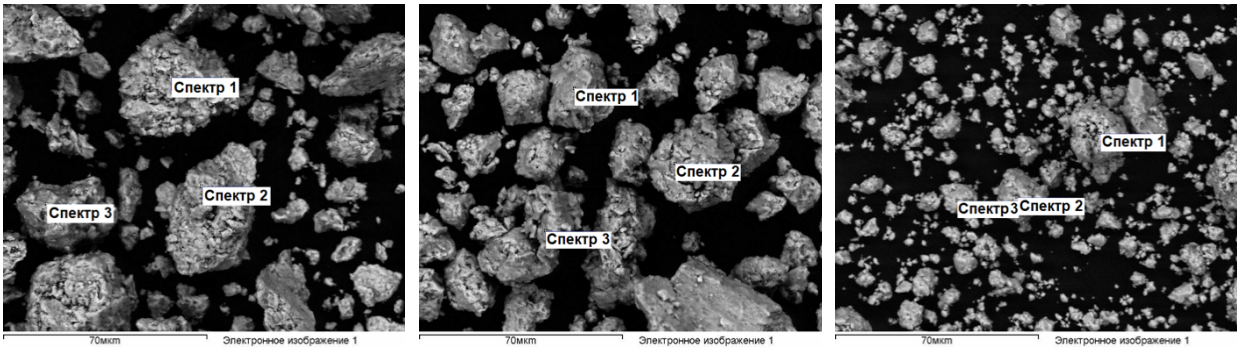
Рост объема решетки титана указывает на активацию объемной диффузии углерода с образованием пересыщенного твердого раствора α-Ti(C). В объеме гексагональной решетки P6/mmc ($V_{\alpha\text{-Ti}}$ = 0,03556 $нм^3$) содержится 1,57 ат.% углерода, что соответствует его максимальной растворимости в решетке титана и указывает на формирование расплава титана в этой смеси.

К 4 мин МА размеры крупных композитных агломератов уменьшаются до 15–20 мкм, поскольку, согласно данным рентгеноструктурного анализа, к этому времени в активированной смеси появляется фаза карбида титана, твердость которой значительно выше твердости титана, что может ускорять процесс диспергирования крупных агломератов. Агломераты становятся

более плотными. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, разброс концентраций Ti и C снижается.

При дальнейшей МА (8 мин) количество формируемого карбида титана, обедненного углеродом, увеличивается до 43 мас.%. Размер кристаллитов растет, уровень микродеформаций снижается, что указывает на возможное незначительное упорядочение структуры за счет диффузионных процессов или рекристаллизации. Основная часть композитных агломератов Ti/TiC кардинально уменьшается в размерах до 1–3 мкм, их плотность увеличивается (Рисунок 3.19).

Микрорентгеноспектральный анализ продуктов МХС в системе Ti–(Ti–C) после различных времен МА свидетельствует о повышении содержания Fe и Cr к 8 мин (Таблица 3.14, Рисунок 3.19)



а б в

Рисунок 3.19 – СЭМ изображения частиц в системе Ti–(Ti–C) после МА в течение: (а) 2, (б) 4 и (в) 8 мин [203].

Таблица 3.14 – МРСА продуктов в системе Ti–(Ti–C) после МА в течение 2, 4 и 8 мин [203].

Элемент	Содержание элементов, ат. %								
	2 мин			4 мин			8 мин		
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3
C*K*	55.91	69.29	56.10	61.34	46.37	62.47	50.31	48.27	49.72
Ti*K*	43.39	30.46	43.42	38.30	52.81	37.26	48.69	50.26	48.49
Cr*K*	0.25	0.25	0.30	0.36	0.57	0.27	0.54	0.58	0.58
Fe*K*	0.45	–	0.18	–	0.24	–	0.47	0.89	1.21
Итого	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Статистический гранулометрический анализ продуктов в системе Ti–(Ti–C) показал, что образование твёрдого раствора внедрения α-Ti(C) и высокодефектного карбида $TiC_{0,52-0,53}$ способствует преобладанию процессов хрупкого разрушения. При увеличении длительности МА с 6 до 8 мин медианный диаметр агломератов D50 уменьшается с 12,8 до 11,3 мкм (D10 = 2,47 мкм, D90 = 23,8 мкм), а содержание мелкой фракции (менее 9,54 мкм) возрастает с 38,7 до 44,2 мас. % (при этом и на микрофотографиях СЭМ основная численная популяция представлена мелкими плотными частицами размером 1–5 мкм).

Заключение к разделу 3.3

В работе исследована структурно-фазовая эволюция при механохимическом *in situ* синтезе TiC в титановой матрице для состава 50 мас. % Ti + 50 мас. % (Ti+C) с адиабатической температурой 1789°C, превышающей температуру плавления титана (1670°C), что создаёт условия для возможного появления жидкой фазы в процессе активации. Показано, что на начальной стадии (40 с МА) происходит интенсивное диспергирование титана с уменьшением размера кристаллитов до 31 нм и накоплением микронапряжений (0,51%), при этом образование карбида не фиксируется. После 2 мин активации обнаруживаются лишь следы (0,2 мас.%) сильно обеднённого углеродом TiC (C/Ti ≈ 0,47). Резкое ускорение реакции наблюдается в интервале 2–4 мин, когда содержание TiC возрастает до 24 мас.%. Образуется нестехиометрический карбид состава $TiC_{0,52}$, с размером кристаллитов ~8 нм и высоким уровнем микродеформаций (2,64%), что указывает на дефектный характер формирующейся фазы. Одновременно фиксируется рост объёма элементарной ячейки α-Ti до 0,03556 нм³, соответствующего предельному содержанию углерода в твёрдом растворе (1,57 ат.%), что свидетельствует о диффузии углерода в решётку титана и, вероятно, о жидкофазном механизме на этой стадии. К 8 мин активации количество TiC увеличивается до 43 мас.% при сохранении низкого

содержания углерода (C/Ti ≈ 0,53). Размер кристаллитов растет до 14 нм с уменьшением микродеформаций, что может указывать на упорядочение структуры за счёт диффузионных процессов. Морфология частиц эволюционирует от рыхлых агломератов (2 мин) до плотных композитных частиц размером 1–3 мкм (8 мин). Полученные результаты демонстрируют, что в системе Ti–Ti–C механохимический синтез протекает через стадию образования пересыщенного твёрдого раствора углерода в титане с последующим выделением нестехиометрического карбида, обеднённого углеродом, что открывает возможности для создания композитов Ti/TiC с субмикронной структурой, перспективных для аэрокосмического применения.

3.4 Механическое сплавление в системе Mo–TiC

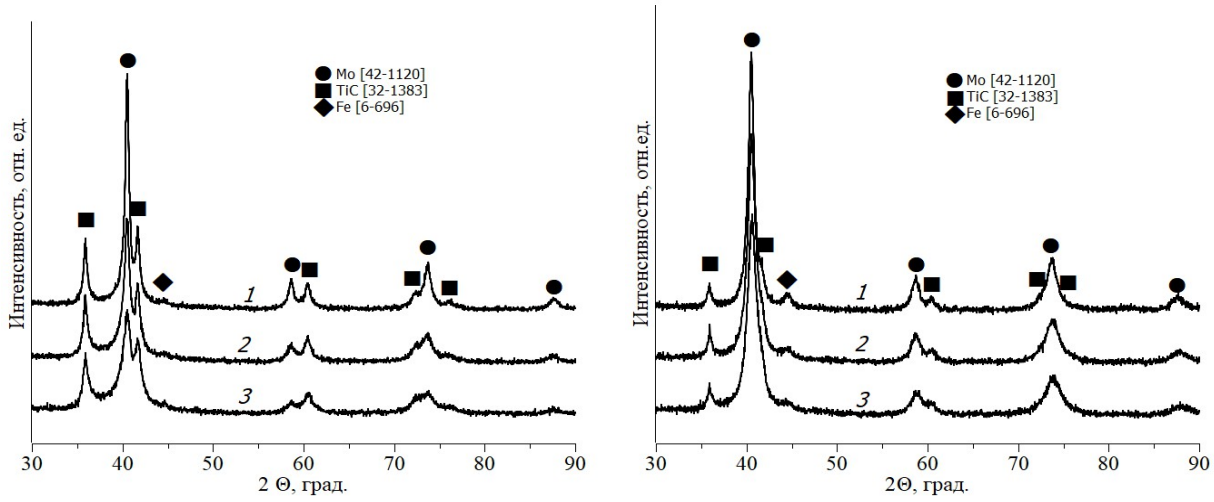
Как было показано в предыдущих разделах, механохимический *in situ* синтез TiC в матрицах с низкой температурой плавления (Cu, Ni) протекает по жидкофазному механизму благодаря наличию эвтектик и высокой адиабатической температуре реакции, что обеспечивает быстрое формирование композитов с равномерным распределением карбидной фазы. Однако для тугоплавких металлов, таких как молибден, *in situ* подход, основанный на экзотермической реакции Ti+C→TiC, сталкивается с принципиальным ограничением: адиабатическая температура системы Mo–Ti–C (2565°C) ниже температуры плавления молибдена, что исключает появление жидкой фазы матрицы. Как отмечалось в главе 1, в системах типа «хрупкий–хрупкий» (Mo–TiC) механическое сплавление лимитируется отсутствием пластически деформируемой фазы. Вместе с тем локальный разогрев мелющих тел в высокоэнергетических мельницах АГО-2 (до 450–500°C) превышает порог хрупко-вязкого перехода молибдена (300–400°C), что переводит матрицу в пластичное состояние и создает возможность для формирования композиционных частиц.

В связи с этим, для выявления фундаментальных закономерностей формирования структуры композитов в тугоплавкой системе, исключающей влияние экзотермической реакции (как в *in situ* синтезе), были проведены исследования механического сплавления в системе Mo—TiC. Данный подход позволяет целенаправленно изучить влияние концентрационного фактора (содержание TiC от 20 до 50 мас.%), длительности механической активации и температурно-деформационных условий на процессы диспергирования, наноструктурирования и формирования композиционных частиц в системе, приближающейся по поведению к типу «хрупкий–хрупкий». Полученные результаты важны не только для понимания механизмов механического сплавления тугоплавких металлов с керамическими частицами, но и для оценки возможности последующей консолидации таких порошков с сохранением наноразмерной структуры при использовании методов быстрого

спекания (например, искрового плазменного спекания), где локальное плавление и давление могут компенсировать отсутствие жидкой фазы на стадии механической активации.

Система (100–x) мас.% Mo + x мас.% TiC

По данным рентгенофазового анализа смесей состава (100–x) Mo+x TiC с содержанием x = 20 – 50 мас.%, фазовый состав при всех режимах МА в интервале 4–12 мин представлен металлической фазой Mo (ОЦК) и карбидом титана TiC (ГЦК, NaCl-тип). Формирование новых фаз дифракционным методом не регистрируется (Рисунок 3.20). Однако в составах с уменьшением содержания TiC фиксируется увеличение доли фазы Fe, обусловленного износом мелющих тел и барабанов. Определяемые массовые доли фаз хорошо коррелируют с исходным составом смесей. РСА показал, что параметры кристаллических решеток Mo и TiC (Таблица 3.15) сохраняются в пределах характерных значений $a_{(Mo)}$ = 0,3141 – 0,3150 нм, $a_{(TiC)}$ = 0,4322 – 0,4329 нм.



а *б*

Рисунок 3.20 – Дифрактограммы продуктов механического сплавления в смесях (100–x) Mo + x TiC_p:

а – x = 50, *б* – x = 20 мас.%; *1* – 4, *2* – 8 и *3* – 12 мин МА [204].

Незначительное уменьшение параметра решётки TiC и вариации параметра решетки Mo с увеличением времени МА и доли металлической фазы свидетельствуют о накоплении дефектов и о развитии упругих искажений кристаллической решётки.

Таблица 3.15 – Данные рентгеноструктурного анализа продуктов механического сплавления в смеси (100–x) Mo + x TiC_p.

МА, мин	50 мас.% Mo +50 мас.% TiC_p										
	TiC				Mo				Fe		
	Q, %	*a*, нм	*L*, нм	*e*, %	Q, %	*a*, нм	*L*, нм	*e*, %	Q, %	*a*, нм	*L*, нм
4	57	0,4329	19	0,49	42	0,3148	25	0,48	0.9	0,2870	22
8	61	0,4328	16	0,50	38	0,3149	14	0,60	0.7	0,2870	19
12	60	0,4325	13	0,76	39	0,3150	7	0,85	0.6	0,2868	36
60 мас.% Mo +40 мас.% TiC_p											
4	43	0,4329	19	0,49	55	0,3148	23	0,67	~2	0,2869	22
8	45	0,4325	18	0,68	53	0,3147	13	0,73	~1.6	0,2870	19
12	48	0,4322	15	0,79	51	0,3147	10	0,95	~1.4	0,2869	17
70 мас.% Mo +30 мас.% TiC_p											
4	31	0,4329	22	0,52	65	0,3148	20	0,61	~4	0,2876	11
8	32	0,4325	18	0,72	65	0,3145	13	0,78	~2.5	0,2868	13
12	35	0,4323	17	0,99	63	0,3144	11	1,12	~2	0,2869	12
80 мас.% Mo+20 мас.% TiC_p											
4	20	0,4329	20	0,59	72	0,3147	17	0,55	8	0,2874	10
8	22	0,4329	20	1,02	73	0,3145	14	0,97	5	0,2876	9
12	22	0,4328	18	0,97	74	0,3141	12	1,11	4	0,2873	9

Интенсивное диспергирование и фрагментирование компонентов во всех смесях происходит преимущественно на начальной стадии обработки (до 4 мин МА). К этому времени в смесях с x = 50, 40 мас.% TiC размер кристаллитов карбида уменьшается до ~ 19 нм, а Mo до ~ 23 – 25 нм. В смесях с меньшим содержанием TiC (x = 20 – 30 мас.%) карбид фрагментируется

менее интенсивно ($L \sim 22 – 20$ нм), тогда как молибден измельчается более эффективно ($L \sim 17 – 20$ нм). Исходные размеры кристаллитов компонентов смеси превышали160 нм.

При увеличении времени механической активации с 4 до 12 мин скорость фрагментации существенно снижается. Размеры кристаллитов TiC уменьшаются до ~13–15 нм при x=40–50 мас.% и до ~17–18 нм при x=20–30 мас.%. Для Mo после 8 мин МА характерны значения L~13–14 нм, а после 12 мин МА L~7–12 нм. На дифрактограммах наблюдается рост диффузного фона Mo, что указывает на частичный переход металла в сильно разупорядоченное, высокодефектное состояние.

Фрагментация Mo реализуется преимущественно по механизму пластической деформации, тогда как разрушение TiC носит хрупкий характер. Более интенсивное наноструктурирование металлической фазы обусловлено её способностью к накоплению пластической деформации. Снижение степени фрагментации TiC при повышении содержания пластичного металла, вероятно, связано с уменьшением жёсткости контактов между частицами карбида в присутствии деформируемого Mo. Монотонный рост микродеформаций (от 0.5 до 1,1% для Mo и от 0,5 до 1,0% для TiC) при увеличении времени МА и содержания металлической фазы отражает накопление упругих искажений кристаллической решётки в условиях интенсивного ударно-сдвигового нагружения.

В условиях интенсивного ударно-сдвигового нагружения при увеличении длительности механической активации до 12 мин происходит наноструктурирование компонентов и рост микродеформаций, что может свидетельствовать о накоплении внутренних упругих напряжений при формировании межфазного контакта Mo–TiC. Образование новых кристаллических фаз не фиксируется, однако изменения параметров решётки молибдена и карбида титана могут быть обусловлены возможными межфазными процессами взаимодействий. В частности, уменьшение параметра решётки TiC может быть связано с частичной диффузией в нее

атомов Mo (атомный радиус Mo меньше радиуса Ti), что приводит к её сжатию. Дополнительным фактором может являться локальное нарушение стехиометрии карбида титана с образованием углеродных вакансий. Совокупность структурных изменений может указывать на переход системы от механической смеси к композитному состоянию.

По литературным данным, ускорение межфазных взаимодействий при механической активации реализуется при достижении предельного размера кристаллитов, соответствующего стационарному состоянию структуры. Согласно теории дислокаций, при его достижении дальнейшее формирование субструктур дислокаций становится энергетически невыгодным, и пластическая деформация реализуется преимущественно за счёт зернограничных механизмов [205]. Для металлов минимальный размер зерна обратно пропорционален температуре плавления и, как правило, находится в диапазоне 7 – 15 нм. При дальнейшем деформировании перемещение атомов происходит преимущественно вдоль межфазных и зернограничных областей, характеризующихся повышенным коэффициентом диффузии. Это приводит к атомному перемешиванию в приграничных зонах, уширению границ раздела и интенсификации межфазных процессов. В случае многокомпонентных порошковых смесей такие процессы способствуют реализации механического сплавления и формированию композитов.

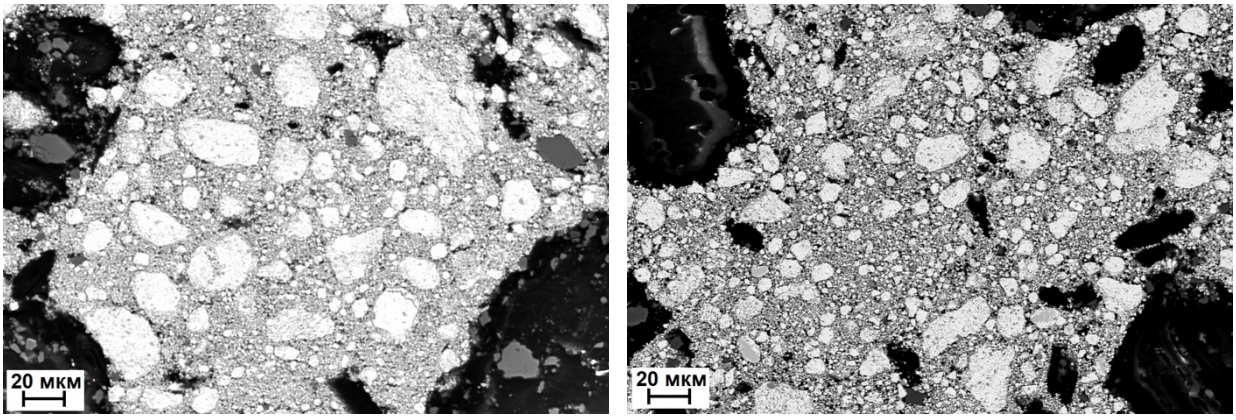
Таким образом, в смесях карбида титана и молибдена с содержанием Mo 50 – 80 мас.% рентгеноструктурные признаки начала механического сплавления и формирования механокомпозитов TiC/Mo проявляются в интервале 8 – 12 мин МА (L_{Mo} снижается от 14 до ~ 7 нм).

Максимальное содержание железа наблюдается на ранних стадиях МА (4 мин), что связано с присутствием сравнительно крупных частиц TiC и их высокой абразивной способностью. Однако уровень загрязнения железом возрастает с увеличением доли молибдена в смеси. Так, в составах с x = 50 мас.% TiC содержание Fe не превышает 1 мас.%, тогда как при x = 20 мас.% достигает 6 – 8 мас.%. Вероятно, при высоком содержании

пластичного Mo интенсивность измельчения частиц карбида снижается за счет того, что значительная часть механической энергии ударов поглощается в процессе пластической деформации Mo. В этих условиях крупные частицы TiC могут действовать как «закреплённый абразив» в металлической матрице, интенсифицируя износ стальных мелющих тел. При близких массовых количествах Mo и TiC более интенсивное измельчение карбида снижает его абразивную способность.

По данным СЭМ, после 4 – 12 мин МА в смесях с x = 20 – 50 мас.% TiC формируются высокодисперсные порошки, представленные как частицами механической смеси TiC и Mo, так и более крупными композиционными агломератами и частицами.

После 12 мин МА в составах с содержанием TiC 50 мас.% размеры композиционных частиц и агломератов варьируются в диапазонах 3 – 14 и 22 – 45 мкм соответственно. При снижении доли карбида до 20 мас.% наблюдается уменьшение размеров агломератов до 26 – 37 мкм, при этом возрастает доля мелких композиционных частиц (2 – 9 мкм) (Рисунок 3.21).

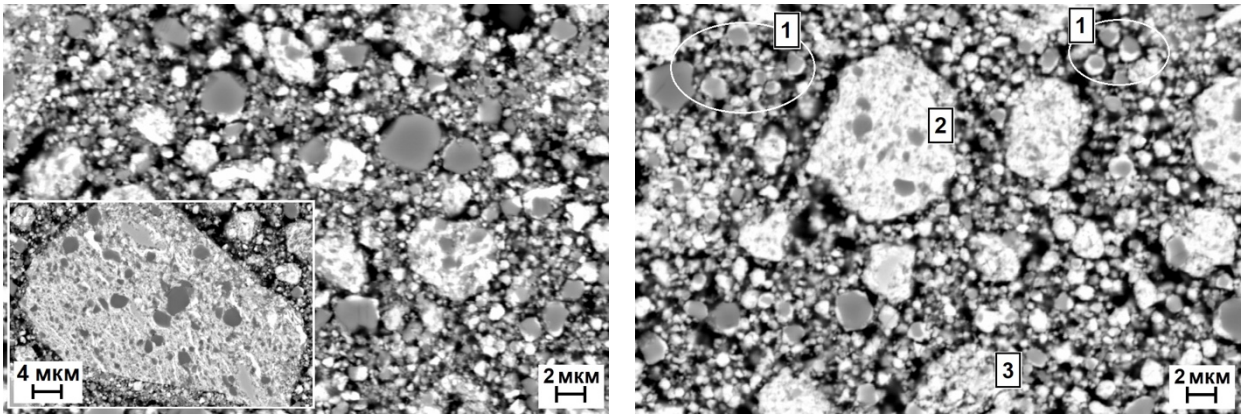


а *б*

Рисунок 3.21 – СЭМ-изображения (режим обратно-рассеянных электронов, BSE) шлифов продуктов МА после 12 мин обработки: (*а*) – 50 мас.% Mo + 50 мас.% TiC ; (*б*) – 80 мас.% Mo + 20 мас.% TiC [204].

В режиме обратно-рассеянных электронов частицы с Mo, обладающие большим атомным номером по сравнению с Ti, визуализируются как более светлые участки.

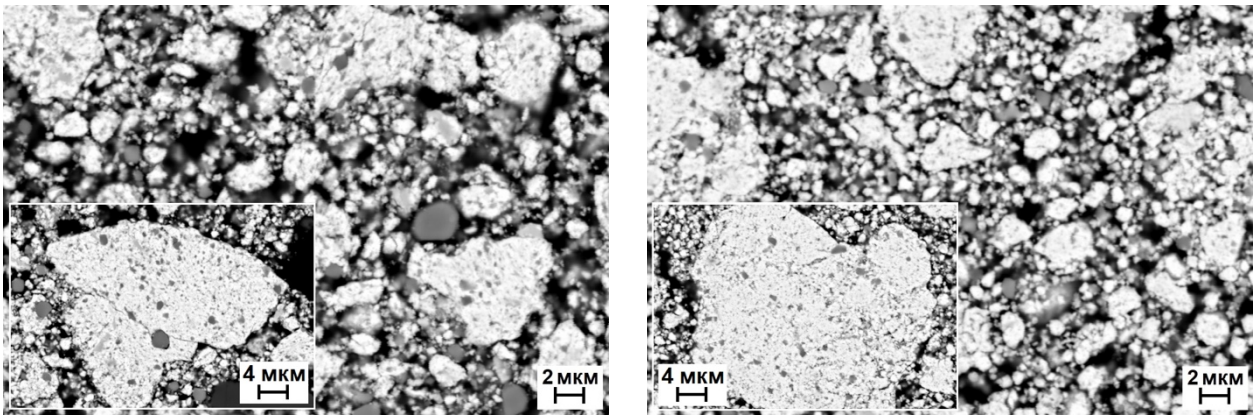
Исследование динамики формирования структуры порошков показало, что в смесях с x = 40 – 50 мас.% TiC уже после 4 мин МА размер отдельных частиц Mo составляет ~ 0,3 – 2 мкм, а TiC — 1 – 5 мкм (Рисунок 3.22). При этом наблюдается частичное плакирование частиц карбида молибденом толщиной до ~ 0,3 мкм. Композиционные частицы и агломераты размером 2 – 15 мкм характеризуются «зернистой» морфологией поверхности и гетерофазной структурой, что подтверждается данными BSE. Их формирование обусловлено пластической деформацией частиц молибдена. При увеличении длительности обработки до 12 мин возрастает доля плакированных частиц TiC размером 1 – 4 мкм и композиционных частиц с высоким содержанием карбида титана и равномерным его распределением. Размер включений TiC достигает 0,3 – 2 мкм.



а *б*

Рисунок 3.22 – СЭМ-изображения (режим обратно-рассеянных электронов, BSE) частиц в смеси 50 мас.% Mo + 50 мас.% TiC_p и их микроструктуры после МА: (*а*) – 4 мин и (*б*) – 12 мин; 1 – плакирование карбида молибденом, 2 – композиционная частица (включение TiC), 3 – агломерат [204].

В смесях с x = 20 – 30 мас.% TiC после 4 мин МА также формируются высокодисперсные порошки с размерами частиц TiC 0,6 – 4 мкм и Mo 0.,6 – 1,3 мкм и крупные композиционные частицы и агломераты размером ~ 6 – 27 мкм (Рисунок 3.23). При дальнейшем увеличении времени МА происходит измельчение композиционных агломератов (преимущественно до 2 – 9 мкм), сопровождающееся выкрашиванием относительно крупных частиц карбида (1,5 – 4 мкм). Размер отдельных частиц молибдена изменяется незначительно (0,3 – 1 мкм). В отличие от смесей с более высоким содержанием TiC выраженного плакирования частиц карбида молибденом не наблюдается.



а *б*

Рисунок 3.23 – СЭМ-изображения (режим обратно-рассеянных электронов, BSE) частиц в смеси 80 мас.% Mo + 20 мас.% TiCp и их микроструктуры после МА: (*а*) – 4 мин; (*б*) – 12 мин [204].

Зависимость степени плакирования частиц TiC молибденом от его концентрации в смеси позволяет предположить, что геометрический фактор распределения твёрдых частиц карбида в смеси влияет на характер контактных нагрузок и локальные тепловые процессы. При повышенном объёмном содержании TiC частицы молибдена оказываются зажатыми между более жёсткими частицами карбида. С учётом более низкой эффективной теплопроводности таких смесей по сравнению с составами, содержащими 20 мас.% TiC, тепло в зоне удара может рассеиваться менее интенсивно,

способствуя локальному разогреву и пластической деформации молибдена. В смесях с меньшим содержанием карбида теплоотвод более эффективен, что способствует преимущественному измельчению молибдена без выраженного плакирования TiC.

Вероятно, указанными особенностями структуры и механизма деформации объясняется повышенный намол железа в смесях с 20 – 30 мас.% TiC (Таблица 3.16)

Таблица 3.16 – Усреднённые значения элементного состава (мас.%) по результатам точечного МРСА крупных агломератов в механоактивированных смесях (100–x) Mo + x TiCp [204].

x, мас.%	МА, мин	C	Ti	Fe	Mo
20	4	18	11	7	64
	8	20	11	5	64
	12	18	10	6	66
30	4	32	18	3	47
	8	21	23	4	52
	12	25	16	4	55
40	4	27	22	2	49
	8	34	25	2	39
	12	23	22	3	52
50	4	28	43	1	28
	8	30	26	2	42
	12	27	26	3	44

В целом результаты РСА, СЭМ и МРСА указывают на то, что при содержании Mo 50 – 60 мас.% возможно формирование композиционных порошков TiC/Mo с пониженным загрязнением железом.

В работе установлены закономерности формирования порошков системы Mo–TiC с содержанием карбида 20 – 50 мас.% при механической активации в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице. Показано, что механическая активация в диапазоне 4 – 12 мин приводит к интенсивному наноструктурированию компонентов с уменьшением размеров

кристаллитов молибдена до 7 – 20 нм без образования новых фаз, за исключением загрязнения железом, связанного с намолом.

Для молибдена характерно более интенсивное наноструктурирование по сравнению с карбидом титана, особенно при 80 мас.% Mo.

При механической активации смесей с x = 20 – 50 мас.% TiC формируются высокодисперсные порошки, представленные частицами механической смеси карбида титана (0,6 – 5 мкм) и молибдена (0,3 – 2 мкм), а также композиционными агломератами и частицами размером 2 – 27 мкм.

Показано, что формирование композиционных частиц Mo/TiC при механической активации определяется сочетанием концентрационного фактора, длительности обработки и механизма пластической деформации металлической фазы. Так, в смесях с 40 – 50 мас.% TiC наблюдается плакирование частиц карбида титана молибденом. В смесях с пониженным содержанием TiC (20 – 30 мас.%) плакирование карбида не наблюдается, регистрируется повышение уровня намола железа до 6 – 8 мас.%. Предположительно, механизм плакирования и степень структурной интеграции компонентов определяются геометрическим распределением жёстких частиц карбида титана в порошковой смеси, влияющим на характер контактных нагрузок и локальных тепловых процессов при ударно-сдвиговом нагружении.

В смеси 50 мас.% Mo+TiC в интервале 8 – 12 мин механической активации активно формируются композиционные частицы Mo/TiC, что сопровождается изменением параметра решётки TiC ($a \approx 0{,}4325$ нм), а также достижением предела измельчения и сильным разупорядочением молибдена. Получаемые порошки Mo/TiC характеризуются пониженным уровнем загрязнения железом, что делает данный диапазон составов перспективным для последующего получения композиционных материалов на основе молибдена методом спекания.

Заключение к разделу 3.4

В данной работе проведено систематическое исследование механохимического *ex situ* формирования композитов Mo/TiC в смесях (100–x) мас.% Mo + x мас.% TiC (x = 20, 30, 40, 50 мас.%) при механической активации в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице в интервале 4–12 мин. Показано, что фазовый состав продуктов во всех исследованных режимах представлен только исходными фазами – ОЦК-молибденом и ГЦК-карбидом титана; образование новых кристаллических фаз не фиксируется, за исключением загрязнения железом (продукты износа шаров и барабанов), содержание которого возрастает с уменьшением доли TiC в смеси, достигая 6–8 мас.% при 20 мас.% TiC. Установлено, что механическая активация приводит к интенсивному наноструктурированию компонентов: размер кристаллитов Mo уменьшается от исходного >160 нм до 7–20 нм, а TiC – до 13–19 нм в зависимости от состава, причём молибден диспергируется более эффективно, особенно при высоком его содержании (80 мас.%). Выявлена корреляция между содержанием TiC и механизмом формирования композиционных частиц: в смесях с 40–50 мас.% TiC наблюдается плакирование частиц карбида молибденом с образованием гетерофазных агломератов размером 2–15 мкм, тогда как при 20–30 мас.% TiC плакирование отсутствует, а доминирующими процессами является хрупкое разрушение карбида и измельчение молибдена без выраженной структурной интеграции. Показано, что достижение предельного размера кристаллитов молибдена (~7 нм) к 12 мин активации сопровождается сильным разупорядочением структуры, что согласуется с концепцией зернограничных механизмов деформации и открывает возможность для атомного перемешивания на межфазных границах. Полученные результаты демонстрируют, что в системе Mo–TiC, приближающейся по поведению к типу «хрупкий–хрупкий», формирование композиционных частиц определяется концентрационным фактором и локальным разогревом, а оптимальным диапазоном составов для получения порошков TiC/Mo с пониженным загрязнением железом и развитой

композитной структурой является содержание Mo 50–60 мас.%, что создаёт основу для последующей консолидации материалов с сохранением наноразмерной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Установлено, что определяющим критерием механизма механохимического *in situ* синтеза карбида титана в многокомпонентных смесях является соотношение адиабатической температуры реакции ($T_{ад}$) и температуры плавления матричного металла ($T_{пл}$(M)). Показано, что при $T_{ад} > T_{пл}$(M) (системы Cu–Ti–C, Ni–Ti–C) или при наличии эвтектик M–Ti процесс протекает в режиме механически стимулированной реакции с участием жидкой фазы, что обеспечивает сокращение индукционного периода. В системе с тугоплавкой матрицей (Mo–Ti–C, $T_{ад} < T_{пл}$(M)) синтез карбида титана носит твердофазный характер и реализуется путем постепенного превращения веществ в локальных объемах при ударно-сдвиговом соударении.

2. Методами рентгеноструктурного анализа доказано, что в процессе механохимического *in situ* синтеза TiC в металлических матрицах Cu и Ni происходит образование твердых растворов замещения Cu(Ti) и Ni(Ti).

3. Установлено, что конечными продуктами механохимического *in situ* синтеза в системах M–Ti–C (M = Cu, Ni, Ti) являются наноструктурированные нестехиометрические карбиды титана TiC_x, равномерно распределенные в матрице твердого раствора M(Ti).

4. На примере системы Mo–TiC выявлено влияние хрупко-вязкого перехода молибдена на механическое сплавление и динамику структурообразования механокомпозитов. Установлено, что при содержании Mo 50–60 мас.% и длительности обработки 8–12 мин достигается частичное плакирование карбидных частиц молибденом и формирование композиционных частиц.

5. Методом лазерной гранулометрии установлены закономерности изменения дисперсности и гранулометрического состава механокомпозитов в зависимости от механизма синтеза и природы матрицы. В системах Cu–Ti–C, Ni–Ti–C в которых реализуется жидкофазный механизм в ходе механически

стимулированной реакции, происходит снижение индекса полидисперсности и формирование плотных композиционных агломератов со средневзвешенным размером 17–18 мкм. В системе Ti–Ti–C преобладают процессы хрупкого разрушения: при увеличении длительности механической активации до 8 мин медианный диаметр агломератов D50 уменьшается до 11 мкм, содержание мелкой фракции возрастает. В системе с тугоплавкой матрицей (Mo–Ti–C), в которой реализуется твердофазный механизм, при увеличении времени активации с 4 до 8 мин происходит скачкообразное диспергирование с уменьшением медианного размера частиц D50 до 3 мкм и образованием тонкодисперсной фракции.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные в настоящей работе результаты создают научную основу для дальнейших исследований в области механохимического формирования металломатричных композитов. Дальнейшая разработка темы связана с установлением критериев и механизмов формирования металломатричных композитов при механическом сплавлении, включая исследование влияния физико-механических свойств матричных металлов. Наряду с этим необходимо сравнительное исследование механических свойств металломатричных композитов, полученных при *in situ* синтезе и при механическом сплавлении, поскольку сопоставление прочностных характеристик, твёрдости, плотности и термической стабильности материалов, синтезированных разными методами, с учётом особенностей их структуры и межфазных границ позволит определить области их рационального применения и выбрать оптимальные технологические схемы для создания высокотемпературных композиционных материалов. Реализация указанных направлений будет способствовать развитию теоретических представлений о возможности получения металломатричных композитов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ММК – металломатричные композиты

ММКМ – металломатричные композиционные материалы

МХС – механохимический синтез

МА – механическая активация

МС – механическое сплавление

МСР – механически стимулированная реакция

РСА – рентгеноструктурный анализ

МРСА – микрорентгеноспектральный анализ

EDS – Энергодисперсионный анализ

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

ТВ – тепловой взрыв

SPS – Spark Plasma Sintering – ИПС – Искровое плазменное спекание

УДП – ультрадисперсные порошки

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu, D. Heterogeneous Structured Refractory High Entropy Alloys: A Review of State of the Art Developments and Trends / D. Xu, X. Wang, Y. Lu // Advanced Functional Materials. – 2024. – V. 34. – Art. No. 2408941.

2. Wang, B. Nitride-reinforced HfNbTaTiV high-entropy alloy with excellent room and elevated-temperature mechanical properties / B. Wang, Q. Wang, B. Sun, J. Mo, Y. Guo, X. Liang, B. Shen // Journal of Materials Science & Technology. – 2023. – V. 149. – P. 31–41.

3. Zhuo, L. A review on recent progress of refractory high entropy alloys: From fundamental research to engineering applications / L. Zhuo, Y. Xie, B. Chen // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – V. 33. – P. 1097–1129. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.09.131.

4. Qiu, X. Microstructure and Properties of Laser Cladding Graphene Reinforced CoCrFeNiTi High-Entropy Alloy / X. Qiu // Journal of Russian Laser Research. – 2023. – V. 44. – P. 590–596. – DOI: 10.1007/s10946-023-10167-1.

5. Sunol, J.-J. Chapter 10 – How mechanical alloying facilitated the preparation of intermetallic, ceramics, shape memory alloys and high-entropy alloys? / J.-J. Sunol // Mechanical Alloying of Ferrous and Non-Ferrous Alloys. – 2024. – P. 257–280. – DOI: 10.1016/B978-0-443-16151-3.00010-5.

6. Анчаров, А.И. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / А.И. Анчаров [и др.]; отв. ред. О.И. Ломовский. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2010. – 424 с.

7. Mukasyan, A.S. Mechanical stimulation of gasless reaction in inorganic systems: A mini review / A.S. Mukasyan, M. Ornek, S. Son // Progress in Energy and Combustion Science. – 2023. – V. 99. – Art. No. 101121.

8. Rahaei, M.B. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders / M.B. Rahaei, R. Yazdani Rad, A. Kazemzadeh, T. Ebadzadeh // Powder Technology. – 2012. – V. 217. – P. 369–376.

9. Xiong, H. High-energy ball-milling combined with annealing of TiC powders and its influence on the microstructure and mechanical properties of the TiC-based cermets / H. Xiong, Z. Li, X. Gan, L. Chai, K. Zhou // Materials Science and Engineering A. – 2017. – V. 694. – P. 33–40.

10. Ghosh, B. Microstructure characterization of nanocrystalline TiC synthesized by mechanical alloying / B. Ghosh, S.K. Pradhan // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – V. 120. – P. 537–545.

11. Delogu, F. Activation of self-sustaining high-temperature reactions by mechanical processing of Ti–C powder mixtures / F. Delogu // Scripta Materialia. – 2013. – V. 69, No. 3. – P. 223–226.

12. Delogu, F. Mechanochemistry of Ti–C powder mixtures / F. Delogu, L. Takacs // Acta Materialia. – 2014. – V. 80. – P. 435–444. – DOI: 10.1016/j.actamat.2014.08.036.

13. Deidda, C. A direct view of self-combustion behavior of the TiC system under milling / C. Deidda, S. Doppiu, M. Monagheddu, G. Cocco // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2003. – V. 15–16. – P. 215–220.

14. Oghneveweta, J.E. Study of reaction sequences during MSR synthesis of TiC by controlled ball milling of titanium and graphite / J.E. Oghneveweta, D. Wexler, A. Calka // Materials Characterization. – 2018. – V. 140. – P. 299–311.

15. Reva, V.P. Mechanochemical synthesis of carbide under conditions of vibration treatment of powders of hafnium and carbon black / V.P. Reva, V.Yu. Yagofarov, A.E. Filatenkov, A.A. Nazarenko // Refractories and Industrial Ceramics. – 2018. – V. 59, No. 2. – P. 184–189. – DOI: 10.1007/s11148-018-0203-7.

16. Kwon, D. Fabrication of ultrafine TaC powders by mechanochemical process / D. Kwon, S. Hong, B. Kim // Materials Letters. – 2004. – V. 58. – P. 3863–3867.

17. Bokhonov, B.B. Synthesis of ZrC and HfC nanoparticles encapsulated in graphitic shells from mechanically milled Zr-C and Hf-C powder mixtures / B.B.

Bokhonov, D.V. Dudina // Ceramics International. – 2017. – V. 43, No. 16. – P. 14529–14532.

18. Xiang, J.Y. Mechanochemically activated synthesis of zirconium carbide nanoparticles at room temperature: A simple route to prepare nanoparticles of transition metal carbides / J.Y. Xiang [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – V. 31, No. 8. – P. 1491–1496.

19. Jalaly, M. Mechanochemical combustion synthesis of vanadium carbide (VC), niobium carbide (NbC) and tantalum carbide (TaC) nanoparticles / M. Jalaly, F.J. Gotor, M.J. Sayagues // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – V. 79. – P. 177–184.

20. Jam, A. TiC-based cermet prepared by high-energy ball-milling and reactive spark plasma sintering / A. Jam, L. Nikzad, M. Razavi // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – P. 2448–2455.

21. 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. – P. 12494–12504.

22. Rogachev, A.S. Mechanical activation of heterogeneous exothermic reactions in powder mixtures / A.S. Rogachev // Russian Chemical Reviews. – 2019. – V. 88. – P. 875–900.

23. 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. No. 101445.

24. Кулик, В.И. Композиционные материалы с металлической матрицей: учебное пособие / В.И. Кулик, А.С. Нилов. – СПб.: Балт. гос. техн. ун-т, 2020. – 69 с.

25. Получение металломатричных композитов на основе сплава ВЖ159 методом селективного лазерного сплавления. – DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-62-72.

26. Жабин, А.Н. Изготовление металломатричных композиционных материалов с применением аддитивных технологий (обзор) / А.Н. Жабин, А.Н. Няфкин. – DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-64-74.

27. Курганова, Ю.А. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: учебное пособие / Ю.А. Курганова, А.Г. Колмаков. – Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015.

28. Богачева, А.Г. Получение и свойства дисперсно-упрочненных легких сплавов / А.Г. Богачева, Ю.А. Шишкина, Г.А. Баглюк // Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины.

29. Панфилов, А.А. Проблемы и перспективы развития производства и применения алюмоматричных композиционных сплавов / А.А. Панфилов, Е.С. Прусов, В.А. Кечин // УДК 621.74:669.018.9.

30. Metcalfe, A.G. // Journal of Composite Materials. – 1967. – V. 1. – P. 356.

31. Lupis, C.H.P. Chemical thermodynamics of materials / C.H.P. Lupis. – Amsterdam: North-Holland, 1983. – P. 14, 119, 133.

32. Metcalfe, A.G. Composite materials. Vol. 4: Metallic matrix composites / A.G. Metcalfe; ed. K.G. Kreider. – New York: Academic Press, 1974. – P. 269.

33. Klein, M.J. Compatibility studies for viable titanium matrix composites / M.J. Klein, M.L. Reid, A.G. Metcalfe. – AFML-TR-69-242, 1969.

34. Miura, K. // Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials. Vol. 8: Metal-ceramic joints / K. Miura, T. Narita, T. Ishikawa; ed. M. Doyama et al. – Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 1989. – P. 29.

35. Tanaka, S.-I. // Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials. Vol. 8: Metal-ceramic joints / S.-I. Tanaka; ed. M. Doyama et al. – Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 1989. – P. 91.

36. Morozumi, S. // Journal of Materials Science. – 1985. – V. 20. – P. 3976.

37. Хрусталев, А.П. Исследование физико-механических свойств дисперсно-упрочненных композитов на основе алюминия и магния / А.П. Хрусталев [и др.]. – 2019.

38. Yang, Y. Study on bulk aluminum matrix nano-composite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy / Y. Yang, J. Lan, X. Li // Materials Science and Engineering A. – 2004. – V. 380. – P. 378–383. – DOI: 10.1016/j.msea.2004.03.073.

39. Li, X. Ultrasonic-assisted fabrication of metal matrix composites / X. Li, Y. Yang, X. Cheng // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39. – P. 3211–3212.

40. Wang, Z. SiC nanoparticles reinforced magnesium matrix composites fabricated by ultrasonic method / Z. Wang, X. Wang, Y. Zhao, W. Du // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – V. 20. – P. s1029–s1032.

41. Cao, G. Tensile properties and microstructure of SiC nanoparticle-reinforced Mg-4Zn alloy fabricated by ultrasonic cavitation-based solidification processing / G. Cao, J. Kobliska, H. Konishi, X. Li // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2008. – V. 39. – P. 880–886.

42. Попова, Э.А. Карбидообразование в алюминиевых расплавах при воздействии на них упругими колебаниями низких частот / Э.А. Попова, А.В. Долматов, А.В. Киселев, Л.Е. Бодрова, С.А. Петрова, Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин // Металлы. – 2006. – № 6. – С. 3–7.

43. Игнатьев, И.Э. Математическое моделирование движения жидкости в цилиндре, возбуждаемое поршнем-вибратором / И.Э. Игнатьев, А.В. Киселев, А.В. Долматов, Ю.В. Концевой, Э.А. Пастухов, Е.В. Игнатьева, Э.А. Попова, Л.Е. Бодрова // Расплавы. – 2005. – № 6. – С. 3–11.

44. Akhtar, F. Microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and wear behavior of high volume TiC reinforced Cu-matrix

composites / F. Akhtar, S.J. Askari, K.A. Shah, X. Du, S. Guo // Materials Characterization. – 2009. – V. 60, No. 4. – P. 327–336.

45. Frage, N. Infiltrated TiC/Cu Composites / N. Frage, N. Froumin, L. Rubinovich, M.P. Dariel // 15th International Plansee Seminar / eds. G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner. – Reutte: Plansee Holding AG, 2001. – V. 1. – P. 202–216.

46. Somani, N. Effect of TiC nanoparticles on microstructural and tribological properties of Cu-TiC nano-composites / N. Somani, N.K. Gupta // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture. – 2022. – V. 236, No. 4. – P. 319–336.

47. Болдырев, В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах / В.В. Болдырев // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13, вып. 6. – С. 1414–1421.

48. Болдырев, В.В. О некоторых проблемах механохимии неорганических веществ / В.В. Болдырев // Известия СО АН СССР. – 1982. – № 7. Сер. хим. наук, вып. 3. – С. 3–8.

49. Витязь, П.А. Механические сплавы на основе алюминия и меди / П.А. Витязь, Ф.Г. Ловшенко, Г.Ф. Ловшенко. – Мн.: Беларуская навука, 1998. – 351 с.

50. Хайнике, Г. Трибохимия / Г. Хайнике; пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 584 с.

51. Бенсон, Г. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение кристаллических твердых тел / Г. Бенсон, К. Юн // Межфазная граница газ–твердое тело. – М.: Металлургия, 1970. – С. 172–299.

52. Benjamin, J.S. The mechanism of mechanical alloying / J.S. Benjamin, T.E. Volin // Metallurgical Transactions. – 1974. – V. 5, No. 8. – P. 1929–1934.

53. Benjamin, J.S. Mechanical alloying / J.S. Benjamin // Scientific American. – 1976. – No. 5. – P. 40–48.

54. Charlot, F. Mechanically activated synthesis studied by x-ray diffraction in the Fe-Al system / F. Charlot, E. Gaffet, B. Zeghmati, F. Bernard, J.C. Niepce // Materials Science and Engineering. – 1999. – V. A262. – P. 279–288.

55. Koch, C.C. Materials synthesis by mechanical alloying / C.C. Koch // Annual Review of Materials Science. – 1989. – V. 19. – P. 121–143.

56. Angiolini, M. Structure refinement of Ag-Fe blends during high energy ball milling / M. Angiolini, A. Derue, F. Malizia, G. Mazzone, A. Montone, F. Roncone, M. Vittori-Antisari, J.S. Pedersen // Materials Science Forum. – 1998. – V. 269–272. – P. 397–402.

57. Ji, S.J. On the preparation of amorphous Mg-Ni alloys by mechanical alloying / S.J. Ji, J.C. Sun, Z.W. Yu, Z.K. Hei, L. Yan // International Journal of Hydrogen Energy. – 1999. – V. 24, No. 1. – P. 59–63.

58. Gaffet, E. Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis / E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caer, J.-L. Guichard, P. Decroix, A. Mocellin, O. Tillement // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – V. 9. – P. 305–314.

59. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Progress in Materials Science. – 2001. – V. 46, No. 1-2. – P. 1–184.

60. Yelsukov, E.P. Solid state reactions in the Fe-Sn system under mechanical alloying / E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, V.A. Barinov, T.F. Grigorieva, V.V. Boldyrev // Materials Science Forum. – 1998. – V. 269–272, Part 1. – P. 151–156.

61. Eckert, J. Structural and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline fcc Metals Prepared by Mechanical Attrition / J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill, W.L. Johnson // Journal of Materials Research. – 1992. – V. 7, No. 7. – P. 1751–1761.

62. Корчагин, М.А. Последовательность фазовых и микроструктурных превращений при механическом сплавлении твердых растворов в системе Ni-Ge / М.А. Корчагин, А.П. Баринова, Е.Ю. Иванов, В.В. Болдырев, Т.Ф. Григорьева // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, № 12. – С. 1467–1471.

63. Korchagin, M.A. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes / M.A. Korchagin, T.F. Grigorieva, A.P. Barinova, N.Z. Lyakhov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2000. – V. 9, No. 3. – P. 307–320.

64. Grigorieva, T.F. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies / T.F. Grigorieva, M. Korchagin, N. Lyakhov // KONA Powder and Particle Journal. – 2002. – No. 20. – P. 144–158.

65. Корчагин, М.А. Твердофазный режим горения в мехактивированных СВС-системах. Сообщения I и II / М.А. Корчагин, Т.Ф. Григорьева, Б.Б. Бохонов, М.Р. Шарафутдинов, А.П. Баринова, Н.З. Ляхов // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 51–68.

66. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1998.

67. Мержанов, А.Г. Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов / А.Г. Мержанов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 4. – С. 323–345.

68. Рогачев, А.С. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан – углерод и титан – бор / А.С. Рогачев, А.С. Мукасьян, А.Г. Мержанов // Доклады АН СССР. – 1987. – Т. 297, № 6. – С. 1425–1428.

69. Болдырев, В.В. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюминида никеля в режиме горения / В.В. Болдырев, В.В. Александров, М.А. Корчагин, Б.П. Толочко, С.Н. Гусенко, А.С. Соколов, М.А. Шеромов, Н.З. Ляхов // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 259, № 5. – С. 1127–1129.

70. Итин, В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1989. – 212 с.

71. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – Москва: Машиностроение-1, 2007. – 568 с.

72. Итин, В.И. Формирование продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системах Ti-Ni и Ti-Co / В.И. Итин, А.Д. Братчиков, В.Н. Доронин, Г.А. Прибытков // Известия вузов. Физика. – 1981. – № 12. – С. 75–78.

73. Доронин, В.Н. Механизм нетепловой самоактивации процесса взаимодействия смесей твердых реагентов в волне горения / В.Н. Доронин, В.И. Итин, В.В. Барелко // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 259, № 5. – С. 1155–1159.

74. Мержанов, А.Г. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро // Диплом СССР на открытие № 287. – Бюллетень изобретений. – 1984. – № 32. – С. 3.

75. Филоненко, А.К. Нестационарные явления при горении гетерогенных систем, образующих тугоплавкие продукты / А.К. Филоненко // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка: Изд-во ОИХФ АН СССР, 1975. – С. 258–273.

76. Левашов, Е.А. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана / Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина, К.В. Колесниченко // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 6. – С. 61–67.

77. Монасевич, Т.В. Влияние механической активации на закономерности горения систем с хрупкими компонентами на примере Mn-Si / Т.В. Монасевич, В.И. Итин // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 52–55.

78. Smekal, A. Ritzvorgang und molekulare Festigkeit / A. Smekal // Naturwissenschaften. – 1942. – Bd 30. – S. 224–225.

79. Bowden, F.P. Deformation heating and melting of solids in high-speed friction / F.P. Bowden, P.A. Persson // Proceedings of the Royal Society. – 1961. – V. A260. – P. 433–451.

80. Саратовкин, Д.Д. Эффект контактного плавления как причина низкоплавкости вентиля / Д.Д. Саратовкин, П.А. Савинцев // Доклады АН СССР. – 1947. – Т. 58, № 9. – С. 1943–1944.

81. Савинцев, П.А. О скорости контактного плавления ледяных кристаллов / П.А. Савинцев, В.Е. Аверчиева, М.В. Костюкевич // Известия вузов. Физика. – 1960. – № 4. – С. 107–109.

82. Уракаев, Ф.Х. О механизме механохимических реакций в диспергирующих аппаратах / Ф.Х. Уракаев, Е.Г. Аввакумов // Известия СО АН СССР. – 1978. – № 7. Сер. хим. наук, вып. 3. – С. 18–23.

83. Бриджмен, П.В. Новейшие работы в области высоких давлений / П.В. Бриджмен. – М.: Иностранная литература, 1948. – 300 с.

84. Бриджмен, П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва / П.В. Бриджмен. – М.: Иностранная литература, 1955. – 444 с.

85. Бутягин, П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – С. 1935–1959.

86. Ярым-Агаев, Ю.Н. О короткоживущих активных центрах в гетерогенных механохимических реакциях / Ю.Н. Ярым-Агаев, П.Ю. Бутягин // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 207. – С. 892–896.

87. Бутягин, П.Ю. Первичные активные центры в механохимических реакциях / П.Ю. Бутягин // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1973. – Т. 18. – С. 90–95.

88. Колбанев, И.В. Исследование механохимических реакций с участием кварца методом ЭПР / И.В. Колбанев, П.Ю. Бутягин // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48. – С. 1158–1161.

89. Стрелецкий, А.Н. Люминесценция и адсорбция кислорода на кварце / А.Н. Стрелецкий, П.Ю. Бутягин // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 225. – С. 1148.

90. Бутягин, П.Ю. Об инициировании химических реакций при разрушении твердых тел / П.Ю. Бутягин, А.В. Быстриков // Материалы V

Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ч. 1. – Таллин, 1977. – С. 63–78.

91. Бутягин, П.Ю. Энергетический выход механохимических процессов / П.Ю. Бутягин // УДАТ-технология: сб. – Таллин, 1983. – С. 5–8.

92. Лапшин, О.В. // Химическая физика и мезоскопия / О.В. Лапшин, В.К. Смоляков. – 2013. – Т. 15. – С. 278.

93. Блиничев, В.Н. Влияние конструктивного оформления мельниц на удельные энергозатраты и механохимические превращения измельчаемых материалов / В.Н. Блиничев, С.П. Бобков, П.П. Гуюмджян // Доклады VII Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ч. 1. – Ташкент, 1981. – С. 73–78.

94. Lü, L. Mechanical alloying / L. Lü, M.O. Lai. – Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 1998. – 292 p.

95. А. с. 101874 СССР. Центробежная барабанная мельница / С.И. Голосов. – Бюл. изобр., 1955, № 11.

96. Бушуев, Л.П. Многорежимная планетарная мельница / Л.П. Бушуев // Известия вузов. Машиностроение. – 1964. – № 10. – С. 17–20.

97. Козлов, В.И. Модернизация планетарных мельниц с целью их применения в механохимической технологии и создание специальных мельниц-активаторов / В.И. Козлов, С.А. Козырев, В.Ф. Редькин // Известия СО АН СССР. – 1983. – № 12. Сер. хим. наук, вып. 5. – С. 25–30.

98. А. с. 433714 СССР. Аппарат непрерывного действия / В.В. Болдырев, С.И. Голосов, Е.Г. Аввакумов [и др.]. – Официальный бюллетень, 1975, № 22.

99. А. с. 975068 СССР. Планетарная мельница / Е.Г. Аввакумов, А.Р. Поткин, О.И. Самарин. – Официальный бюллетень, 1982, № 43.

100. А. с. 1024102 СССР. Планетарная мельница / Е.Г. Аввакумов, А.Р. Поткин, О.И. Самарин. – Официальный бюллетень, 1983, № 23.

101. Жирнов, Е.Н. Современные измельчающие аппараты, основанные на принципе планетарного движения, их классификация / Е.Н. Жирнов //

Физико-химические исследования механически активированных веществ. – Новосибирск: Наука, 1975. – С. 3–12.

102. Борунова, А.Б. Определение энергонапряженности механоактиваторов различного типа / А.Б. Борунова, Ю.В. Жерновенкова, А.Н. Стрелецкий, В.К. Портной // Обработка дисперсных материалов и сред. – Одесса, 1999. – Вып. 9. – С. 158–163.

103. Герасимов, К.Б. Измерение фоновой температуры при механическом сплавлении в планетарных центробежных мельницах / К.Б. Герасимов, А.А. Гусев, В.В. Колпаков, Е.Ю. Иванов // Сибирский химический журнал. – 1990. – Вып. 3. – С. 140–145.

104. Kwon, Y.-S. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills / Y.-S. Kwon, K.B. Gerasimov, S.-K. Yoon // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 346. – P. 276–281.

105. Suryanarayana, C. The science and technology of mechanical alloying / C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. Boldyrev // Materials Science and Engineering. – 2001. – V. A304–306. – P. 151–158.

106. Чердынцев, В.В. Взаимодействие порошка железа с кислородом при механической активации / В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин, И.А. Томилин // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 86, № 6. – С. 84–89.

107. Rawers, J.C. Study of mechanically alloyed nanocrystalline iron powder / J.C. Rawers // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 1995. – V. 3, No. 1. – P. 69–77.

108. Botcharova, E. Supersaturated solid solution of niobium in copper by mechanical alloying / E. Botcharova, M. Helmaier, J. Freudenberger, G. Drew, D. Kudashow, U. Martin // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – V. 351. – P. 119–125.

109. Botcharova, E. Cu-Nb alloys prepared by mechanical alloying and subsequent heat treatment / E. Botcharova, J. Freudenberger, L. Schultz // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 365. – P. 157–163.

110. Tschakarov, C.G. Über den mechanochemischen Synthese anorganischer Verbindungen / C.G. Tschakarov, G.G. Gospodinov, Z. Bontschev // Journal of Solid State Chemistry. – 1982. – V. 41, No. 3. – P. 244–252.

111. Schaffer, G.B. Combustion synthesis by mechanical alloying / G.B. Schaffer, P.G. McCormick // Scripta Metallurgica. – 1989. – V. 23, No. 6. – P. 835–838.

112. Уракаев, Ф.Х. Моделирование горения термитных составов в механохимических реакторах на примере системы Zn–Sn–S / Ф.Х. Уракаев, Л. Такач, В.С. Шевченко, А.П. Чупахин, В.В. Болдырев // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76, № 6. – С. 1052–1058.

113. Takacs, L. Reduction of magnetite by aluminum: a displacement reaction induced by mechanical alloying / L. Takacs // Materials Letters. – 1992. – V. 13. – P. 119–124.

114. Takacs, L. Combustion phenomena induced by ball milling / L. Takacs // Materials Science Forum. – 1998. – V. 269–272. – P. 513–522.

115. Takacs, L. Multiple combustion induced by ball milling / L. Takacs // Applied Physics Letters. – 1996. – V. 69, No. 3. – P. 436–438.

116. Takacs, L. Self-sustaining reactions induced by ball milling / L. Takacs // Progress in Materials Science. – 2002. – V. 47, No. 4. – P. 355–414.

117. Takacs, L. Combustive mechanochemical reactions in off-stoichiometric powder mixtures / L. Takacs, M.A. Susol // Materials Science Forum. – 1996. – V. 225–227. – P. 559–562.

118. Munir, Z. Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion / Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini // Materials Science Reports. – 1989. – V. 3. – P. 277–365.

119. Moore, J.J. Combustion synthesis of advanced materials. Part I. Reaction parameters / J.J. Moore, H.J. Feng // Progress in Materials Science. – 1995. – V. 39, No. 4-5. – P. 243–273.

120. Park, Y.H. Mechanical alloying process of metal-B (M = Ti, Zr) powder mixtures / Y.H. Park, H. Hashimoto, T. Abe, R. Watanabe // Materials Science and Engineering. – 1994. – V. A181/A182. – P. 1291–1295.

121. Monagheddu, M. The self-combustion of structurally co-deformed powder mixtures: a direct view of the process / M. Monagheddu, S. Doppiu, C. Deidda, G. Cocco // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – V. 36. – P. 1917–1922.

122. Deidda, C. In situ characterisation of mechanically-induced self-propagating reactions / C. Deidda, F. Delogu, G. Cocco // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39, No. 16-17. – P. 5315–5318.

123. Григорьева, Т.Ф. Начальные стадии механического сплавления в металлических системах с легкоплавким компонентом / Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова, Н.З. Ляхов // Доклады Академии наук. – 2002. – Т. 386, № 6. – С. 774–776.

124. Grigorieva, T.F. Some features of the mechanical alloying in the systems Cu-Bi and Fe-Bi / T.F. Grigorieva, A.P. Barinova, N.Z. Lyakhov // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2003. – V. 15–16. – P. 475–478.

125. Grigorieva, T.F. Iron and indium interactions during mechanical attrition / T.F. Grigorieva, T.Yu. Kiseleva, A.A. Novakova, A.P. Barinova // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 383. – P. 94–97.

126. Grigorieva, T.F. Fe (In) solid solution formation during mechanical attrition / T.F. Grigorieva, A.A. Novakova, A.P. Barinova, T.Yu. Kiseleva, N.Z. Lyakhov // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 434–435. – P. 455–458.

127. Григорьева, Т.Ф. Структурные превращения при механохимическом взаимодействии твёрдых металлов с жидкими / Т.Ф. Григорьева, А.И. Анчаров, А.П. Баринова, С.В. Цыбуля, Н.З. Ляхов // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 107, № 5. – С. 490–499.

128. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – 3-е изд. – М.: Издательская группа URSS, 2023. – 306 с.

129. Davis, R.M. Mechanical alloying of brittle components: silicon and germanium / R.M. Davis, C.C. Koch // Scripta Metallurgica. – 1987. – V. 21. – P. 305–310.

130. Schwarz, R.B. Formation of amorphous alloys by mechanical alloying of crystalline powders of intermetallics / R.B. Schwarz, C.C. Koch // Applied Physics Letters. – 1986. – V. 49. – P. 146–148.

131. Уракаев, Ф.Х. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов / Ф.Х. Уракаев, В.В. Болдырев // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 248–256.

132. Уракаев, Ф.Х. Кинетика механохимических процессов в диспергирующих аппаратах / Ф.Х. Уракаев, В.В. Болдырев // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 4. – С. 495–503.

133. Eckert, J. Glass forming range in mechanically alloyed nickel-zirconium and influence of the milling intensity / J. Eckert, L. Schultz, E. Hellstern, K. Urban // Journal of Applied Physics. – 1988. – V. 64. – P. 3324–3328.

134. Dallimore, M.P. Distinct Element Modelling of Mechanical Alloying in Planetary Ball Mills / M.P. Dallimore, P.G. McCormick // Materials Science Forum. – 1997. – V. 235–238. – P. 5–14.

135. Шелехов, Е.В. Моделирование движения и разогрева шаров в планетарной мельнице. Влияние режимов обработки на продукты механоактивации смеси порошков Ni и Nb / Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова // Материаловедение. – 1999. – № 10. – С. 13–21.

136. Shelekhov, E.V. Calculation of energy intensity and temperature of mechanoactivation process in planetary ball mill by computer simulation / E.V. Shelekhov, V.V. Tcherdyntsev, L.Yu. Pustov, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin // Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation / eds. T.C. Lowe, R.Z. Valiev. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000.

137. Shelekhov, E.V. Computer simulation of mechanoactivation process in planetary ball mill: Determination of the energy parameters of milling / E.V.

Shelekhov, V.V. Tcherdyntsev, L.Yu. Pustov, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin // Materials Science Forum. – 2000. – V. 343–346. – P. 603–608.

138. Kimura, H. Development of an extremely high energy ball mill for solid state amorphization transformations / H. Kimura, M. Kimura, F. Takada // Journal of the Less-Common Metals. – 1988. – V. 140. – P. 113–118.

139. Гусев, А.А. Природа процессов фазообразования при механическом сплавлении в системах медь-серебро, медь-железо и кобальт-цирконий: дис. канд. хим. наук / А.А. Гусев. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 1993.

140. Чердынцев, В.В. Влияние энергетических параметров механической активации на скорость фазообразования в системах с отрицательной (Fe-Mn) и положительной (Cu-Cr) теплотами смешения при механическом сплавлении / В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин, И.А. Томилин, Е.В. Шелехов, Ю.В. Балдохин // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 95, № 4. – С. 39–47.

141. Lyakhov, N. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides / N. Lyakhov, T. Grigoreva, V. Šepelák, B. Tolochko, A. Ancharov, S. Vosmerikov, E. Devyatkina, T. Udalova, S. Petrova // Journal of Materials Science. – 2018. – V. 53, Iss. 19. – P. 13584–13591. – DOI: 10.1007/s10853-018-2450-x.

142. Пат. 4605440 США. Boron-carbide-aluminum and boron-carbide-reactive metal cermets / D.C. Halverson, A.J. Pyzik, I.A. Aksay. – 1986.

143. Пат. 5508120 США. Boron carbide cermet structural materials with high flexure strength at elevated temperatures / A.J. Pyzik, S.M. Fuller, D.R. Beaman. – 1996.

144. Пат. 7160627 США. Boron containing ceramic-aluminum metal composite and method to form the composite / A.J. Pyzik, U.V. Deshmukh, N.M. Shinkel, T.L. Allen. – 2007.

145. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1971. – 488 с.

146. Стрелецкий, А.Н. Механохимия поверхности кварца. II. Роль трения / А.Н. Стрелецкий, П.Ю. Бутягин // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. 21, № 3. – С. 770–775.

147. Лихтман, В.И. Физико-химическая механика металлов / В.И. Лихтман, Е.Д. Щукин, П.А. Ребиндер. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 303 с.

148. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 231 с.

149. Мержанов, А.Г. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода / А.Г. Мержанов, А.С. Рогачев, А.С. Мукасьян, Г.М. Хусид // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 104–114.

150. Рогачев, А.С. О механизме взаимодействия микроскопических частиц углерода с расплавом в волне безгазового горения / А.С. Рогачев, А.Г. Мержанов // Проблемы структурной макрокинетики. – Черноголовка, 1991. – С. 192–198.

151. Рогачев, А.С. Динамика структурных превращений в процессах безгазового горения: автореф. дис. … д-ра физ.-мат. наук / А.С. Рогачев. – Черноголовка, 1994. – 64 с.

152. Щербаков, В.А. Формирование конечного продукта при горении слоевой системы Ni-Al / В.А. Щербаков, А.С. Штейнберг, З. Мунир // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 364, № 5. – С. 647–652.

153. Верменко, Л.А. Особенности уплотнения при спекании пористых тел из высокодисперсных порошков вольфрама / Л.А. Верменко, О.И. Гетьман [и др.] // Порошковая металлургия. – 1981. – № 11. – С. 25–31.

154. Верменко, Л.А. Кинетика увеличения размеров пор при активированном спекании порошкового вольфрама / Л.А. Верменко, О.И. Гетьман [и др.] // Порошковая металлургия. – 1983. – № 9. – С. 18–23.

155. Скороход, В.В. Структурная динамика, реология и макрокинетика спекания дисперсных порошков / В.В. Скороход // Свойства и применение дисперсных порошков. – Киев: Наукова думка, 1986. – С. 91–98.

156. Mao, S.X. Processing and mechanical behavior of TiAl/NiAl intermetallic composites produced by cryogenic mechanical alloying / S.X. Mao, N.A. McMinn, N.Q. Wu // Materials Science and Engineering A. – 2003. – V. A363, No. 1-2. – P. 275–289.

157. Паничкина, В.В. Жидкофазное спекание высокодисперсных смесей вольфрам – медь / В.В. Паничкина, М.М. Сиротюк, В.В. Скороход // Порошковая металлургия. – 1982. – № 6. – С. 27–31.

158. Moon, I.H. Full densification of loosely packed W-Cu composite powders / I.H. Moon, E.P. Kim, G. Petrow // Powder Metallurgy. – 1998. – V. 41, No. 1. – P. 51–57.

159. Стрелецкий, А.Н. Механическая активация и спекание вольфрама и его смесей с медью и никелем / А.Н. Стрелецкий, В.К. Портной, А.В. Леонов, А.Б. Борунова, П.Ю. Бутягин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10, № 1. – С. 245–254.

160. Рагуля, А.В. Консолидированные наноструктурные материалы / А.В. Рагуля. – Киев: Наукова думка, 2007. – 374 с.

161. Munir, Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // Journal of Materials Science. – 2006. – V. 41. – P. 763–777.

162. Munir, Z.A. Perspectives on the spark plasma sintering process / Z.A. Munir, M. Ohyanagi // Journal of Materials Science. – 2021. – V. 56. – P. 1–15.

163. Franceschin, G. Sintering and Reactive Sintering by Spark Plasma Sintering (SPS) / G. Franceschin, N. Flores-Martinez, G. Vázquez-Victorio, S. Ammar, R. Valenzuela // Sintering of Functional Materials. – 2018. – Chapter 6. – P. 123–145.

164. Rogachev, A.S. Combined Use of SHS and SPS: Important Mechanistic Details / A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, G.V. Trusov, Yu.B. Scheck // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2021. – V. 30, Iss. 1. – P. 22–29.

165. 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. No. 109566.

166. Grigoreva, T.F. Tin bronze reinforced with Cu9Al4 particles: mechanochemical synthesis and consolidation by sintering under pressure / T.F. Grigoreva, S.A. Kovaleva, V.I. Kvashnin, S.A. Petrova, E.T. Devyatkina, S.V. Vosmerikov, V.I. Zhornik, P.A. Vityaz, N.Z. Lyakhov // Physics of Metals and Metallography. – 2023. – V. 124, No. 1. – P. 58–64.

167. Ondar, A.A. Cu-10 wt.% Al alloys produced by Spark Plasma Sintering of powder blends and a mechanically alloyed mixture: a comparative investigation / A.A. Ondar, D.V. Dudina, T.F. Grigoreva, E.T. Devyatkina, S.V. Vosmerikov, A.V. Ukhina, M.A. Esikov, A.G. Anisimov, N.Z. Lyakhov // Powders. – 2023. – V. 2, No. 3. – P. 515–524.

168. Grigoreva, T.F. Mechanochemical synthesis of Cu–Al alloyed powders and their consolidation by Spark Plasma Sintering / T.F. Grigoreva, D.V. Dudina, S.V. Vosmerikov, E.T. Devyatkina, T.A. Udalova, N.Z. Lyakhov, S.A. Petrova, S.A. Kovaleva, I.S. Batraev, T.Yu. Kiseleva, S.I. Zholudev, S.N. Polyakov // Physics of Metals and Metallography. – 2021. – V. 122, No. 7. – P. 681–687.

169. Grigoreva, T.F. Aluminum matrix composites reinforced with Cu9Al4 particles: mechanochemical synthesis and consolidation by the Spark Plasma Sintering / T.F. Grigoreva, D.V. Dudina, S.V. Vosmerikov, E.T. Devyatkina, N.Z. Lyakhov, I.S. Batraev, S.A. Petrova, S.A. Kovaleva // Physics of Metals and Metallography. – 2021. – V. 122, No. 8. – P. 768–774.

170. Okoro, A.M. Influence of aluminium content on the microstructure and densification of spark plasma sintered nickel aluminium bronze / A.M. Okoro, S.S. Lephuthing, S.R. Oke, P.A. Olubambi // Manufacturing Review. – 2021. – V. 8. – P. 9. – DOI: 10.1051/mfreview/2021006.

171. Дудина, Д.В. Реакции в металлической матрице: синтез и свойства нанокомпозитов TiB2-Cu / Д.В. Дудина, О.И. Ломовский, М.А. Корчагин, В.И. Мали // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12, № 3. – С. 319–325.

172. Kim, J.-S. A synthetic route for metal-ceramic interpenetrating phase composites / J.-S. Kim, Y.-S. Kwon, O.I. Lomovsky, M.A. Korchagin, V.I. Mali, D.V. Dudina // Materials Letters. – 2004. – V. 60. – P. 3723–3726.

173. Dudina, D.V. Structural features of tantalum carbide-copper composites obtained by liquid phase-assisted Spark Plasma Sintering / D.V. Dudina, T.F. Grigoreva, E.T. Devyatkina, S.V. Vosmerikov, A.V. Ukhina, V.V. Markushin, N.Z. Lyakhov // Ceramics International. – 2022. – V. 48, No. 21. – P. 32556–32560.

174. Yusoff, M. In situ tungsten carbide formation in nanostructured copper matrix composite using mechanical alloying and sintering / M. Yusoff, H. Zuhailawati // Materials. – 2022. – V. 15. – Art. No. 2340. – DOI: 10.3390/ma15072340.

175. Григорьева, Т.Ф. Консолидация механохимически полученного композита HfC/Fe / Т.Ф. Григорьева, С.А. Ковалёва, Е.Т. Девяткина, С.В. Восмериков, В.И. Жорник // Журнал прикладной химии. – 2024. – Т. 97, вып. 5. – С. 395–400. – DOI: 10.31857/S0044461824050050.

176. Saheb, N. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review / N. Saheb, Z. Iqbal, A. Khalil, A.S. Hakeem, N. Al Aqeeli, T. Laoui, A. Al-Qutub, R. Kirchner // Journal of Nanomaterials. – 2012. – V. 2012. – Art. No. 983470. – P. 1–13. – DOI: 10.1155/2012/983470.

177. Dudina, D.V. Experimental evidence and possible mechanism of melt formation at the inter-particle contacts during spark plasma sintering of TiC-Cu composite particles / D.V. Dudina, A.A. Shtertser, T.M. Vidyuk, B.B. Bokhonov //

International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2024. – V. 122. – Art. No. 106732. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2024.106732.

178. Oanh, N.T.H. Synthesis and Characterization of Cu–TiC Nanocomposites by Ball Milling and Spark Plasma Sintering / N.T.H. Oanh, N.H. Viet, J.C. Kim, J.S. Kim // Materials Science Forum. – 2015. – V. 804. – P. 173–176.

179. Алехин, О.С. Расчет адиабатической температуры горения энтальпийным методом: методические указания / О.С. Алехин, Д.В. Королев, А.К. Суворов, К.А. Суворов. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2001. – 18 с.

180. Laugier, J. LMGP-Suite Suite of Programs for the Interpretation of X-Ray Experiment / J. Laugier, B. Bochu. – Grenoble: ENSP, 2003.

181. DIFFRACplus: TOPAS. TOPAS 4.2: User Manual. – Karlsruhe: Bruker AXS, 2006. – 68 p.

182. Kurlov, A.S. High-energy milling of nonstoichiometric carbides: effect of nonstoichiometry on particle size of nanopowders / A.S. Kurlov, A.I. Gusev // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 582. – P. 108–118.

183. Baker, H. ASM Handbook: Volume 3: Alloy Phase Diagrams / H. Baker. – Materials Park, Ohio: ASM International, 1992.

184. Murray, J.L. The Cu-Ti (Copper-Titanium) System / J.L. Murray // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1983. – V. 4, Iss. 1. – P. 81–95.

185. Зуева, Л.В. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана / Л.В. Зуева, А.И. Гусев // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 1134–1141.

186. Lipatnikov, V.N. Ordering Effects in Nonstoichiometric Titanium Carbide / V.N. Lipatnikov, A. Kottar, L.V. Zueva, A.I. Gusev // Inorganic Materials. – 2000. – V. 36, No. 2. – P. 155–161.

187. Williams, W.S. Scattering of Electrons by Vacancies in Nonstoichiometric Crystals of Titanium Carbide / W.S. Williams // Physical Review. – 1964. – V. 135, Iss. 2A. – P. 505–510.

188. Dong, B.X. The Synthesis, Structure, Morphology Characterizations and Evolution Mechanisms of Nanosized Titanium Carbides and Their Further Applications / B.X. Dong, F. Qiu, Q. Li, S.L. Shu, H.Y. Yang, Q.C. Jiang // Nanomaterials. – 2019. – V. 9. – Art. No. 1152.

189. Shcherbakov, V.A. Electrothermal Explosion of a Titanium–Soot Mixture under Quasistatic Compression. I. Thermal and Electric Parameters / V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov, S.A. Bostandzhiyan // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2019. – V. 55, Iss. 1. – P. 74–81.

190. Shcherbakov, V.A. Electrothermal Explosion of a Titanium–Soot Mixture under Quasistatic Compression. II. Kinetics and Mechanism of Interaction in a Titanium–Soot Mixture / V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov, S.A. Bostandzhiyan // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2019. – V. 55, Iss. 1. – P. 82–88.

191. Liang, Y.H. Evolution process of the synthesis of TiC in the Cu–Ti–C system / Y.H. Liang, H.Y. Wang, Y.F. Yang, Y.Y. Wang, Q.C. Jiang // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 452. – P. 298–303.

192. Liang, Y. Reaction behavior of TiC/Cu composite via thermal explosion reaction (TE) under Ar and air atmosphere / Y. Liang, Q. Zhao, Z. Han, Z. Zhang, X. Li, L. Ren // Corrosion Science. – 2015. – V. 93. – P. 283–292.

193. Khina, B.B. Limits of applicability of the "diffusion-controlled product growth" kinetic approach to modeling SHS / B.B. Khina, B. Formanek, I. Solpan // Physica B. – 2005. – V. 355. – P. 14–31.

194. Liang, Y. Effect of Ti and C particle sizes on reaction behavior of thermal explosion reaction of Cu-Ti-C system under Ar and air atmospheres / Y. Liang, Q. Zhao, X. Li, Z. Zhang, L. Ren // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 679. – P. 65–73.

195. Grigoreva, T.F. Mechanochemical In Situ Formation of TiC in a Copper Matrix / T.F. Grigoreva, N.S. Ridel, S.A. Kovaleva, S.V. Vosmerikov, E.T. Devyatkina // 2025 IEEE 26th International Conference of Young Professionals in

Electron Devices and Materials (EDM). – 2025. – DOI: 10.1109/EDM65517.2025.11096806.

196. Ридель, Н.С. Влияние матричного металла (Cu, Mo) на динамику механохимического in situ синтеза TiC / Н.С. Ридель, С.А. Ковалева, Е.Т. Девяткина, С.В. Восмериков, Т.М. Видюк, Т.Ф. Григорьева // Журнал прикладной химии / Russian Journal of Applied Chemistry. – 2026. – Т. 99, № 6. – С. 576–585. – DOI: 10.7868/S303455426060023.

197. Portnoi, V.K. Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni–C mixtures / V.K. Portnoi, A.V. Leonov, S.N. Mudretsova, S.A. Fedotov // Physics of Metals and Metallography. – 2010. – V. 109. – P. 153–161. – DOI: 10.1134/S0031918X10020079.

198. Yang, Y.F. Effect of reactant C/Ti ratio on the stoichiometry, morphology of TiC_x and mechanical properties of TiC_x–Ni composite / Y.F. Yang, S.B. Jin, Q.C. Jiang // CrystEngComm. – 2013. – V. 15, No. 5. – P. 852–855.

199. Grigoreva, T.F. Structural-phase evolution during in situ mechanochemical synthesis of titanium carbide in a nickel matrix / T.F. Grigoreva, D.V. Dudina, T.M. Vidyuk, S.A. Kovaleva, A.V. Ukhina, E.T. Devyatkina, S.V. Vosmerikov, N.Z. Lyakhov // Physics of Metals and Metallography. – 2024. – V. 125, No. 10. – P. 1166–1173. – DOI: 10.1134/S0031918X24601240.

200. Ридель, Н.С. Влияние низкотемпературных эвтектик системы Ni-Ti на динамику механохимического синтеза TiC_x в никелевой матрице / Н.С. Ридель, С.А. Ковалева, Е.Т. Девяткина, С.В. Восмериков, Т.М. Видюк, И.Н. Бузмаков, А.В. Сивак, Т.Ф. Григорьева // Химия в интересах устойчивого развития / Chemistry for Sustainable Development. – 2025. – Т. 33, № 6. – С. 898–906. – DOI: 10.15372/KhUR2025718.

201. Vidyuk, T.M. Spark plasma sintering of high-energy ball milled Ti–C–Ni powder composites / T.M. Vidyuk, D.V. Dudina, T.F. Grigoreva, A.V. Ukhina, M.A. Korchagin, I.S. Batraev, M.A. Esikov, A.G. Anisimov, N.Z. Lyakhov // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2025. – V. 128. – Art. No. 107035. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2024.107035.

202. Bandyopadhyay, D. The Ti–Ni–C system (titanium–nickel–carbon) / D. Bandyopadhyay, R.C. Sharma, N. Chakraborti // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2000. – V. 21. – P. 186–191. – DOI: 10.1361/105497100770340255.

203. Grigoreva, T. Mechanochemical in situ synthesis of titanium carbide in titanium matrix / T. Grigoreva, S. Kovaleva, N. Razumov, T. Vidyuk, A. Ukhina, E. Devyatkina, S. Vosmerikov, N. Lyakhov // Physics of Metals and Metallography. – 2025. – V. 126, No. 6. – P. 643–650. – DOI: 10.1134/S0031918X2560023X.

204. Ридель, Н.С. Закономерности формирования структуры порошков системы Mo—TiC при механической активации / Н.С. Ридель, С.А. Ковалева, Е.Т. Девяткина, С.В. Восмериков, Т.М. Видюк, Т.Ф. Григорьева // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2026. – Т. 75, № 6. – С. 1841–1848.

205. Kaloshkin, S.D. // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials / S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, V.V. Tcherdyntsev. – 2003. – V. 15–16. – P. 209.

206. Le Godec, Y. Recent developments of high-pressure spark plasma sintering: an overview of current applications, challenges and future directions / Y. Le Godec, S. Le Floch // Materials. – 2023. – No. 16. – P. 997.