

Щукин Александр Сергеевич

**Исследование взаимодействия продуктов горения
системы Ni-Al с тугоплавкими металлами W, Mo и Ta**

Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Научный руководитель

Сычѳв Александр Евгеньевич,
кандидат технических наук, заведующий лабораторией
физического материаловедения, ФГБУН «Институт
структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН»

Официальные оппоненты

Первухин Леонид Борисович,
доктор технических наук, профессор, заведующий
лабораторией высокоэнергетических методов обработки
материалов, ФГУП «Центральный научно-
исследовательский институт черной металлургии
им. И.П.Бардина», г. Москва

Долгобородов Александр Юрьевич,
доктор физико-математических наук, ст.н.с., главный
научный сотрудник лаборатории ударно-волновых
воздействий, ФГБУН «Объединенный институт высоких
температур РАН», г. Москва

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«**Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»**», г. Москва

Защита диссертации состоится « 5 » декабря 2018 года в 10.00 на заседании
диссертационного совета Д 002.092.02 при ФГБУН Институте структурной макрокинетики и
проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН) по адресу:
142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
<http://www.ism.ac.ru/struct/qualify/avto.htm>

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью
организации) просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН, Диссертационный совет Д 002.092.02.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования

Создание материалов нового поколения вызвано необходимостью увеличения времени эксплуатации деталей и конструкционных элементов при максимально высоких температурах, а также в снижении удельного веса материалов. Интерметаллидные соединения на основе NiAl благодаря комбинации физико-механических свойств являются перспективными для длительной эксплуатации при высоких рабочих температурах. NiAl обладает превосходной стойкостью к воздействию окружающей среды при всех температурах и является соединением с чрезвычайно высоким сопротивлением окислению по сравнению с другими высокотемпературными сплавами и материалами, используемыми для нанесения защитных покрытий.

Легирование сплавов на основе интерметаллидов системы Ni-Al позволяет изменять физико-механические свойства материалов, снижать низкотемпературную хрупкость, увеличивать прочностные характеристики за счёт образования твёрдых растворов, эвтектических композитов, дисперсных включений (преципитатов) твёрдых фаз. Одним из перспективных способов повышения прочностных характеристик интерметаллидных сплавов на основе NiAl является метод выделения преципитатов на основе фаз Геслера и Лавеса. Фазы Лавеса и интерметаллид NiAl могут образовывать псевдобинарные эвтектические структуры NiAl-TaNiAl, которые сильно влияют на прочностные параметры сплавов. Использование нитей и волокон из W и Mo в NiAl-матрице при получении интерметаллидных композитных материалов и эвтектических сплавов снижает пластичность NiAl за счёт переноса эффективной нагрузки с матрицы на волокна. Прочные межфазные контакты «матрица-волокно» приводят к увеличению высокотемпературной прочности и уменьшению низкотемпературной вязкости.

Свойство интерметаллида NiAl образовывать псевдобинарные эвтектические структуры с тугоплавкими металлами (W, Mo и др.) применяется в настоящее время для изготовления наноразмерных волокон из этих металлов, а так же нанопористых мембран на основе NiAl. Для целого ряда практических применений используют наноразмерные нити и волокна на основе тугоплавких металлов W и Mo: для изготовления компонентов наноэлектромеханических систем, в качестве компонентов композиционных материалов, в качестве катодов полевой эмиссии, в качестве кантилеверов для сканирующей туннельной микроскопии, в качестве газовых сенсоров, в качестве электродов, чувствительных к pH, а так же применяются в высокотемпературных приборах, в электронных устройствах и датчиках, в магнитных записывающих устройствах, в солнечных батареях, в наномеханике, магнитоэлектронике, вакуумной электронике и материаловедении, в высокотемпературной нанотехнологии в качестве источников поляризованного инфракрасного света.

Тугоплавкие металлы, такие как W, Mo и Ta обладают низкой устойчивостью к окислению, поэтому для работы в таких условиях требуют нанесения защитных покрытий. Материалом покрытия могут служить устойчивые к окислению интерметаллиды на основе NiAl. Интерес представляет также создание покрытий из NiAl на тугоплавких металлах W, Mo и Ta. Исследование тройной системы Ni-Al-Ta представляет интерес для фундаментальных исследований вследствие малой изученности области фазовой диаграммы с высоким содержанием Ta (более 50 ат. %), а так же благодаря теоретической возможности существования не полученных экспериментально тройных соединений. Практический интерес к исследованию тройной системы

Ni-Al-Ta связан, прежде всего, с получением наплавов и защитных покрытий из интерметаллида NiAl на поверхности Ta.

Для создания сплавов на основе NiAl, эвтектических сплавов, содержащих наноразмерные нити и волокна из W и Mo, а так же для нанесения покрытий из интерметаллидов NiAl на поверхность тугоплавких металлов W, Mo и Ta может быть использован энергоэффективный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод СВС позволяет получать высокотемпературные сплавы без использования специализированных печей, уменьшает общее энергопотребление процесса за счёт использования энергии химической реакции. Легирование сплавов, создание эвтектических структур и сплавов, нанесение покрытий методом СВС можно объединить как процесс взаимодействия расплава Ni-Al и тугоплавкого металла W, Mo или Ta в виде порошка или детали (основы, подложки). Процессы, происходящие на границе раздела фаз между расплавом Ni-Al и тугоплавкими металлами в процессе СВС изучены недостаточно подробно.

Актуальность исследований подтверждается её выполнением по проектам:

1. Проект РФФИ № 13-08-00171 «Синтез дисперсно-упрочненных интерметаллидных материалов и покрытий»;

2. Проект РФФИ № 16-38-00246 «Исследование процессов структуро- и фазообразования при взаимодействии системы Ni-Al с тугоплавкими металлами W и Mo в процессе СВС»;

3. Программа научных исследований Президиума РАН № 26 «Горение и взрыв» (координаторы академик РАН А.Г. Мержанов, академик РАН В.А. Левин) в рамках проекта «Исследование физико-химических превращений и закономерностей развития диффузионных процессов при получении интерметаллидов в процессе СВС»;

4. План НИР ИСМАН по теме № 01201351577 «Закономерности протекания физико-химических процессов в экстремальных условиях горения и взрыва»;

5. Госзадание ИСМАН № 007-01828-17-00 на выполнение проекта по теме № 0091-2016-0002 «Фундаментальные исследования фазо- и структурообразования неорганических соединений в процессе СВС и синтез материалов с заданными свойствами»;

6. Госзадание ИСМАН № 007-00339-18-00 на выполнение проекта по теме № 0091-2018-0002 «Фундаментальные исследования фазо- и структурообразования неорганических соединений в процессе СВС и синтез материалов с заданными свойствами».

Цель диссертационной работы

Получение методом СВС композитных (гетерогенных) и слоевых материалов на основе систем Ni-Al-Me (Me = W, Mo, Ta) и исследование особенностей их фазо- и структурообразования, а также их свойств.

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

1. Экспериментальное исследование процесса горения (СВС) в системах Ni-Al-Me (Me = W, Mo, Ta), включая порошковые смеси Ni-Al-Me и слоевые системы (Ni-Al)/Me (где Me - подложки из тугоплавких металлов). Проведение термодинамического анализа исследуемых многокомпонентных гетерофазных систем.

2. Исследование особенностей фазового состава и микроструктуры переходной зоны интерметаллид NiAl–тугоплавкий металл (W, Mo, Ta), сформированной в процессе СВС.

3. Изучение структуры сформированного покрытия Ni-Al на поверхности тугоплавких металлов (W, Mo, Ta), нанесённого методами механической активации (МА), комбинацией МА и термообработки (ТО), комбинацией МА и СВС.

Научная новизна

1. Обнаружена двухстадийная структура волны горения составов ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 1÷5 ат. % NiO) с использованием термодинамических измерений и высокоскоростной видеосъёмки.

2. Обнаружено глобулярное декорирование поверхности вольфрамовых частиц и W-подложки в результате их взаимодействия с продуктами горения системы Ni-Al.

3. Изучены особенности структуры переходных зон, формирующихся при взаимодействии тугоплавких металлов (W и Mo) с продуктами безгазового горения в системе Ni-Al. В структурах переходных зон обнаружены сходные структурные компоненты – зёрна и дендриты W и Mo, псевдобинарные эвтектики NiAl-W и NiAl-Mo, наноразмерные преципитаты W и Mo в зёрнах и дендритах NiAl. Глобулярное декорирование обнаружено на поверхности W подложки; на поверхности Mo подложки декорирование отсутствует.

4. Из продуктов взаимодействия систем Ni-Al-W и Ni-Al-Mo с использованием метода селективного химического травления в смеси HCl+H₂O₂ выделены тонкие нити и волокна тугоплавких металлов W и Mo толщиной 25÷100 нм и длиной до 300 мкм.

5. Обнаружено сопряжение кристаллических решёток Mo волокна и NiAl матрицы в стержневидной псевдобинарной эвтектике, формирующейся при взаимодействии Mo и продуктов горения системы Ni-Al.

6. Синтезирован тяжелый сплав высокой плотности (15,7 г/см³) состава 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al) методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой. Полученный сплав обладает высокими механическими свойствами, такими как прочность на сжатие 2400÷2600 МПа и микротвёрдость 4820 МПа, а так же незначительной остаточной пористостью менее 0,2 %.

7. Показано, что при взаимодействии Ta подложки с продуктами горения системы Ni-Al формируется переходный слой толщиной до 400 мкм, обладающий высокой микротвёрдостью и содержащий тройные интерметаллиды TaNiAl (фаза Лавеса), TaNi₂Al (фаза Геслера), эвтектику NiAl-TaNiAl.

8. Обнаружено формирование интерметаллидной фазы с составом, близким к соединению Ta₅Ni₂Al₃, присутствующей в образцах в виде переходного слоя субмикронной толщины между Ta и TaNiAl и отдельных зёрен размером около 1 мкм в переходной зоне, которая образуется при взаимодействии Ta подложки и продуктов горения системы Ni-Al.

Практическая значимость работы

1. Показана возможность создания неразрывного соединения тугоплавких металлов W, Mo и Ta с интерметаллидом NiAl с помощью метода СВС при температуре ниже температуры плавления металлических подложек.

2. Продемонстрирована возможность получения методом СВС наноразмерных нитей и волокон тугоплавких металлов (W, Mo), которые могут быть использованы при создании компонентов современных высокотехнологичных устройств.

3. Полученные результаты при определённых подходах могут быть использованы для модификации поверхности подложек из W с целью повышения шероховатости и удельной площади поверхности.

4. Представлен способ создания покрытия на основе фазы Лавеса TaNiAl на поверхности Ta подложки, имеющего высокую твёрдость и пористую структуру, методом СВС в сочетании с селективным химическим травлением. Подобные покрытия на поверхности танталовых изделий могут найти применение в химической промышленности и медицине.

5. В АО «НПО Прибор» и ФГБУН ИСМАН проведены совместные испытания образцов тяжёлого сплава на основе системы Ni-Al-W, полученных методом СВС-технологии в одну стадию. Результаты испытаний показали, что синтезированный сплав обладает высокими механическими свойствами и может быть применён для изготовления различных деталей специального назначения: утяжелителей, электрических контактов и комплектующих продукции оборонной промышленности.

На защиту выносятся

1. Результаты исследований и анализ влияния составов реакционных смесей в системах Ni-Al-W и Ni-Al-W-NiO на параметры горения, фазовый состав и микроструктуру продуктов горения.

2. Анализ особенностей структуры и фазового состава переходной зоны, формирующейся между продуктами горения системы Ni-Al и тугоплавкими металлами W, Mo и Ta. Морфологические особенности поверхности подложек из тугоплавких металлов W, Mo и Ta после удаления покрытия (наплавки) на основе продуктов горения системы Ni-Al с помощью селективного химического травления в смеси HCl+H₂O₂.

3. Результаты исследования структуры покрытия из интерметаллида NiAl, нанесённого с помощью метода механической активации (МА) на подложки из тугоплавких металлов Mo и Ta.

4. Способ получения разветвлённых нитей и волокон толщиной 25÷100 нм и длиной до 300 мкм из тугоплавких металлов W и Mo с помощью сочетания методов СВС и селективного химического травления.

5. Способ получения сплава высокой плотности (15,7 г/см³) состава 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al) методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XII International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 21-24 October 2013, South Padre Island, Texas, USA; XIV International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 25-28 September 2017, Tbilisi, Georgia; XII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2014), 25-30 May 2014, Cracow, Poland; XIII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2016), 20-24 June 2016, Coimbra, Portugal; XIV International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2018) 14-18 мая 2018, Санкт-Петербург, Россия; Нанотехнологии функциональных материалов, 21-25 июня 2016, Санкт-Петербург, Россия; Ежегодная научная конференция ИСМАН (Черноголовка, Россия, 2014, 2016, 2017, 2018 г); II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» ИСМАН, 19- 24 мая 2013, Черноголовка; XIII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, 25-27 ноября 2015, Черноголовка, Россия; VI Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии, 12-15 апреля 2016, Москва; Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летию

юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...», 20-21 ноября 2017, Черноголовка, Россия.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 25 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных журналах рекомендованных ВАК и входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 16 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, а также подана заявка на патент.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов подтверждается применением современного аналитического оборудования, аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментального материала, не противоречием полученных результатов с существующими литературными данными.

Личный вклад автора

Автором проанализированы литературные данные, поставлены задачи, проведены эксперименты, выполнены микроструктурные исследования, проведена аналитическая обработка полученных результатов, по результатам исследований написаны статьи и сделаны доклады на конференциях.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемых источников (192 наименований). Объём диссертации составляет 170 страниц, содержит 89 рисунков, 5 таблиц и 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассмотрены свойства сплавов на основе интерметаллида NiAl, способы их получения и применение, рассмотрены основы метода СВС и использование его для синтеза интерметаллидных соединений. Рассмотрены тройные системы на основе подсистемы Ni-Al: Ni-Al-W, Ni-Al-Mo и Ni-Al-Ta.

Показано, что сплавы на основе интерметаллида NiAl благодаря комбинации физико-механических свойств широко применяются для изготовления изделий, работающих при высоких температурах, например, лопатки газотурбинных двигателей. Для повышения прочностных характеристик таких сплавов применяют легирование различными металлами, образующими твёрдые растворы, вторичные интерметаллидные фазы, эвтектические структуры. Одним из перспективных способов упрочнения сплавов на основе NiAl является метод выделения преципитатов на основе фаз Геслера и Лавеса. Интерметаллид NiAl обладает высокой стойкостью к воздействию окружающей среды и высоким сопротивлением окислению и применяется в

качестве высокотемпературного конструкционного материала. Эвтектические сплавы на основе псевдобинарных систем NiAl-Me (Me = W, Mo, V, Re, Au и др.) используют для изготовления наноразмерных нитей с помощью метода направленной кристаллизации и избирательного химического травления.

В литературном обзоре представлены примеры применения СВС-метода для создания интерметаллидных, керамических и композитных материалов, нанесения покрытий. Описан процесс получения интерметаллидов на основе NiAl методом СВС, указаны преимущества такого подхода по сравнению с классическими металлургическими технологиями. Проведён сравнительный анализ описанных в литературе механизмов взаимодействия в системе Ni-Al в процессе СВС.

Проанализированы диаграммы состояния и фазовые превращения в тройных системах Ni-Al-W, Ni-Al-Mo и Ni-Al-Ta. Показано, что металлы W, Mo и Ta обладают низкой стойкостью к окислению в воздушной среде и требуют нанесения защитных покрытий для использования в соответствующих условиях. Металлы W, Mo и Ta применяют для легирования сплавов на основе NiAl. В системе Ni-Al-Ta область высокого содержания Ta (более 50 ат. %) не изучена, имеются теоретические предсказания о существовании тройных соединений в этой области.

В результате анализа литературы показаны перспективы исследования тройных систем Ni-Al-W, Ni-Al-Mo и Ni-Al-Ta с применением метода СВС для получения легированных сплавов, наплавов, эвтектических структур и новых интерметаллидов.

Во второй главе приведён перечень используемых материалов, описаны использованные экспериментальные и исследовательские методики.

Для проведения СВС-экспериментов использовали порошки металлов, металлические подложки в виде цилиндров и фольг. Образцы для проведения исследований получали следующими методами:

1. нанесение покрытий с помощью механической активации (МА) цилиндрических подложек тугоплавких металлов (Mo, Ta) в смеси реакционных порошков; и термообработка (ТО) образцов с нанесённым МА покрытием (Ni+Al)/Mo;
2. проведение СВС-реакций с использованием компактных прессованных образцов, в том числе с предварительным подогревом реакционной смеси, и электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой.

Для СВС-экспериментов из смесей реакционных порошков прессовали образцы необходимого размера в форме цилиндра или параллелепипеда. Прессованные образцы помещали на нагревательный столик, который может быть контролируемо нагрет до температуры около 800°C в атмосфере аргона при давлении 1 атм. Инициирование реакции (поджиг) осуществляли при помощи нагревательного столика (режим теплового взрыва) либо нагреваемой электричеством вольфрамовой спирали (режим волнового горения). При проведении СВС-экспериментов проводили термопарные измерения с помощью термопар ВР5-ВР20 диаметром 200 мкм с прокатанным спаем до 90 мкм и диаметром 50 мкм с прокатанным спаем до 35 мкм. Процесс горения регистрировали с помощью высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro M310 с частотой кадров 20000÷35000 кадров/сек и временем выдержки 49÷28 мкс.

Проведение экспериментов в условиях электротеплового взрыва (ЭТВ) в образцах под механической нагрузкой проводили на прессованных цилиндрических образцах. Образцы помещали между пуансоном и основанием пресс-формы, которые служили электродами. На торцах образца производили засыпку из порошка карбида титана для установления

электрического контакта между образцом и электродами, а также защиты электродов от воздействия высокой температуры в процессе синтеза. Пространство между цилиндрической поверхностью образца и корпусом пресс-формы заполняли порошком оксида кремния. До начала и в течение всего процесса синтеза к образцу прикладывали нагрузку давлением сжатия 96 МПа с помощью пневматического пресса. Синтез в режиме теплового взрыва осуществляли пропусканием электрического тока напряжением 8,5 В через образец до и в течение 30 сек после его воспламенения. Начало СВС-реакции фиксировали по изменению параметров напряжения и силы электрического тока.

Для анализа синтезированных материалов использованы следующие аналитические методы: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Carl Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55, оснащённом системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments; рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М с Cu-K_α излучением; время-пролётная масс-спектрометрия на времяпролётном вторично-ионном масс-спектрометре TOF-SIMS 5-100P; просвечивающая электронная микроскопия (ТЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000 EX, оснащённом системой энерго-дисперсионного микроанализа; измерение микротвёрдости с помощью микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса; измерение прочности на сжатие с помощью универсальной испытательной машины Instron-1195; а также метод селективного химического травления.

В третьей главе представлены результаты исследований взаимодействия интерметаллидов на основе Ni-Al с W в процессе СВС.

Система Ni-Al является высоко экзотермической и выделяющуюся в процессе химической реакции энергию можно использовать для взаимодействия с различными добавками или подложками. Температура горения системы Ni-Al составляет 1638°C, что недостаточно для плавления тугоплавких металлов, таких как W, имеющему температуру плавления 3422°C. Однако, при горении данной системы образуется большое количество жидкой фазы в виде расплава (Ni+Al). Растворимость W в Ni достигает 17,5 ат. % при эвтектической температуре (1510°C), и W в Al около 15 ат. % при температурах выше 1300°C. Таким образом, за время существования расплава Ni-Al возможно растворение в нём некоторого количества W. Это можно осуществить при непосредственном введении W в смесь порошков (Ni+Al), так и при контакте реагирующей системы (Ni+Al) с W подложкой. Реакции алюмотермического восстановления оксидов характеризуются значительно более высоким тепловыделением, чем реакции между чистыми металлами. Таким образом, представляет интерес исследование влияния добавления оксида NiO в порошковую смесь Ni-Al-W на процесс горения и микроструктуру синтезируемых образцов.

В результате экспериментов, проведённых с использованием образцов диаметром 3 мм и высотой 1 мм, была обнаружена стадийность процесса горения реакционных порошковых смесей составов ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 1÷5 ат. % NiO). Скорость распространения волн горения составляет около 94 см/с для состава (Ni+Al), около 86 см/с для составов ((Ni+Al) + 1÷5 ат. % W) и 25÷45 см/с для составов ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 1÷5 ат. % NiO). При горении образцов с 5 ат. % NiO были зафиксированы две последовательные волны горения (рисунок 1). Термопарные измерения показали значительно более высокую температуру горения смесей с оксидной добавкой NiO (рисунок 2): температура горения смесей составов ((Ni+Al) + 1÷5 ат. % W) составляет около 1550°C, а смесей ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 1÷5 ат. % NiO) около 2150°C. Термограммы горения

образцов, содержащих оксидную добавку NiO, имеют принципиальное отличие от термограмм горения образцов, не содержащих NiO. Показано, что термограммы имеют два перегиба при температурах около 740°C и 960°C (рисунок 2). Наличие двух последовательных фронтов реакционного взаимодействия в системе (Ni+Al+W+NiO) и перегибов на термограмме может указывать на стадийность СВС-процесса. На основании полученных данных и анализа литературы можно сделать вывод, что на начальном этапе происходит взаимодействие Ni и Al, а W и NiO не участвуют в химическом взаимодействии и присутствуют в качестве инертного разбавителя. Реакция (Ni+Al) повышает температуру системы до значения, при котором в реакцию вступает NiO. Максимальная температура горения определяется окислительно-восстановительной стадией протекающей реакции.

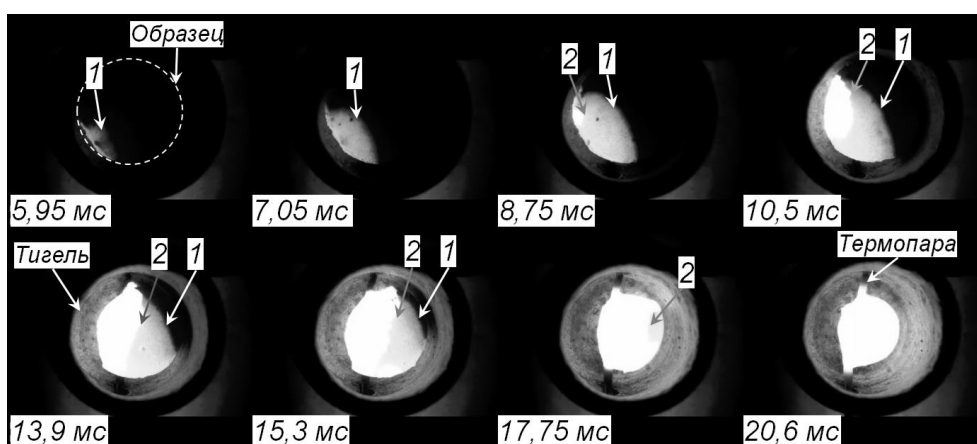


Рисунок 1 - Видеокадры процесса горения образца состава ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 5 ат. % NiO); указано время (мс) от начала видеозаписи; 1 – первый фронт горения, 2 – второй фронт горения.

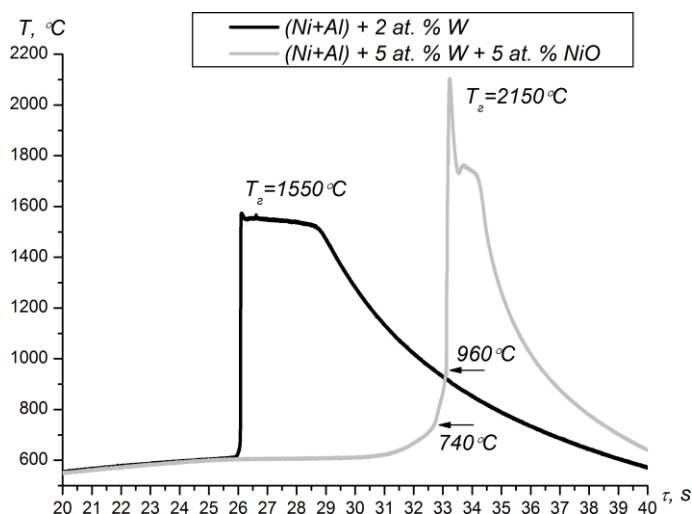


Рисунок 2 - Термограммы, полученные в результате экспериментов для определения начальной и максимальной температуры горения исследуемых смесей.

Термограммы, полученные в результате экспериментов на образцах размером 30×13×2,5 мм, также имеют характерные плато в интервале температур 1400÷1500°C, соответствующие кристаллизации расплава в течении 6-8 сек (рисунок 3). Диффузионные процессы происходят преимущественно в течение этого периода, т.к. в твёрдой фазе скорость диффузии значительно замедляется.

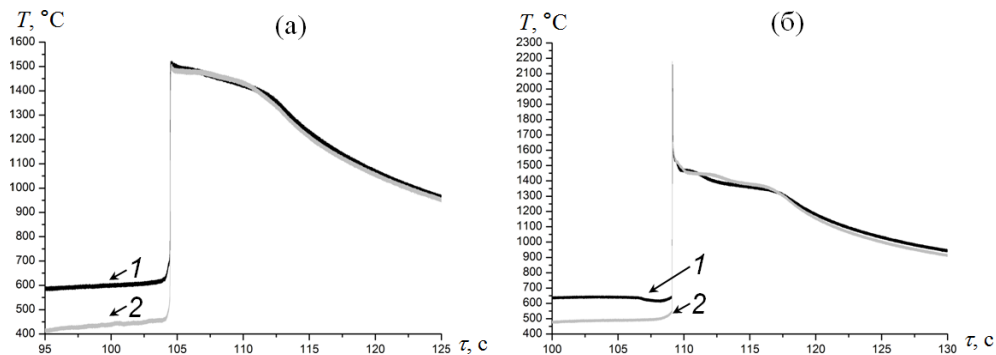


Рисунок 3 - Термограммы горения: (а) — образец состава $((\text{Ni}+\text{Al}) + 4 \text{ ат. \% W})$; (б) — образец состава $((\text{Ni}+\text{Al}) + 5 \text{ ат. \% W} + 2 \text{ ат. \% NiO})$; термопары: 1 — нижние, 2 — верхние.

Микроструктурные исследования показали, что композитные материалы, полученные методом СВС из реакционных смесей составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 1 \div 5 \text{ ат. \% W})$, состоят из дендритов и зёрен интерметаллида NiAl и псевдобинарной эвтектики NiAl-W, которая содержит разветвлённые волокна W с толщиной отдельной нити $25 \div 100 \text{ нм}$ (рисунок 4). Образцы, синтезированные из смесей с добавкой оксида никеля NiO, содержат включения Al_2O_3 в виде цепочек из субмикронных частиц по границам зёрен и дендритов NiAl.

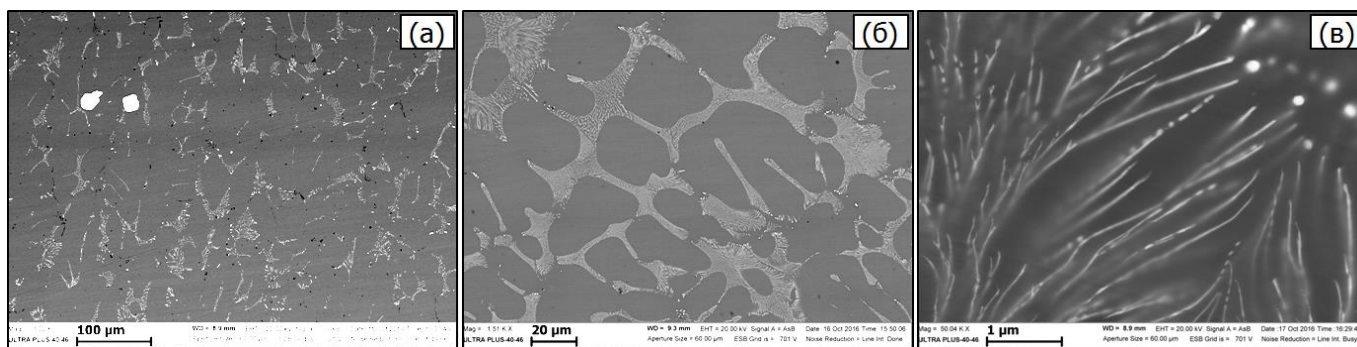


Рисунок 4 - Микроструктура синтезированных образцов составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 1 \div 5 \text{ ат. \% W})$.

Было обнаружено, что в результате СВС-реакции в порошковых смесях Ni-Al-W при содержании W в количестве $1 \div 5 \text{ ат. \%}$ на поверхности частиц W образуется глобулярное декорирование из субмикронных частиц интерметаллидов (предположительно W_2Ni и WNi) (рисунок 5). При добавлении в исходную реакционную смесь $1 \div 5 \text{ ат. \%}$ оксида никеля NiO глобулярного декорирования частиц W не происходит.

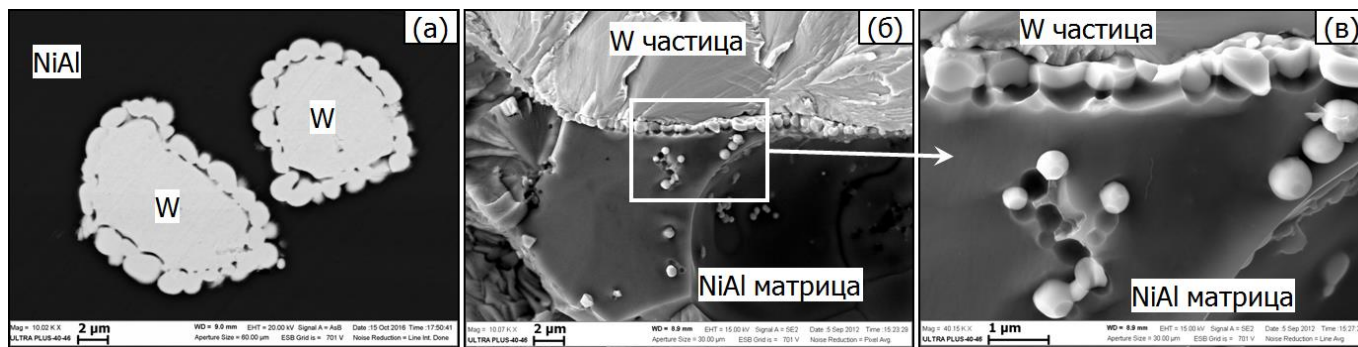


Рисунок 5 - Формирование интерметаллидных фаз в виде глобулярного декорирования по границам зёрен NiAl в синтезированных образцах составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 1 \div 5 \text{ ат. \% W})$; поперечное сечение (а) и излом границы зёрен (б, в).

Проведённые эксперименты продемонстрировали возможность соединения подложки из W с интерметаллидом NiAl методом СВС, без непосредственного плавления подложки (рисунок 6а). Обнаружено, что на границе раздела фаз NiAl/W формируется градиентный переходный слой (сварное соединение) толщиной до 400 мкм (рисунок 6б), содержащий дендриты и нити W (рисунок 6в), преципитаты W-содержащей фазы размером менее 50 нм (рисунок 6г), а так же тройную эвтектику (W+Ni+Ni₃Al), имеющей сетчатую структуру (рисунок 7). На поверхности W подложки обнаружены дендриты и глобулярные выделения, которые являются зародышами дендритов кристаллизующейся фазы на основе W (рисунок 6в). В их составе присутствует до 16 ат. % Ni и до 4 ат. % Al, что может указывать на образование нестехиометрического интерметаллида W₂Ni. Согласно литературным данным коэффициент диффузии вольфрама в никеле D_{W-Ni} при температуре СВС-реакции равен примерно $2,5 \times 10^{-13}$ м²/с. Это значение коэффициента диффузии соответствует диффузионной длине 2-3 мкм при времени взаимодействия 5-10 сек, что находится в соответствии с полученными экспериментальными данными. Проникновение W на глубину всего переходного слоя шириной до 400 мкм вероятно связано с конвективными потоками, происходящими в расплаве. Перемешиванию (движению) расплава так же способствует активное выделение примесных и адсорбированных газов из исходных порошков Ni и Al в процессе СВС, что фиксируется по наличию пор в структуре полученного интерметаллида NiAl.

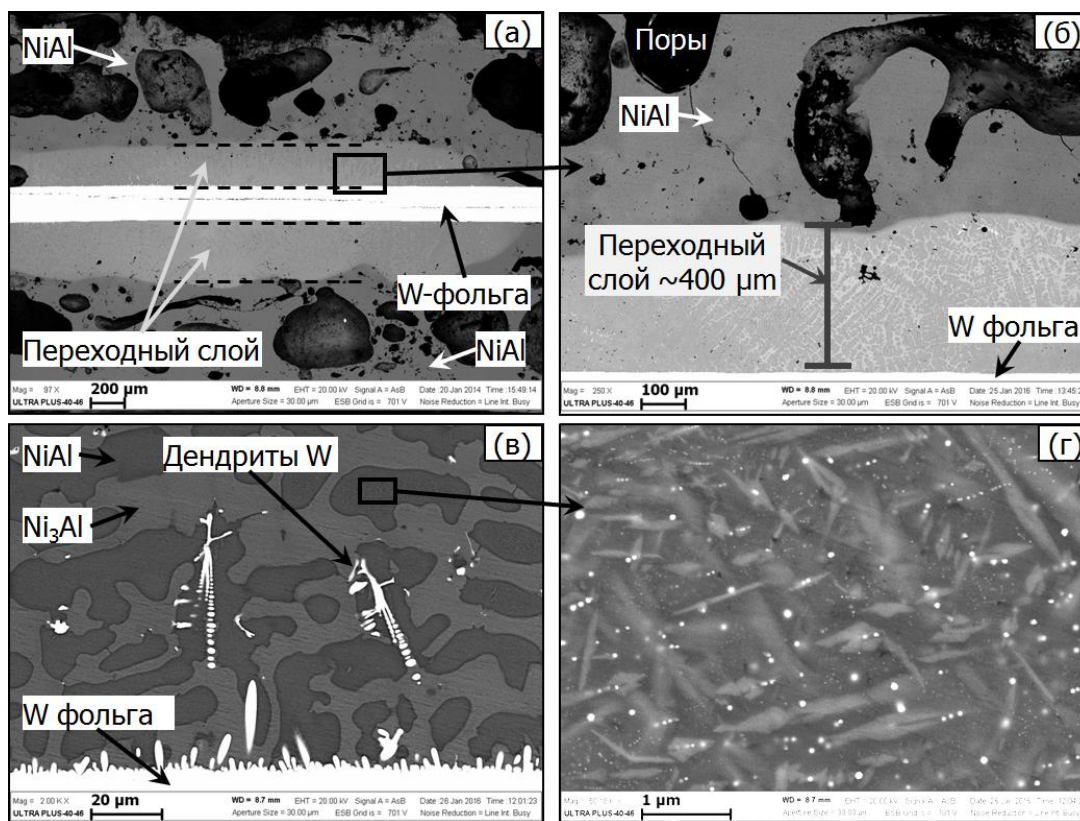


Рисунок 6 - Микроструктура переходного слоя между W подложкой и NiAl (а, б); кристаллизация W в виде глобулярных выделений и рост дендритов на поверхности W-фольги (в); игольчатые включения Ni₃Al и преципитаты W в зерне NiAl (г).

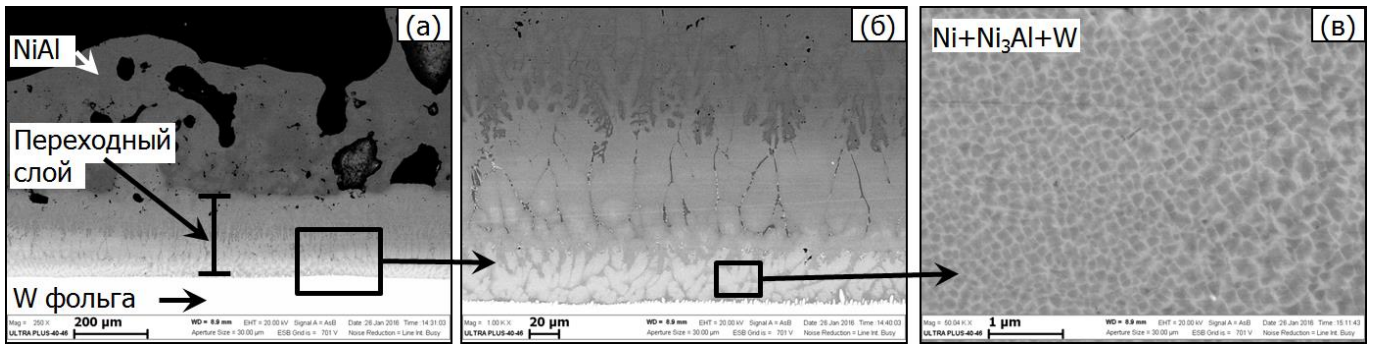


Рисунок 7 - Микроструктура переходного слоя между W подложкой и NiAl с образованием тройной эвтектики W+Ni+Ni₃Al.

Методом селективного химического травления в смеси HCl+H₂O₂ из композитных материалов на основе системы Ni-Al-W и из переходного слоя между W подложкой и NiAl наплавкой удалось выделить тонкие структурные составляющие. Были выделены наноразмерные W-содержащие волокна, сформированные в объеме материала в виде пучков нитей (рисунки 8а, б) с толщиной отдельной нити около 50 нм; дендриты на основе W (рисунок 8в), имеющие оси 1, 2 и 3 порядков, что указывает на медленную скорость кристаллизации расплава. Также была отделена W подложка от наплавки с сохранением на её поверхности глобулярных образований размером около 200÷500 нм (рисунок 8г) и дендритов W-содержащей фазы высотой до 30 мкм.

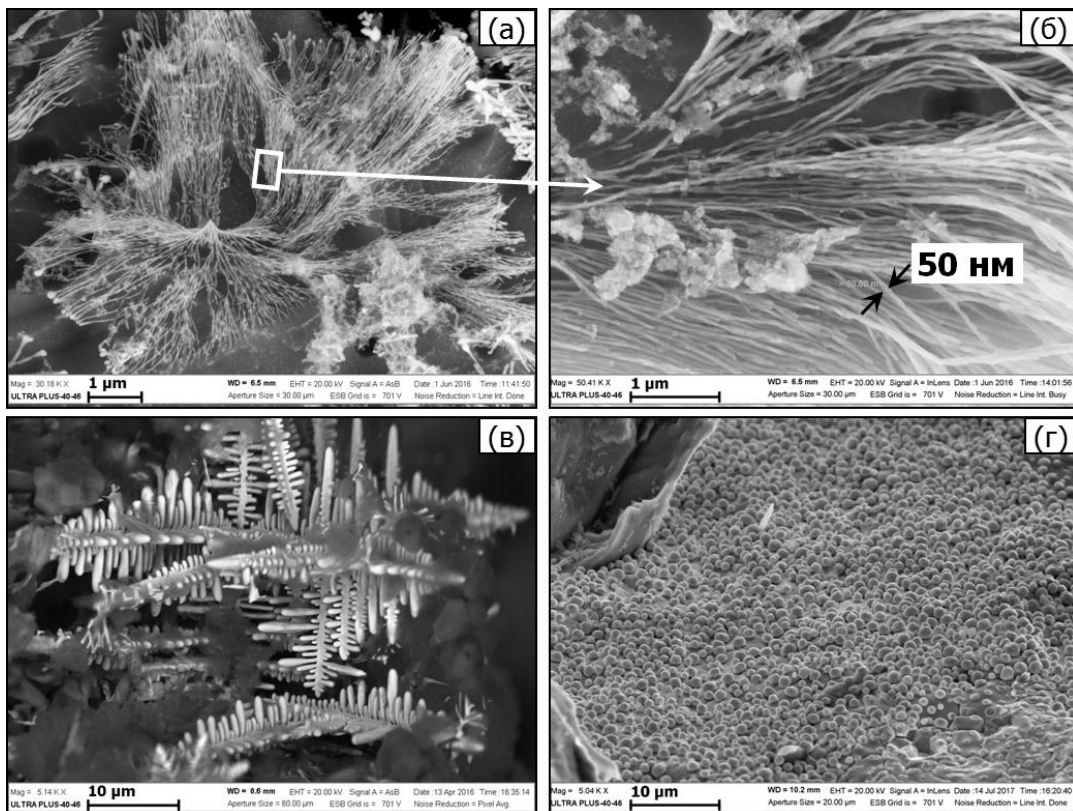


Рисунок 8 – Пучки нановолокон, вытравленные из эвтектики NiAl–W (а, б); дендриты в переходном слое после травления (в); глобулярные образования на поверхности W подложки после селективного химического вытравливания NiAl наплавки (г).

Впервые показана возможность синтеза тяжёлого сплава состава (90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al)) методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой. Синтезированный сплав

обладает высокими физико-механическими свойствами: плотность - $15,7 \text{ г/см}^3$, предел прочности на сжатие $2400\div 2600 \text{ МПа}$, микротвёрдость по Виккерсу - $4,8 \text{ ГПа}$. Предварительные эксперименты с использованием образцов диаметром 3 мм и высотой 1 мм показали, что порошковая смесь ($90 \text{ масс. \% W} + 10 \text{ масс. \% (Ni+Al)}$) способна реагировать в режиме СВС. При относительно малых скоростях нагрева образцов до 120 град/сек на термограммах наблюдается плавление алюминия, но воспламенения смеси не происходит. Нагрев образцов до 850°C не приводит к инициированию СВС реакции в образцах. При более высоких скоростях нагрева происходит воспламенение реакционной смеси (рисунок 10). Температура воспламенения при увеличении скорости нагрева от 120 до 520 град/сек повышается от 1000 до 1300°C . Разогрев смеси при воспламенении составляет около 250°C .

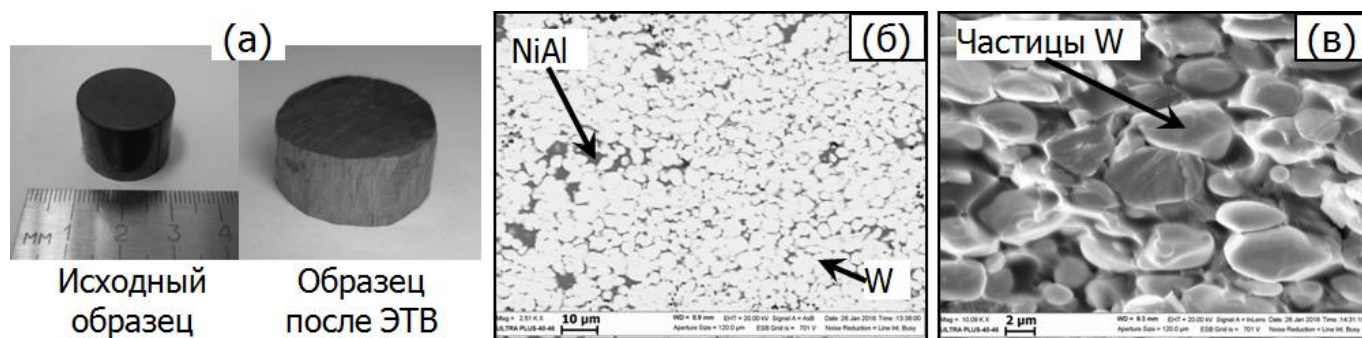


Рисунок 9 - Фотографии исходного прессованного образца, образца после ЭТВ и механической очистки поверхности (а); микроструктура синтезированного образца (б); микроструктура поверхности излома синтезированного образца (в).

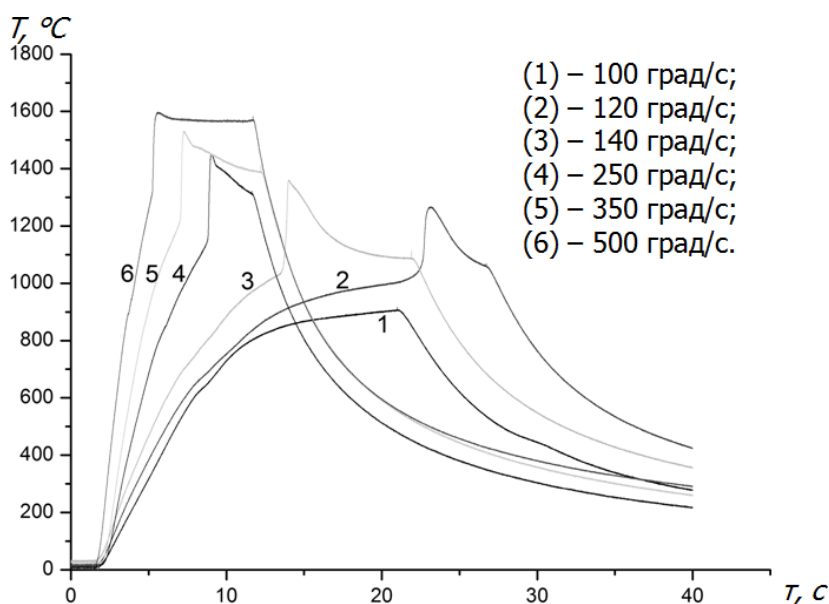


Рисунок 10 - Термограммы предварительных СВС-экспериментов по определению температуры воспламенения смеси $90 \text{ масс. \% W} + 10 \text{ масс. \%}$ при различных скоростях нагрева.

В четвёртой главе представлены результаты исследований взаимодействия интерметаллидов на основе Ni-Al с Mo в процессе СВС.

Исследования по взаимодействию тугоплавкого металла Mo с расплавом Ni-Al были выполнены с использованием Mo подложек в виде цилиндров и фольг. На подложки наносили покрытия из интерметаллидов системы Ni-Al методом механической активации и СВС.

Адиабатическая температура горения системы Ni-Al ($T_{ад.}=1638^{\circ}\text{C}$) ниже температуры плавления Mo ($T_{пл.}=2623^{\circ}\text{C}$), но образование расплава Ni-Al при СВС-реакции способствует взаимной диффузии компонентов подложки и наплавки. Растворимость Al в Mo около 10 ат. % при температуре 1600°C , растворимость Mo в Ni составляет 28,4 ат. % при температуре эвтектики 1318°C . Особое внимание было уделено изучению переходной зоны между подложкой и наплавкой.

Показана возможность нанесения покрытия из реакционной порошковой смеси (Ni+Al) на поверхность Mo подложки с помощью метода механической активации (МА) (рисунок 11). Средняя толщина покрытия составляет 135 мкм. Рентгенофазовый анализ обработанных образцов показал, что образования интерметаллидов в покрытиях не обнаружено. В нанесённых покрытиях присутствует большое количество вытянутых частиц Mo размером до 100 мкм, которые отделились от подложек в процессе их обработки во время МА.

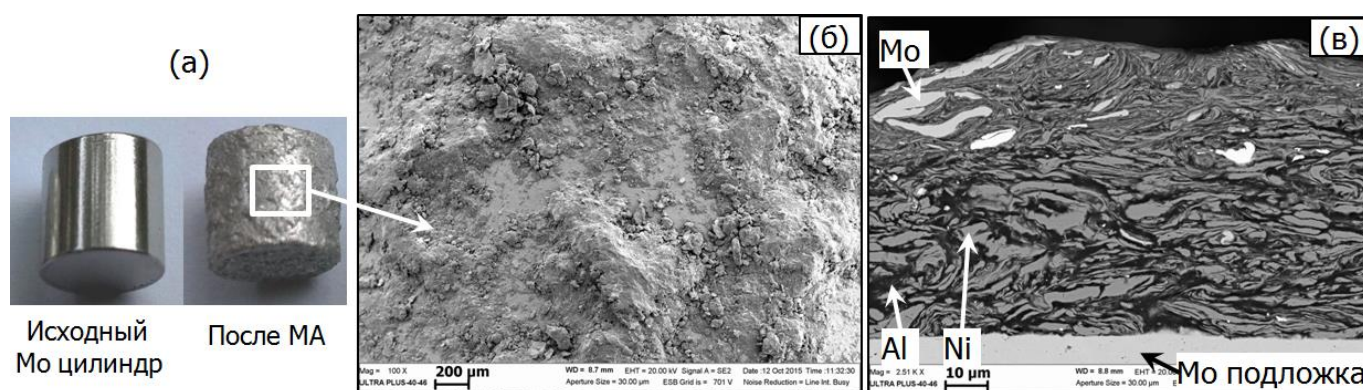


Рисунок 11 – Внешний вид исходной Mo-подложки и после нанесения покрытия методом механической активации (а); микроструктура поверхности образца после МА (б); микроструктура поперечного шлифа покрытия на образце после МА (в).

Продемонстрирована возможность соединения Mo подложки с интерметаллидом NiAl методом СВС без плавления подложки. Обнаружено, что между подложкой и наплавкой формируется промежуточный слой (рисунок 12а), основным компонентом которого является ячеистая стержневидная псевдобинарная эвтектика NiAl-Mo, состоящая из разветвлённых нитей Mo толщиной около 100 нм и матрицы NiAl (рисунок 12б, в). При этом поверхность Mo-фольги остаётся гладкой, без характерных глобулярных выделений, которые были обнаружены при аналогичных экспериментах с W-фольгой и описаны в главе 3.

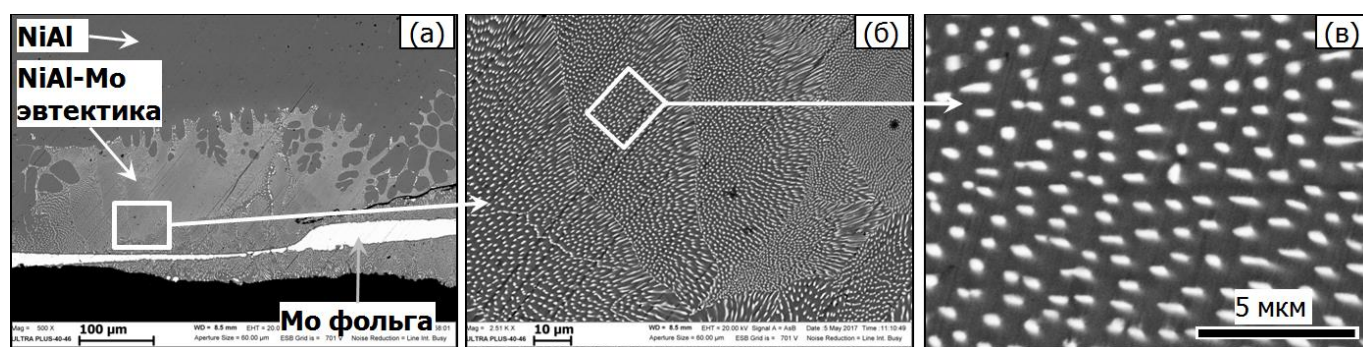


Рисунок 12 - Микроструктура переходной зоны между Mo подложкой и NiAl наплавкой (а); микроструктура псевдобинарной эвтектики NiAl-Mo (б, в).

Установлено, что величина микротвёрдости переходной зоны Mo/NiAl показывает более высокие значения (2860 МПа), чем микротвёрдость интерметаллида NiAl (2360 МПа) и Mo фольги (1830-1990 МПа) (рисунок 13а). Это указывает на упрочнение интерметаллида NiAl за счёт растворения в нём Mo, образования псевдобинарной эвтектики NiAl–Mo и образования наноразмерных преципитатов Mo-фазы в дендритах и зёрнах NiAl. На поверхности изломов образцов отчётливо виден характерный для хрупкого скола рельеф NiAl-матрицы и следы пластической деформации Mo-волокон толщиной около 100 нм (рисунок 13б). Молибденовые волокна вытягиваются при деформации, при этом их толщина в области разрушения уменьшается на порядок (рисунок 13в), что указывает на упрочняющее действие присутствующих в объёме интерметаллидной матрицы молибденовых структурных составляющих.

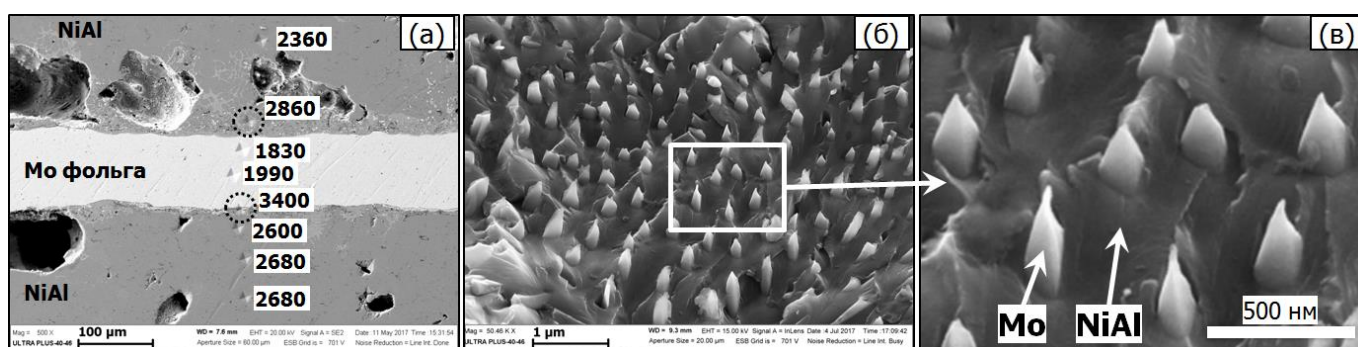


Рисунок 13 – Значения микротвёрдости в переходной зоне, H_v , МПа (а); микроструктура излома переходной зоны между Mo фольгой и интерметаллидом NiAl (б, в).

С помощью просвечивающей электронной микроскопии образца в области переходной зоны между Mo подложкой и NiAl наплавкой обнаружено сопряжение кристаллических решёток Mo-нити и NiAl-матрицы в псевдобинарной эвтектике NiAl–Mo (рисунок 14). Также наблюдается нелинейное искажение кристаллической структуры в области NiAl матрицы на границе с волокном, что возможно свидетельствует о наличии механических напряжений в решётке.

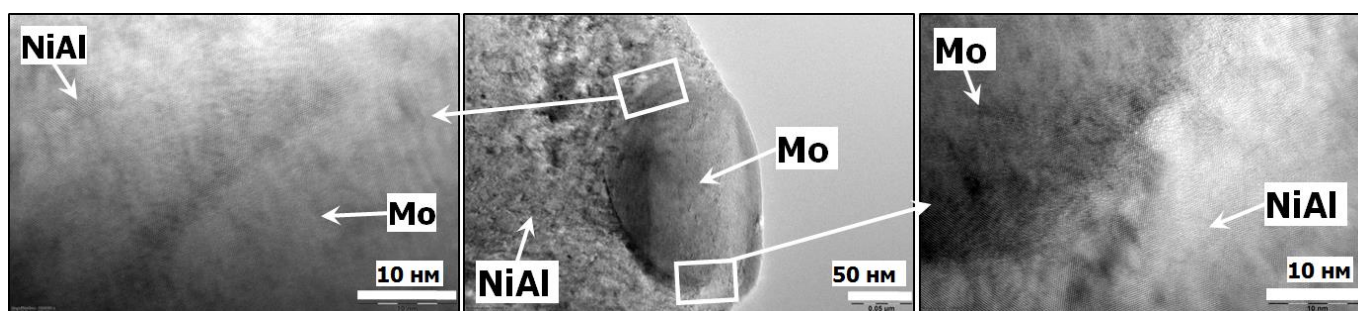


Рисунок 14 - ТЕМ фотографии сопряжения кристаллических решеток Mo волокна и NiAl матрицы в псевдобинарной эвтектике NiAl-Mo.

Из образцов, содержащих псевдобинарную эвтектику NiAl–Mo в переходной зоне между Mo подложкой и NiAl наплавкой, методом селективного химического травления в смеси $HCl+H_2O_2$ выделены тонкие структурные составляющие на основе Mo в виде разветвлённых пучков нитей толщиной отдельной нити около 100 нм и длиной до 300 мкм (рисунок 15). При этом пучки Mo-нитей расположены преимущественно перпендикулярно Mo-подложке. Также

обнаружены округлые зёрна Мо размером около 2 мкм, являющиеся зародышами кристаллизующихся дендритов подобно дендритам вольфрама, обнаруженным в главе 3.

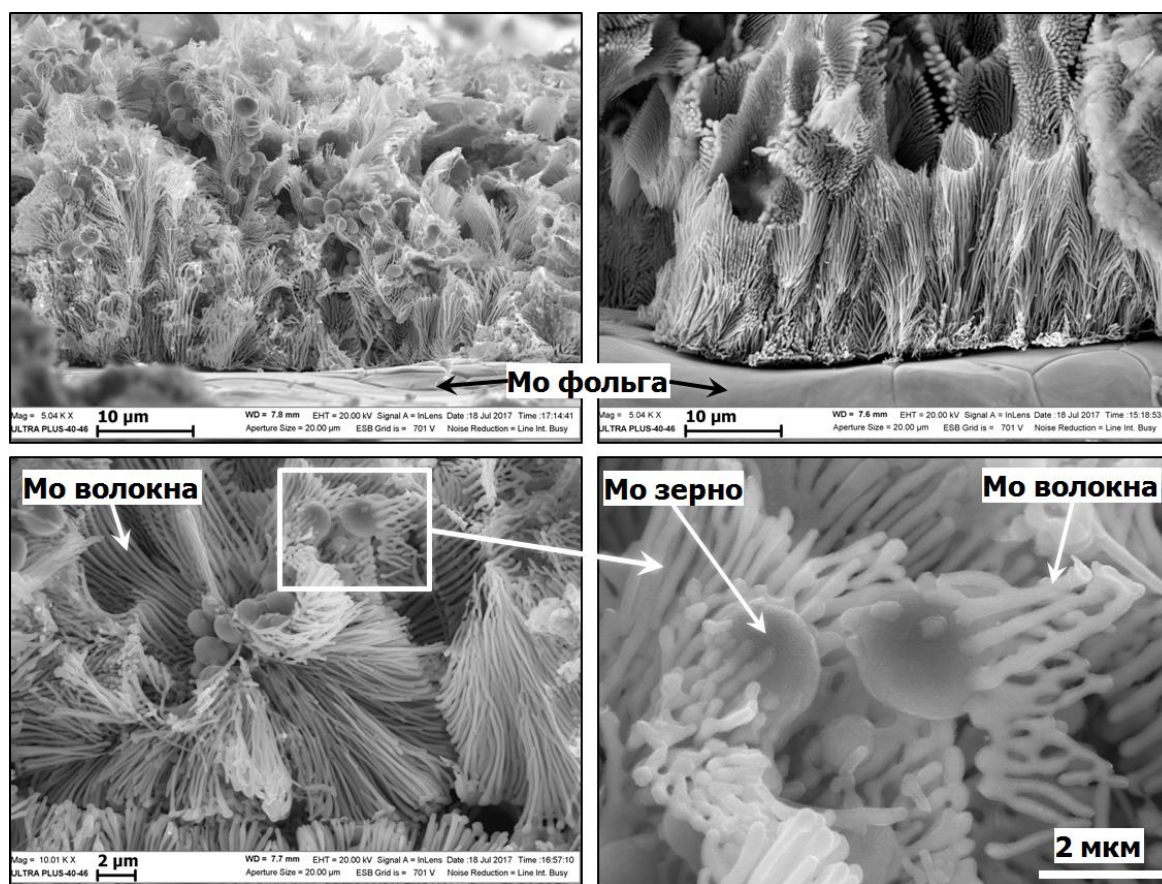


Рисунок 15 - Микроструктура переходной зоны Mo/NiAl после химического травления.

В пятой главе представлены результаты исследований взаимодействия интерметаллидов на основе Ni-Al с Ta в процессе СВС.

Исследования проводили с применением танталовых подложек в виде цилиндров и фольг. Нанесение покрытий осуществляли методами механической активации и СВС. Образование жидкой фазы при горении системы Ni-Al ($T_{ад.}=1638^{\circ}\text{C}$) способствует интенсификации диффузионных процессов на границе с тугоплавким металлом Ta ($T_{пл.}=3017^{\circ}\text{C}$), при этом возможно формирование тройных интерметаллидов, например, по описанной в литературе инвариантной эвтектической реакции $L \leftrightarrow \text{NiAl} + \text{TaNiAl}$ (при температуре около 1550°C).

Показана возможность нанесения покрытия из реакционной порошковой смеси (Ni+Al) на поверхность танталовой подложки цилиндрической формы с помощью метода механической активации (МА) (рисунок 16). После механической активации масса Ta цилиндров уменьшилась в среднем на 5 %, но размеры увеличились, причём среднее увеличение размера на боковой стенке цилиндров составляет 25 мкм, а на торцевой 163 мкм. Поверхность Ta подложки в областях без покрытия сильно деформирована. Потеря массы в результате МА свидетельствует о том, что в процессе обработки происходит износ подложек и удаление поверхностных слоёв вместе с нанесённым покрытием.

Рентгенофазовый анализ обработанных образцов показал, что покрытие на поверхности подложек содержит только исходные металлы, интерметаллидов после МА не обнаружено. В

покрытию присутствует лишь незначительное количество материала подложки в виде отдельных включений (рисунок 16в), в отличие от аналогичных экспериментов с Мо подложками в главе 4.

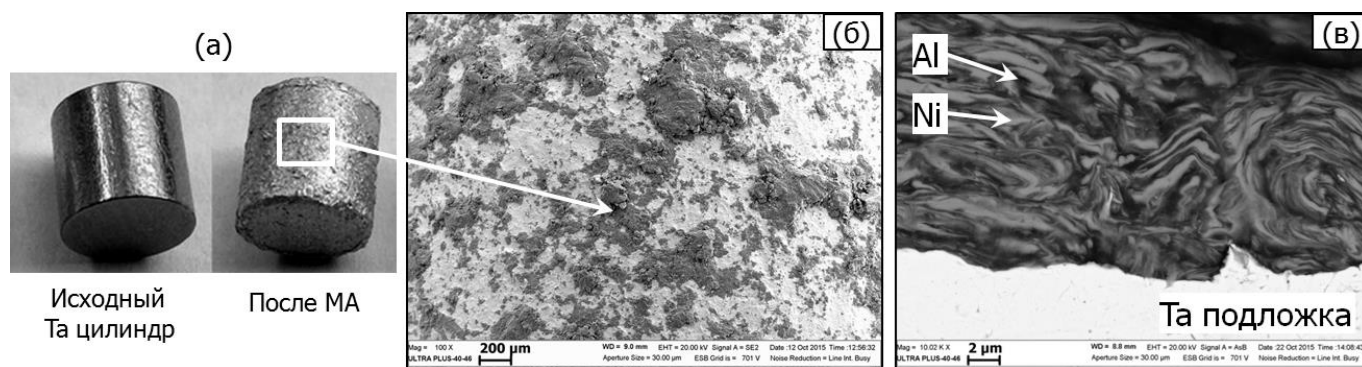


Рисунок 16 – Внешний вид исходной Та-подложки и после нанесения покрытия методом механической активации (а); микроструктура поверхности образца после МА (б); микроструктура поперечного шлифа покрытия на образце после МА (в).

Продемонстрирована возможность соединения подложки из Та с интерметаллидом NiAl методом СВС без плавления подложки. Переходный слой, сформировавшийся в результате взаимодействия расплава Ni-Al с танталовой подложкой, имеет однородную структуру по всей зоне контакта подложки и наплавки. Танталовая подложка в виде фольги уменьшилась по толщине от 120 мкм до, примерно, 30÷60 мкм. Ширина переходной зоны, содержащей три элемента Ni, Al и Ta, составляет 100÷200 мкм.

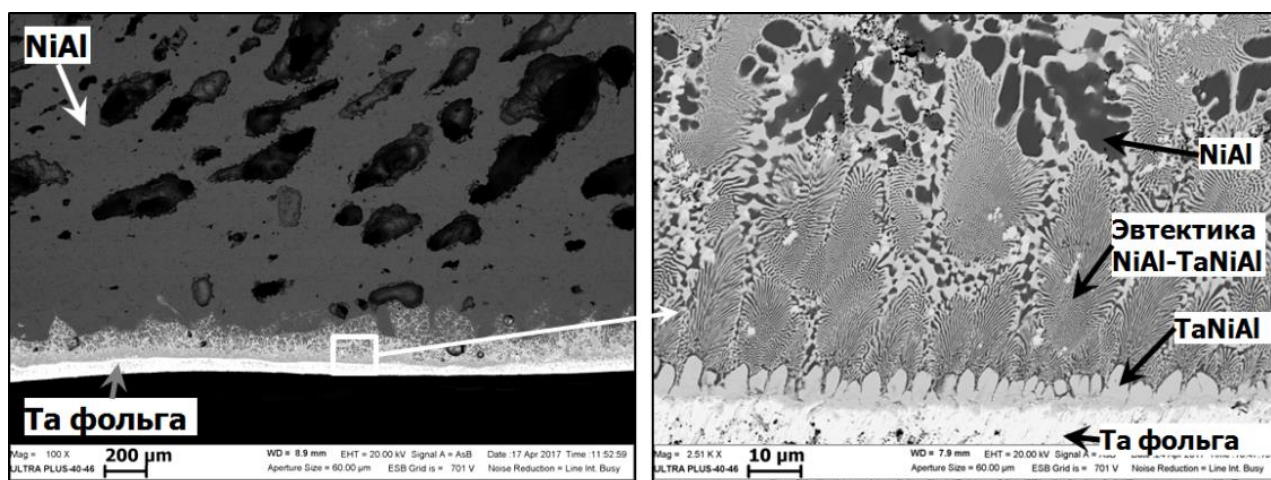


Рисунок 17 - Микроструктура переходной зоны между Та фольгой и наплавкой на основе NiAl.

Изучение структурных особенностей переходной зоны, сформировавшейся между танталовой подложкой и наплавкой из интерметаллида NiAl в результате СВС-реакции, показало, что переходную зону можно разделить на три слоя различающихся по составу и структуре (рисунок 18).

1. Непосредственно к танталовой подложке прилегает слой толщиной около 0,2÷1,0 мкм, присутствующий по всей её протяжённости. По результатам энерго-дисперсионного микроанализа состав данного слоя близок к соединению $Ta_5Ni_2Al_3$ с нестехиометрическим соотношением Ni и Al.

2. Слой, состоящий из зёрен интерметаллида TaNiAl (фаза Лавеса) столбчатой формы, растущих перпендикулярно и под углом к подложке. Средний размер зёрен составляет около 10 мкм, наблюдаются также вытянутые зёрна длиной до 50 мкм.

3. Наиболее широкой частью переходной зоны является слой, состоящий псевдобинарной эвтектики NiAl-TaNiAl, ширина которого достигает 200 мкм. Микроструктура слоя представляет собой эвтектические ячейки (колонии) размером 10÷50 мкм, в центре которых эвтектика имеет глобулярную структуру, ближе к границе ячеек структура приобретает характерную пластинчатую форму. При этом на границах между соседними эвтектическими ячейками происходит утолщение и слияние слоёв соответствующих фаз. Данный слой содержит так же зёрна и дендриты NiAl и зёрна фазы с высоким содержанием тантала, состав которых близок к соединению Ta₅Ni₂Al₃.

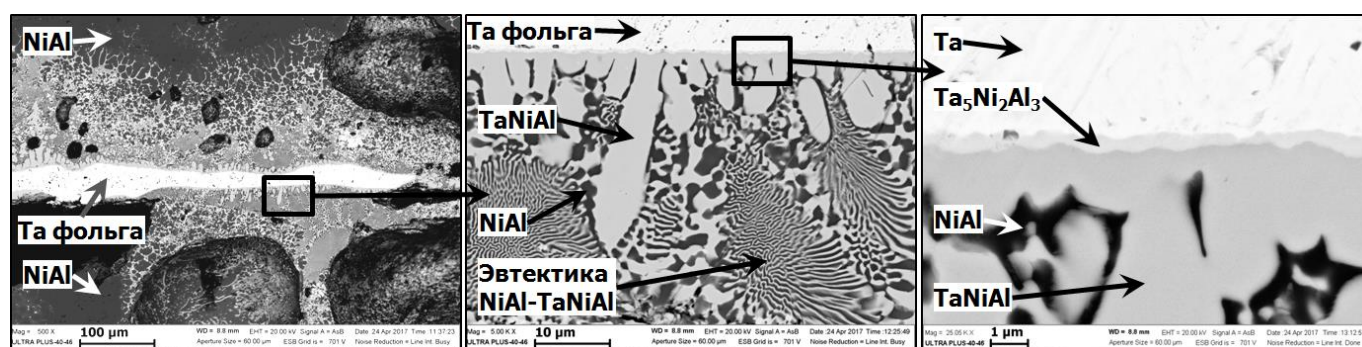


Рисунок 18 - Микроструктура переходной зоны между Ta подложкой и наплавкой из NiAl.

Измерение микротвёрдости в зоне перехода из танталовой фольги в наплавленный интерметаллидный слой демонстрирует повышенные значения в слое, содержащем эвтектические ячейки на основе NiAl-TaNiAl (до 6770 МПа) по сравнению с интерметаллидом NiAl (до 3060 МПа). Измерение микротвёрдости в слое, содержащем тройной интерметаллид состава Ta₅Ni₂Al₃, демонстрирует более высокое значение до 8940 МПа. Данный результат свидетельствует о заметном влиянии Ta на увеличение прочностных свойств синтезированного материала вследствие образования тройных соединений различного состава и псевдобинарной эвтектики NiAl-TaNiAl.

В структуре переходной области обнаружены области содержащие, как первичные дендриты твёрдого раствора на основе NiAl и псевдобинарную эвтектику NiAl-TaNiAl в междендритном пространстве, так и частицы фазы Геслера TaNi₂Al, образующиеся при взаимодействии обогащённого танталом расплава с фазами NiAl и TaNiAl.

С помощью метода селективного химического травления в смеси HCl+H₂O₂ отделена танталовая подложка от NiAl наплавки (рисунок 19). Танталовая фольга, тройные интерметаллидные фазы TaNiAl и фаза состава Ta₅Ni₂Al₃ показали высокую стойкость к воздействию соляной кислоты в окислительной среде. Интерметаллид NiAl был полностью удалён из наплавленного слоя и переходной зоны. Поверхность танталовой фольги после химической обработки почти полностью покрыта пористой губчатой структурой на основе фазы Лавеса TaNiAl, которая представляет собой результат селективного вытравливания NiAl из псевдобинарной эвтектики NiAl-TaNiAl.

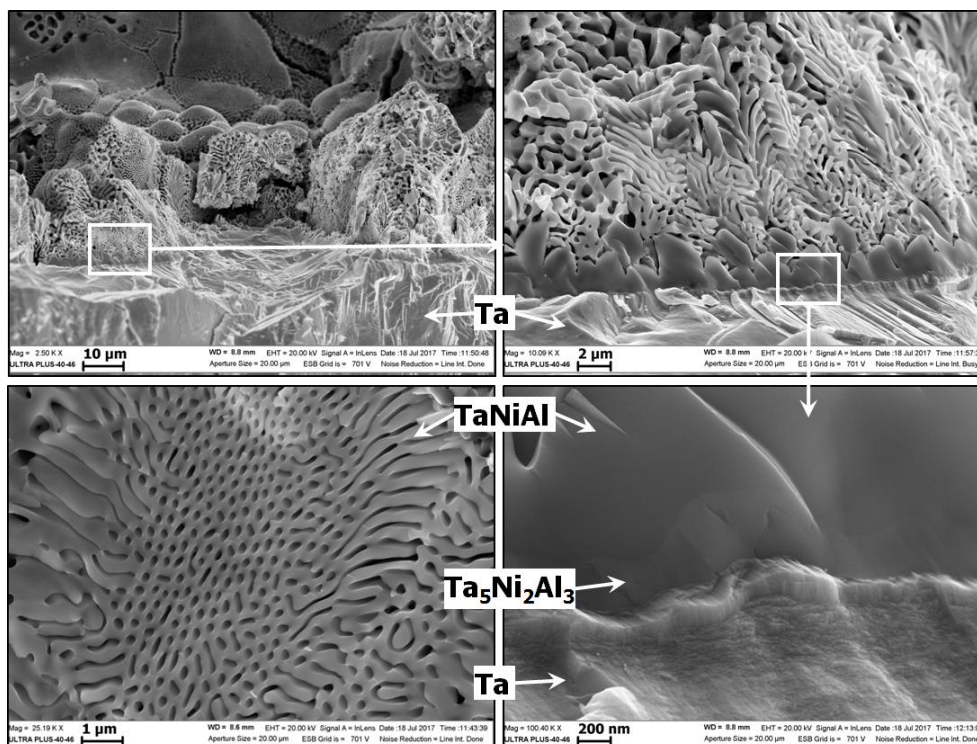


Рисунок 19 - Микроструктура переходной зоны Ta/NiAl после химического травления.

Общие выводы по работе

1. Экспериментально обнаружена стадийность процесса горения реакционных порошковых смесей составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 5 \text{ ат. \% W} + 1\div 5 \text{ ат. \% NiO})$.

2. Показано, что в результате СВС-реакции в порошковых смесях Ni-Al-W при содержании W в количестве $1\div 5 \text{ ат. \%}$ на поверхности частиц W образуется глобулярное декорирование из субмикронных частиц интерметаллидов (предположительно W_2Ni и WNi). При добавлении в исходную реакционную смесь оксида никеля NiO в количестве $1\div 5 \text{ ат. \%}$ глобулярного декорирования частиц W не происходит.

3. Показано, что композитные материалы (сплавы), полученные методом СВС из реакционных смесей составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 1\div 5 \text{ ат. \% W})$, состоят из дендритов и зёрен интерметаллида NiAl и псевдобинарной эвтектики NiAl-W, которая содержит разветвлённые нановолокна W толщиной $25\div 100 \text{ нм}$.

4. Выявлены и выделены структурные составляющие (пучки наноразмерных волокон и дендритов) из композитных материалов на основе системы Ni-Al-W с помощью метода селективного химического травления в смеси $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$. Продемонстрирована возможность получения наноразмерных нитей и волокон тугоплавких металлов (W, Mo) сочетанием методов СВС и химического травления, которые могут быть использованы при создании компонентов современных высокотехнологичных устройств.

5. Впервые показана возможность синтеза тяжелого сплава состава $90 \text{ масс. \% W} + 10 \text{ масс. \% (Ni+Al)}$ методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой. Синтезированный сплав обладает высокими физико-механическими свойствами: плотность - $15,7 \text{ г/см}^3$, предел прочности на сжатие $2400\div 2600 \text{ МПа}$, микротвердость по Виккерсу - $4,8 \text{ ГПа}$.

6. Показана возможность нанесения покрытия из реакционной порошковой смеси (Ni+Al) на поверхность подложек из Ta и Mo с помощью метода механической активации (МА).

7. Показана возможность нанесения покрытий из интерметаллида NiAl на подложки из тугоплавких металлов W, Mo и Ta методом СВС без плавления подложек.

8. Исследованы особенности строения переходных зон (сварных соединений), формирующихся при взаимодействии продуктов горения системы Ni-Al с подложками из тугоплавких металлов W, Mo и Ta. Общей характерной особенностью в структурах переходных зон является формирование псевдобинарных эвтектик из материалов наплавки и подложки: NiAl-W, NiAl-Mo и NiAl-TaNiAl для W, Mo и Ta подложек соответственно. Отличительной особенностью сварного соединения между подложкой из W и NiAl наплавкой является формирование на поверхности подложки обильного глобулярного декорирования в виде округлых зародышей дендритов фазы на основе W. В случае подложки из Mo подобного образования зародышей дендритов Mo-содержащей фазы на поверхности подложки не обнаружено. Характерной особенностью переходной зоны между Ta подложкой и NiAl наплавкой является многослойное строение, включающее эвтектику NiAl-TaNiAl, столбчатые зёрна из фазы Лавеса TaNiAl и субмикронный слой близкий по составу к соединению $Ta_5Ni_2Al_3$.

9. С помощью метода селективного химического травления отделены подложки из тугоплавких металлов W, Mo и Ta от NiAl наплавки с сохранением на их поверхностях характерных структурных составляющих: глобул и дендритов W-содержащей фазы на W подложке, пучков наноразмерных волокон из Mo на Mo подложке, пористое покрытие из интерметаллида TaNiAl на Ta подложке. Данный приём может быть использован для модификации поверхности изделий из соответствующих металлов.

10. Обнаружено сопряжение кристаллических решёток Mo-нити и NiAl-матрицы в псевдобинарной эвтектике NiAl-Mo при ТЕМ исследовании участка переходной зоны между Mo подложкой и NiAl наплавкой.

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы данных Web of Science, Scopus:

1. Sytshev A. E. SHS in mechanoactivated Ni-Al-W blends: Some structural aspects / Sytshev A. E., Vadchenko S. G., **Shchukin A. S.** // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2013. – Т. 22. – №. 3. – С. 166-169.

2. Sytshev A. E. Combustion synthesis in the Ni-Al-W system: Some structural features / Sytshev A. E., Vrel D., Kolobov Yu. R., Kovalev D. Yu., Golosov E. V., **Shchukin A. S.**, Vadchenko S. G. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2013. – Т. 22. – №. 2. – С. 110-113.

3. Сычев А. Е. Особенности структуро и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Сычев А. Е., Vrel D., Колобов Ю. Р., Ковалев И. Д., Голосов Е. В., **Щукин А. С.**, Вадченко С. Г. // Композиты и наноструктуры. – 2013. - №. 2. - С. 51-58.

4. Щукин А. С. Особенности формирования микроструктуры в системе Ni-Al-W в процессе СВС / **Щукин А. С.**, Вадченко С. Г., Сычёв А. Е. // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. – №. 2. – С. 72-78.

5. Щукин А. С. Тонкая структура переходной зоны, образующаяся между расплавом NiAl и подложкой из W при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / **Щукин А. С.**, Сычёв А. Е. // Письма о материалах. – 2017. – Т. 7. – №. 3. – С. 244-248.

6. Щукин А. С. Влияние добавки NiO на взаимодействие в системе Ni-Al-W в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / **Щукин А. С.**, Сычев А. Е. // Физика горения и взрыва. – 2018. - Т. 54. - №. 4. - С. 55-63.

7. Щукин А. С. Синтез композита на основе системы W-Ni-Al методом электротеплового взрыва под давлением / **Щукин А. С.**, Щербаков А. В., Сычев А. Е., Щербаков В. А. // Письма о материалах. 2018. - Т. 8 - №. 3. - С. 274-277.

8. Shchukin A. S. Interaction of NiAl intermetallic during SHS synthesis with Ta substrate / **Shchukin A. S.**, Vrel D., Sytschev A. E. // Advanced Engineering Materials. – 2018. - Т. 20(8). - №. 1701077.

Доклады и публикации в материалах научных конференций:

9. Sytschev A. E. Combustion synthesis in the Ni-Al-W system / Sytschev A. E., Vrel D., Kolobov Yu. R., Kovalev D. Yu., Golosov E. V., **Shchukin A. S.**, Vadchenko S. G. // XII International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis. - 21-24 october 2013. - South Padre Island, Texas, USA. – С. 184-185.

10. Щукин А. С. Особенности фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / **Щукин А. С.**, Сычев А. Е., Ковалев И. Д., Голосов Е. В., Вадченко С. Г. // II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики». - 19-24 мая 2013. – Черногоровка. - С. 39.

11. Сычев А. Е. Особенности структуро- и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Сычев А. Е., Колобов Ю. Р., Ковалев И. Д., Голосов Е. В., **Щукин А. С.**, Вадченко С. Г. // Ежегодная научная конференция ИСМАН. – 26-27 февраля 2014.

12. Sytschev A. E. SHS welding in mechanoactivated Ni-Al-W system / Sytschev A. E., Vadchenko S. G., **Shchukin A. S.** // XII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations. - 25-30 мая 2014. - Cracow, Poland. - С. 226-227.

13. Щукин А. С. Особенности формирования покрытий на основе Ni+Al и Ti+Al на тугоплавких металлах W, Mo и Ta в результате механоактивации / **Щукин А. С.**, Сычёв А. Е., Ковалёв Д. Ю., Vrel D. // XIII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова. - 25-27 ноября 2015. - Черногоровка, ИСМАН. - С. 36-39.

14. Shchukin A. S. SHS joining of Mo with NiAl and TiAl / **Shchukin A. S.**, Vrel D., Sytschev A. E. // XIII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations. - 20-24 июня 2016. – Coimbra, Portugal. – С. 175-177.

15. Щукин А. С. Образование наноразмерных структур при взаимодействии системы Ni-Al с W в процессе СВС / **Щукин А. С.**, Вадченко С. Г., Сычёв А. Е. // Нанотехнологии функциональных материалов. - 21-25 июня 2016. - Санкт-Петербург. – С. 249-254.

16. Щукин А. С. Исследование сварного соединения между W и NiAl, полученного в режиме СВС / **Щукин А. С.**, Вадченко С. Г. // VI Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии ИОНХ РАН. – 12-15 апреля 2016. – Москва. – С. 245-246.

17. Щукин А. С. Соединение W с интерметаллидом NiAl в режиме СВС / **Щукин А. С.**, Вадченко С. Г., Сычёв А. Е. // Ежегодная научная конференция ИСМАН. - 30-31 марта 2016. – Черногоровка, Россия.

18. Щукин А. С. Особенности взаимодействия Ta с интерметаллидами на основе Ni-Al в процессе СВС / **Щукин А. С.**, Vrel D., Сычёв А. Е. // Ежегодная научная конференция ИСМАН. - 30-31 марта 2016. – Черноголовка, Россия.

19. Щукин А. С. Взаимодействие в системе W-Ni-Al в режиме СВС / **Щукин А. С.**, Сычёв А. Е. // Ежегодная научная конференция ИСМАН, приуроченная к 30-летию института. – 19-20 апреля 2017. - Черноголовка, Россия.

20. Shchukin A. S. SHS joining of W with NiAl: transition zone structure / **Shchukin A. S.**, Sytshev A. E. // XIV International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis. – 25-28 сентября 2017. - Тбилиси, Грузия. – С. 245-248.

21. Shchukin A. S. Interaction of Ta with Ni-Al intermetallics in a Self-propagating High-temperature synthesis / **Shchukin A. S.**, Vrel D., Sytshev A. E. // XIV International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis. – 25-28 сентября 2017. - Тбилиси, Грузия. – С. 253-256.

22. Щукин А. С. Особенности структурообразования в тройных системах Ni-Al-Me (Me = W, Ta, Mo) в процессе СВС / **Щукин А. С.**, Сычёв А. Е., Vrel D. // Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летию юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...». – 20-21 ноября 2017. - Черноголовка, Россия. – С. 230-231.

23. Щукин А. С. Исследование структуры переходной зоны между Mo и NiAl / **Щукин А. С.**, Сычёв А. Е. // Ежегодная научная конференция ИСМАН. – 14-15 марта 2018. - Черноголовка, Россия. – С. 66-71.

24. Shchukin A. S. Electro-thermal explosion in W-Ni-Al system / **Shchukin A. S.**, Vadchenko S. G., Shcherbakov A. V., Sytshev A. E., Shcherbakov V. A., Svobodov A. N. // XIV Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2018). – 14-18 мая 2018. - Санкт-Петербург, Россия. – С. 245-248.

Заявка на патент:

25. **Щукин А. С.**, Вадченко С. Г. Заявка на патент - № 2017143337, «Способ изготовления наноразмерных нитей из вольфрама и молибдена в виде разветвлённых пучков», Дата приоритета: 12.12.2017.