

Эволюция состава и морфологии порошка сплава Ti – 18 Zr – 15 Nb в процессе гидридно-кальциевого синтеза

Г. В. Маркова, С. Н. Юдин, И. А. Алимов, С. С. Володько, А. М. Гурьянов, А. В. Касимцев, Т. А. Свиридова, Д. О. Московских, Д. В. Пермякова, Е. В. Евстратов, В. А. Имидеев, С. С. Гончаров

Исследовано влияние температуры и продолжительности гидридно-кальциевого синтеза на фазовый состав и морфологические характеристики порошка сплава Ti – 18 Zr – 15 Nb (ат. %). Показано, что с увеличением длительности и температуры синтеза возрастает средний размер частиц порошка и изменяется характер распределения частиц по размерам за счет образования агломератов. При образовании β -твердого раствора процесс синтеза развивается в три этапа. Первый этап контролируется восстановительными реакциями на поверхности контакта “оксид – жидкий кальций”. Третий этап контролируется гетеродиффузией в твердом растворе. На втором этапе процесс синтеза совмещает оба механизма.

Ключевые слова: гидридно-кальциевый синтез, сплав Ti – 18 Zr – 15 Nb, порошковая металлургия, гомогенность, диффузия, механизм, морфология.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-12-43-58

Введение

В настоящее время для изготовления костных металлических имплантатов используют главным образом титан и сплавы на его основе — ВТ-0, ВТ-6 [1]. Для активно работающих имплантатов (скрепки, фиксаторы, корректоры) применяют сплав с памятью формы — нитинол ТН-1 (эквивалентный сплав системы Ti – Ni) [2]. Однако эти материалы не могут в полной мере отвечать высоким требованиям по биохимической и биомеханической совместимости с костной тканью по причине токсичности некоторых элементов, входящих в состав сплава, и слишком высоких значений модуля упругости.

В связи с этими недостатками большую перспективу имеют низко модульные β -Ti сплавы системы Ti – Zr – Nb, в которых при определенных концентрациях элементов реализуется мартенситное превращение $\beta \leftrightarrow \alpha'$. Эффект сверхупругости, сопровождающий это превращение, способствует сближению механического поведения под нагруз-

кой имплантата и костной ткани. В работе [3] показано, что элементы, входящие в состав сплавов, безопасны для организма, что обеспечивает хорошую биохимическую совместимость имплантатов. Согласно исследованиям, проведенным в работе [4], наилучшим комплексом механических и функциональных свойств обладает сплав Ti – 18 Zr – 15 Nb (ат. %) со структурой β -твердого раствора.

Основной технологией получения сплавов Ti – Zr – Nb является вакуумно-дуговой переплав исходных шихтовых компонентов [4, 5]. Главным недостатком данной технологии является ликвация химического состава при кристаллизации слитка, обусловленная различной плотностью исходных компонентов (Ti ~ 4,5 г/см³, Zr ~ 6,45 г/см³, Nb ~ 8,57 г/см³) и значительно отличающимися температурами плавления (Ti — $T_{пл} = 1670$ °С, Nb — $T_{пл} = 2649$ °С, Zr — $T_{пл} = 1855$ °С).

В последнее время практический интерес вызывает порошковая технология получения сплавов Ti – Zr – Nb [7, 8], поскольку она позволяет минимизировать ликвационную неоднородность

и получать заготовки с контролируемым уровнем пористости, что способствует улучшению остеоинтеграции имплантата в костную ткань. Одной из возможных металлотермических технологий получения порошков сплава $Ti - 18 Zr - 15 Nb$ является гидридно-кальциевый метод, суть которого заключается в совместном восстановлении однородной смеси оксидов TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 гидридом кальция. Восстановителем в данном случае является Ca , который образуется в результате диссоциации CaH_2 . Высвобождающийся при этом водород сжигается. В работах [9, 10] показано, что кальций позволяет восстанавливать такие термодинамически прочные оксиды, как TiO_2 и ZrO_2 . Кроме того, кальциотермический метод уже зарекомендовал себя как способ получения порошков интерметаллидов [11], ультра- и нанодисперсных порошков тугоплавких карбидов [12]. Полученные порошки характеризуются высокой степенью однородности состава и, в случае с карбидами, совершенством кристаллического строения.

Наиболее активно гидридно-кальциевый синтез протекает в интервале температур $900 - 1200$ °С, что ниже точки плавления исходных металлов и сплава $Ti - 18 Zr - 15 Nb$. Это фактически исключает традиционные недостатки литья — ликвацию и расслоение по удельному весу. Соответственно, есть все основания полагать, что гидридно-кальциевым синтезом удастся получить порошок сплава $Ti - 18 Zr - 15 Nb$ с требуемым химическим и фазовым составами.

Важнейшими физико-химическими характеристиками порошков являются размеры и морфология частиц, поскольку именно они во многом определяют их поведение при технологических процессах прессования и спекания. Форма частиц порошков и их гранулометрический состав оказывает существенное влияние на текучесть, насыпную плотность и отношение Хауснера порошков, на прессуемость, плотность и прочность прессовок. Особое значение приобретают размерные и морфологические характеристики порошка при получении пористых спеченных заготовок. Губчатые порошки титана по сравнению со сферическими являются более технологичными и могут легко формироваться в пористые и компактные изделия. В работе [13] описана технология получения материала с бипористой структурой путем формования и спекания губчатого порошка титана с гранулами титана и добавлением порошка порообразователя карбамида. В работе [14] изучено влияние размеров и формы частиц титанового порошка, а также размеров пор на качество остеоинтеграции.

Показано, что прочность сцепления с костной тканью у имплантатов, полученных из губчатого порошка титана, на $8 - 11$ % выше, чем у имплантатов, полученных из сферических порошков.

Проведенные ранее исследования [15, 16] показали, что гидридно-кальциевые порошки сплавов системы $Ti - Nb - Zr$ имеют губчатую морфологию с большой величиной удельной поверхности. Однако механизм получения порошков сплавов $Ti - Nb - Zr$ может отличаться от механизма получения интерметаллидных фаз. В процессе гидридно-кальциевого синтеза интерметаллидов твердые частицы шихты, состоящей из оксидов, растворяются в жидком кальции, образовавшемся в результате диссоциации гидрида кальция и его последующего плавления при температурах около 850 °С. Оксиды активно восстанавливаются жидким кальцием до чистого металла и затем атомы восстановленных металлов, растворившись в кальции, взаимодействуют друг с другом и кристаллизуются из расплава, образуя твердую фазу. Возможно также образование фаз при непосредственном контакте частиц за счет твердорастворной диффузии. Именно таким образом, как считается, образуются интерметаллидные соединения типа $TiAl$, $TiNi$ и другие [17]. Большинство сплавов, получаемых гидридно-кальциевым синтезом имеют структуру фаз постоянного состава, либо фаз с очень узкой областью однородности, т.е. закономерности сплавообразования для них определяются в основном реакционной диффузией. В случае же получения твердых растворов с широкой областью однородности картина сплавообразования осложняется необходимостью обеспечения взаимной диффузии компонентов системы в твердой фазе до концентраций, при которых образуется твердый раствор нужного состава. Особенно это важно для систем с полиморфным превращением основного компонента, таких, как сплавы на основе титана, где для получения β -фазы требуется гетеродиффузия компонентов. Именно такие процессы должны реализоваться при получении порошка сплава $Ti - Nb - Zr$ с β -структурой, которая обеспечивает проявление сверхупругости. Кроме того, необходимо учитывать возможность агломерации мелких частиц, их коагуляции и коалесценции по механизму твердофазной диффузии.

В настоящее время изменение состава и морфологии порошков сплава $Ti - 18 Zr - 15 Nb$ в зависимости от температурно-временных параметров металлотермического синтеза не исследованы.

Цель настоящей работы — изучение влияния технологических параметров гидридно-кальциево-

го синтеза на состав, размеры и морфологию порошка сплава Ti – 18 Zr – 15 Nb и установление на этой основе контролирующих механизмов сплавообразования.

Методика экспериментов

Для гидридно-кальциевого синтеза сплава Ti – 18 Zr – 15 Nb готовили смесь, состоящую из оксидов TiO₂ (марки SumTitan); ZrO₂ (марки ОСЧ 9-2); Nb₂O₅ (марки ТС); CaH₂. Исходные компоненты смешивали в барабанном смесителе до однородного состояния в течение 40 мин в соотношениях, необходимых для получения сплава Ti – 18 Zr – 15 Nb (в масс. %: Ti — 51,38, Zr — 26,30, Nb — 22,32). Приготовленную смесь загружали в реакционную капсулу диаметром 36 мм, трамбовали и помещали в контейнер диаметром 0,11 м из жаростойкой хромоникелевой стали. Контейнер герметично закрывали крышкой и создавали вакуум до уровня остаточного давления газов 1,33 Па, после чего подавали аргон. Операцию восстановления проводили в шахтной печи сопротивления при температурах 900, 1000, 1100 и 1200 °С при продолжительности реакции от 0 до 6 ч (для температуры 1200 °С — до 12 ч).

Удаление оксида кальция из продуктов реакции восстановления осуществляли при помощи гидromеталлургической обработки. Полученные продукты реакции (спёк) измельчали и загружали в ёмкость с водой. После завершения гашения в раствор добавляли соляную кислоту, проводили кислотную обработку до pH ≤ 3 и отмывали водой до pH = 7. Полученный порошок сушили в вакуумном шкафу и просеивали.

Фазовый состав полученных порошков определяли методом рентгено-фазового анализа (РФА) с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-3 в монохроматическом Cu K_α-излучении (λ = 1,54178 Å). Для обработки дифракционных спектров использовали специализированный пакет программ [18]. Относительные ошибки определения объемных долей фаз составляют 5 об. %.

Структуру порошков изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM7600F (JEOL, Japan) с системой микроанализа (МРСА) анализа (EDX, OxfordInstruments). После каждого режима синтеза на порошках получали не менее 20 спектров элементного состава.

Гранулометрический состав порошков исследовали на лазерном анализаторе частиц

ANALYSETTE 22 MicroTec фирмы Fritsch. В качестве рабочей жидкости в блоке диспергирования использовали воду.

Определение форм-фактора металлографическим методом проводили с помощью оптического микроскопа “AxioObserver. D1m” фирмы CarlZeiss с использованием функции “Aspectratio”, отображающей отношение минимального диаметра Фере к максимальному. Данное отношение является показателем округлости формы частиц – чем ближе полученное значение к единице, тем более округлую форму имеет частица. Проанализировано не менее 3 полей зрения для каждого образца, при разных увеличениях (200, 500 и 1000 крат). При выборе увеличения руководствовались количеством частиц в поле зрения — не более 150, согласно ГОСТ 25849-83. Объем выборки составлял не менее 400 частиц для каждого образца. По полученным данным строили гистограммы распределения частиц по форм-фактору и определяли статистики массива данных. За величину фактора формы принимали среднее арифметическое значение частотного распределения.

Результаты исследования

В процессе гидридно-кальциевого синтеза два ключевых технологических параметра определяют фазовый состав, гомогенность и основные характеристики образующихся порошков — температура и время синтеза. На первом этапе анализировали изменение фазового состава порошков, полученных при разных температурно-временных условиях синтеза.

В работе [17] экспериментально установлено, что процессы гидридно-кальциевого восстановления оксидов различных металлов начинают активно протекать после момента появления жидкой фазы на основе кальция, образующейся при термической диссоциации CaH₂. Точка плавления жидкого кальция находится в интервале температур 839 – 900 °С в зависимости от содержания водорода. Считается, что активное восстановление и сплавообразование за счет взаимной диффузии атомов основных компонентов происходит именно через жидкую фазу. Соответственно, можно ожидать, что при температурах восстановления ниже 1000 °С в полученном порошке могут сохраняться исходные оксидные фазы. На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных при разных температурно-временных режимах синтеза.

При 900 °С восстановление оксидов начинается только после двухчасовой выдержки. После 4 ч

Таблица 1

Данные МРСА порошков, синтезированных при 900 °С

Table 1

MRSA data for the powders synthesized at 900 °C

Время синтеза, ч	Содержание элементов, ат. %					
	Ti		Zr		Nb	
	max	min	max	min	max	min
0	35,16	0,19	34,25	0	32,91	0,02
6	86,33	3,01	77,97	0	79,59	0,23

Примечание: для 20 точек сканирования химического состава.

появляется некоторое количество восстановленных металлов (α -Ti, α -Zr и Nb), а после 6 ч наблюдается очень слабое взаимное растворение восстановленных металлов, о чем косвенно свидетельствуют данные размаха локального химического анализа (табл. 1). Отметим, что при простом нагреве без выдержки соотношение компонентов в порошках оксидов соответствует стехиометрическому, то

есть их восстановление при нагреве до 900 °С не происходит.

Повышение температуры до 1000 °С ускоряет реакции восстановления — оксиды металлов сохраняются только в режиме без выдержки (рис. 1b). Минимальное количество β -раствора на основе Ti обнаруживается после 2 ч выдержки. Формирование β -Ti происходит только после растворения Nb и Zr в α -Ti, поскольку Nb относится к изоморфным β -стабилизаторам титана, а Zr, действуя в паре с Nb, также является β -стабилизатором [19]. Однако после синтеза при 1000 °С в течение 6 ч основными продуктами остаются восстановленные металлы (α -Ti, α -Zr и Nb), а количество β -раствора не превышает 10 % (рис. 1b).

При 1100 °С в режиме без выдержки основной фазой уже является α -Ti с небольшими количествами (10 – 15 об. %) α -Zr, Nb и β -Ti. При выдержке всего 0,5 ч доля β -Ti резко увеличивается почти в 10 раз, и эта фаза становится основной (55 – 60 об. %) в структуре порошка сплава вследствие активного растворения Zr и Nb в Ti. При увели-

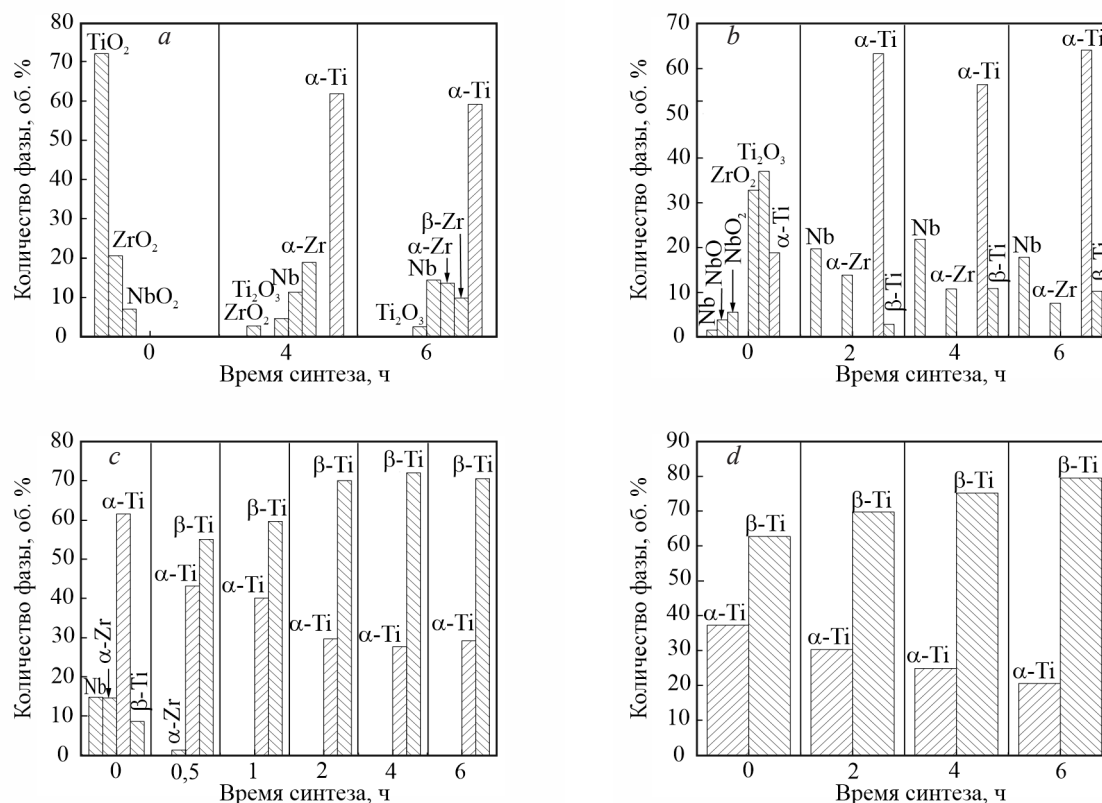


Рис. 1. Фазовый состав порошка сплава Ti – 18 Zr – 15 Nb синтезированного при температурах, °С: а — 900, б — 1000, с — 1100, д — 1200.

Fig. 1. Phase composition of Ti – 18 Zr – 15 Nb powder synthesized at temperatures, °C: a — 900, b — 1000, c — 1100, d — 1200.

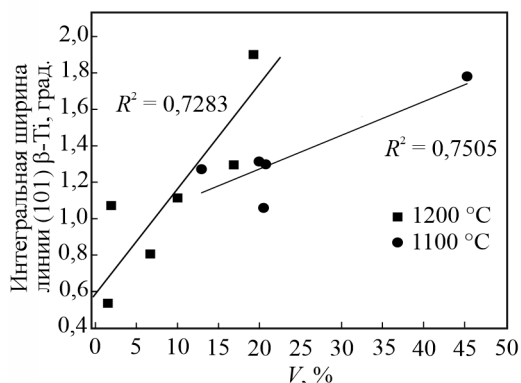


Рис. 2. Корреляция между коэффициентом вариации локального содержания титана и величиной уширения линии (101) β -Ti.

Fig. 2. Relationship between the coefficient of variation of the local content of titanium and the broadening of the (101) line of β -Ti.

чении выдержки более 2 ч количество фазы β -Ti изменяется мало и стабилизируется на уровне 65 – 70 об. %, остальное — α -Ti (рис. 1c).

При температуре синтеза 1200 °C (рис. 1d) основной фазой сразу становится β -Ti (55 – 65 об. %). С ростом продолжительности гидридно-кальциевого синтеза количество β -фазы монотонно растёт и достигает 95 % после 12-часовой выдержки.

Взрывной рост количества фазы β -Ti при температурах восстановления ≥ 1100 °C, может быть связан с тепловыми эффектами, сопровождающими процесс восстановления при нагреве шихты. В работе [20] сообщается, что при кальциетермическом восстановлении оксида TiO₂ в районе

температур 1050 – 1100 °C наблюдается сильный экзотермический эффект в соответствии с реакцией $TiO_{2\text{тв}} + 2Ca_{\text{жид}} \rightarrow Ti_{\text{тв}} + 2CaO_{\text{тв}} + Q\uparrow$. Выделяемое химическое тепло суммируется с внешним печным теплом, увеличивая скорость диффузии и, соответственно, скорость образования твердого раствора. В результате в режимах восстановления при 1100 °C (рис. 1c) в течение 1 ч восстановленных металлов α -Zr и Nb не остается и устанавливается фактически основной фазовый состав — $\alpha + \beta$. Восстановление же при температуре 1200 °C приводит к тому, что основная доля β -фазы от общего его количества в порошке синтезируется уже на этапе нагрева реакционной шихты.

Получение достаточного количества β -фазы еще не гарантирует гомогенности твердого раствора. Для оценки равномерности распределения компонентов в порошках в зависимости от режимов синтеза может быть использовано значение физического уширения линии (101) β -Ti. Известно, что в интегральную ширину линии вносят вклад величина областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжения, которые могут быть обусловлены химической неоднородностью образующегося твердого раствора вследствие взаимодействия атомов разного размера (атомные радиусы Ti, Zr, Nb по Полингу и в приближении ОЦК решётки с координационным числом 12 равны 1,467, 1,597 и 1,456 Å, соответственно [21]). Учитывая, что все порошки получены из одной шихты, можно считать, что вклад ОКР в уширение линии несущественен.

С другой стороны, для приблизительной оценки химической неоднородности могут быть исполь-

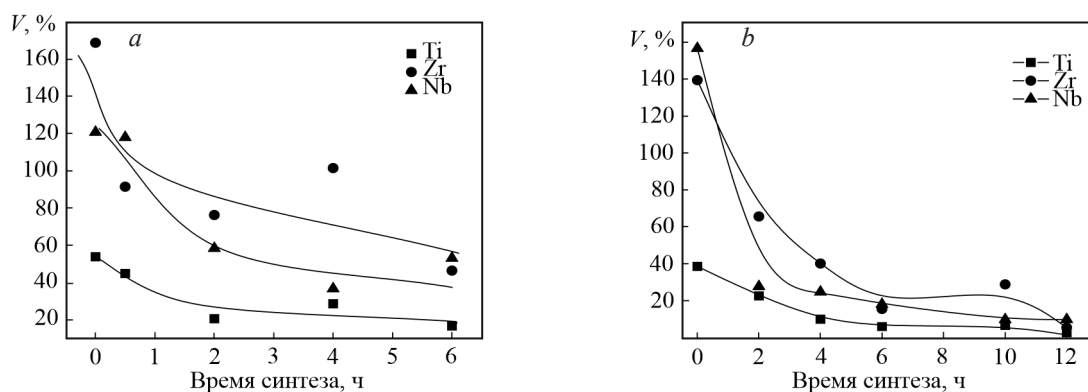


Рис. 3. Кинетическая зависимость коэффициента вариации локального химического состава при температурах синтеза, °C: a — 1100, b — 1200.

Fig. 3. Kinetics dependence of the coefficient of variation of the local chemical composition at synthesis temperatures of 1100 °C (a) and 1200°C (b).

зованы данные МРСА. Принимая во внимание, что на каждом образце было проанализировано только 20 спектров, в качестве характеристики однородности твердого раствора целесообразно использовать не среднее значение концентрации, а коэффициент вариации локального химического состава v . Из рис. 2 следует, что для высоких температур синтеза между физическим уширением линии (101) β -Ti и коэффициентом вариации для распределения титана существует прямая корреляционная связь. Это показывает, что для оценки степени однородности может быть использован коэффициент вариации.

Из рис. 3 видно, что при режиме синтеза 1200 °С, 12 ч коэффициент вариации по всем элементам сплава минимизируется, что свидетельствует о получении однородного β -твердого раствора в объеме частиц. Синтез при 1100 °С не дает такой четкой картины, однако общая тенденция показывает уменьшение коэффициента вариации при увеличении продолжительности синтеза.

Картирование химического состава порошка сплава Ti – 18 Zr – 15 Nb подтверждает улучшение

однородности распределения Ti, Zr, Nb (рис. 4) по мере повышения температуры.

Большое значение в процессе сплавообразования имеет морфология и размеры получаемых порошков. В свою очередь морфология синтезированных порошков определяется растворимостью образующих сплав элементов в жидком кальции. Из работы [22] следует, что если компоненты сплава имеют неограниченную или высокую растворимость в жидком кальции, то получаемые гидридно-кальциевым методом порошки приобретают глобулярную почти равноосную форму частиц, как это наблюдается при синтезе NiAl или Ni₃Al. Если металлы, образующие сплав, фактически не растворяются в жидком кальции, то частицы порошка этого сплава характеризуются губчатым строением, как это происходит, например, при получении интерметаллида Cr₂Ta [20]. Из работ [23 – 25], известно, что кальциетермические порошки металлов Ti, Zr и Nb обладают сложным губчатым строением частиц. Компоненты, входящие в состав сплава Ti – 18 Zr – 15 Nb, практически

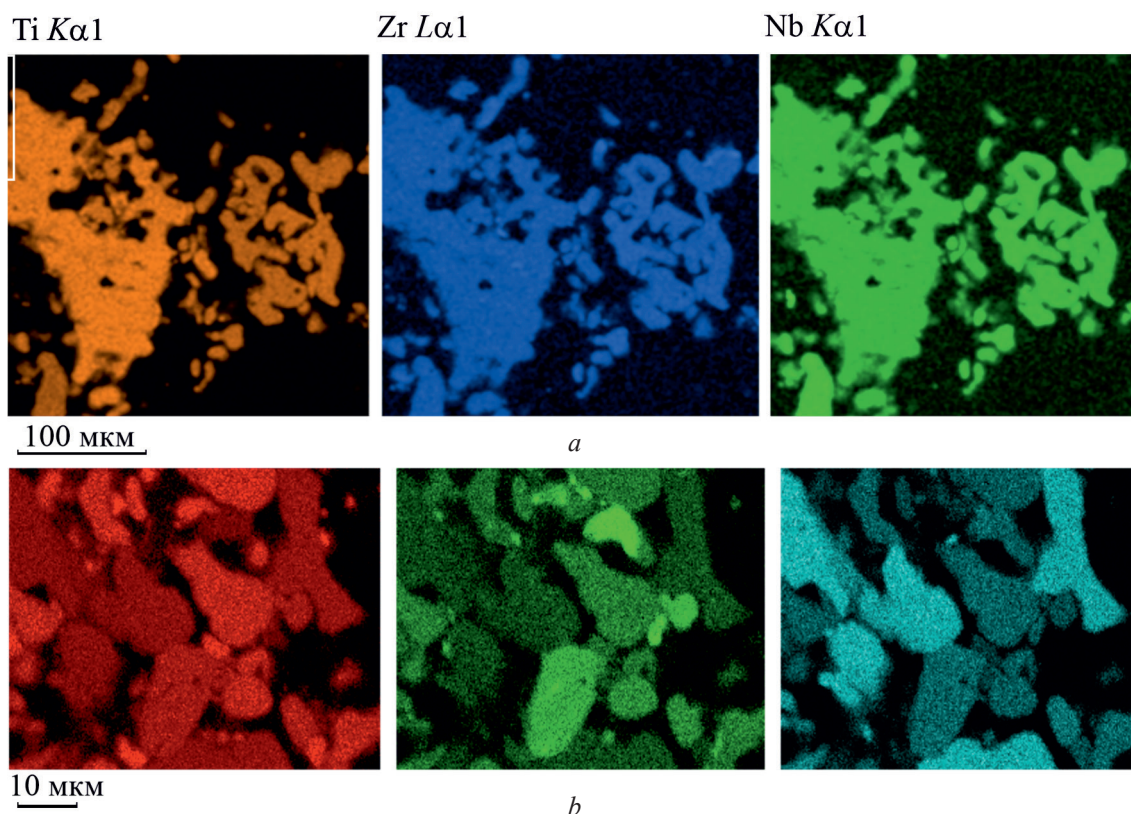


Рис. 4. Однородность распределения основных элементов сплава в порошках, синтезированных при: *a* — 1200 °С, 12 ч, *b* — 1100 °С, 6 ч.

Fig. 4. Distribution uniformity of constituent metals in powders synthesized at: *a* — 1200 °C for 12 h, *b* — 1100 °C for 6 h.

не растворяются в жидком кальции [26, 27], вследствие чего полученные порошки должны приобретать губчатую морфологию.

При температуре синтеза 900 °С без выдержки порошок сплава состоит из частиц исходных оксидов TiO₂, ZrO₂ и Nb₂O₅ (рис. 1а), которые имеют разную морфологию.

В шихте присутствуют частицы правильной геометрической формы Nb₂O₅ и частицы неправильной формы с развитой поверхностью (TiO₂ и ZrO₂). Гранулометрический анализ показывает бимодальное распределение частиц по размерам — помимо основной фракции наблюдается фракция со средним размером порошка 0,4 мкм (рис. 5). Данные электронной микроскопии показывают, что, скорее всего, это очень мелкая фракция порошка Nb₂O₅. Основная фракция распределена по логнормальному закону — в полулогарифмических координатах кривая распределения почти симметрична.

После 6-часовой выдержки морфология частиц несколько меняется — появляются губчатые агло-

мераты, состоящие из мелких спеченных частиц (рис. 5). Также присутствует большое количество мелких частичек отдельных оксидов, не спёкшихся в агломерат из-за низкой температуры. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1а), порошок сплава, синтезированный при 900 °С в течение 6 ч, состоит из восстановленных металлов и оксида Ti₂O₃. Кривая распределения частиц по размерам становится скошенной за счет интеграции с мелко-частичной фракцией.

В порошковой металлургии для оценки дисперсности частиц обычно используется медианный диаметр D_m . Медианный диаметр соответствует суммарной доле 50 % массы частиц, диаметры которых равны или меньше D_m , от общей массы частиц в порошке. Другой характеристикой распределения является ширина распределения $w = D_{max} - D_{min}$ [28]. Из табл. 2 видно, что средний размер частиц при увеличении продолжительности синтеза при 900 °С до 6 ч изменяется мало, а ширина распределения возрастает с 30 до 38 мкм.

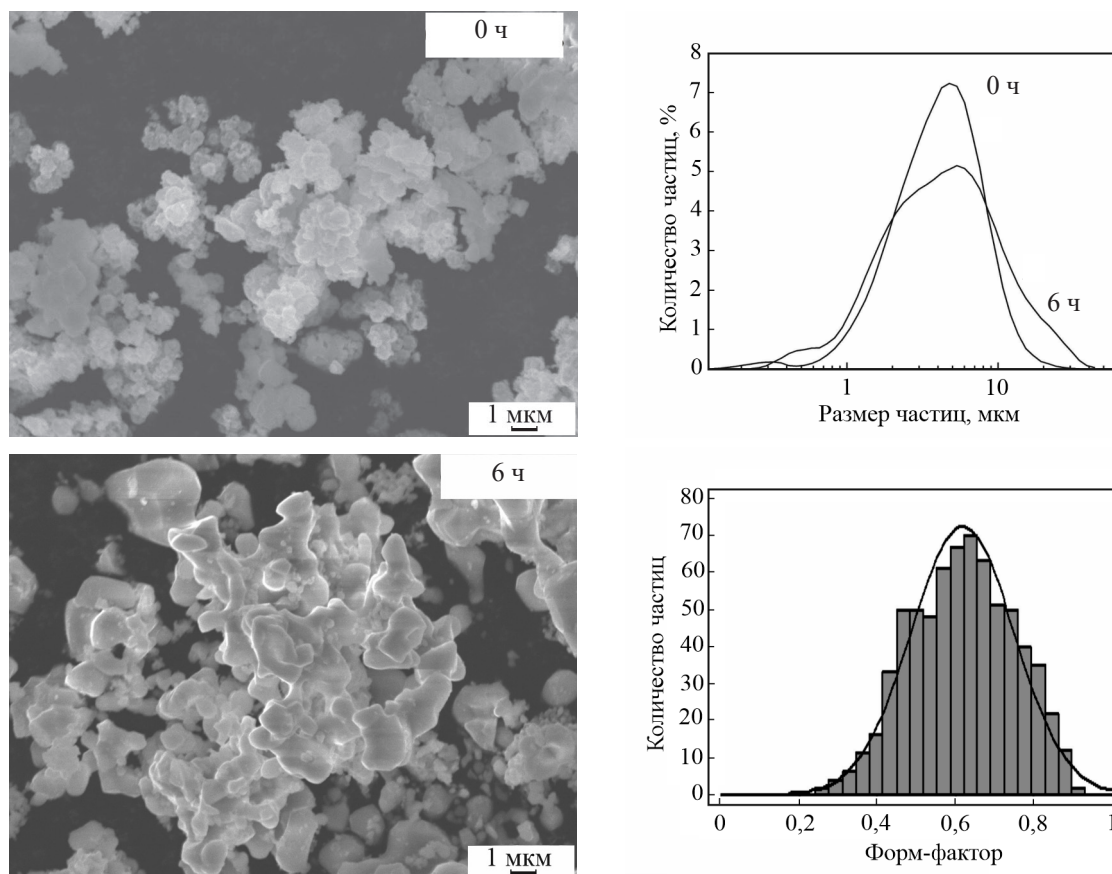


Рис. 5. Морфология порошков, форм-фактор и распределение частиц по размерам после синтеза при 900 °С.

Fig. 5. Powder morphology, form factor, and particle size distribution after synthesis at 900 °C.

Таблица 2

Статистические данные функции распределения частиц по размерам

Table 2

Statistical data of the particle size distribution function

Статистические параметры	Режимы синтеза							
	900 °С		1000 °С		1100 °С		1200 °С	
	0 ч	6 ч	0 ч	6 ч	0 ч	6 ч	0 ч	6 ч
Среднее арифметическое значение, D_{cp} , мкм	3,7	3,9	3,1	11,6	5,2	19,9	17,4	28,1
Среднее геометрическое значение, медиана, D_M , мкм	3,9	4,0	2,9	12,8	5,7	23,3	19,7	31,6
Мода, D_{mod} , мкм	4,2	5,4	2,7	13,6	6,8	34,5	27,3	43,5
Ширина распределения, w , мкм	30,4	38,4	38,3	86,8	48,7	98,1	97,8	123
D_{min} , мкм	0,21	0,26	0,36	0,23	0,16	0,16	0,18	1,00
D_{max} , мкм	30,6	38,7	38,7	87	48,9	98,3	98	124

Предполагая, что процессы диффузионного взаимодействия могут осуществляться и через межчастичные контакты, величина которых

определяется степенью развитости поверхности частиц порошка, был также определен форм-фактор порошков (рис. 5). Распределение частиц по

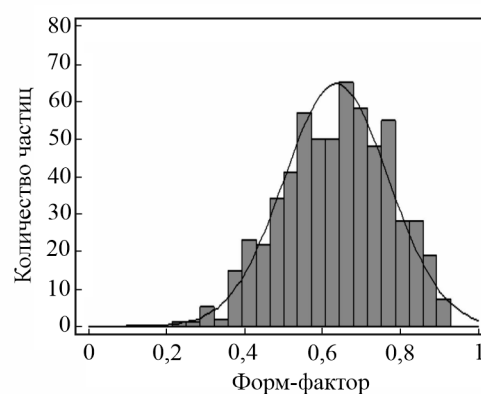
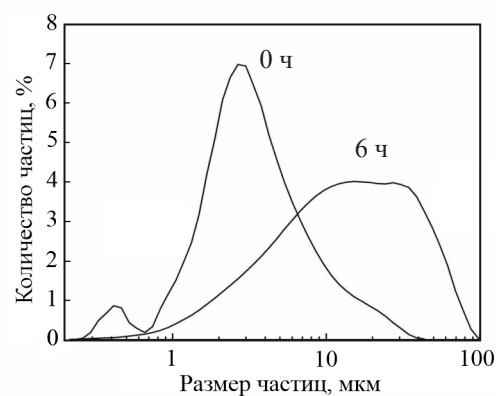
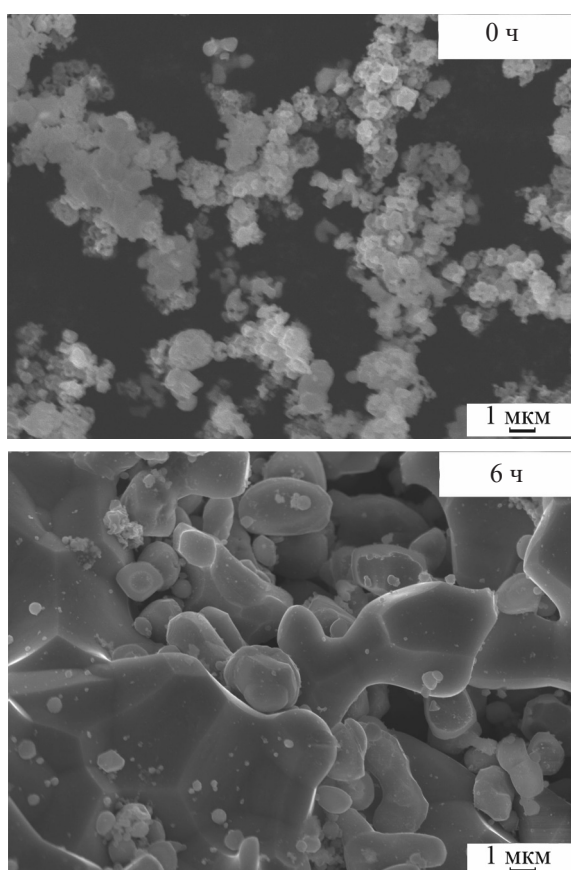


Рис. 6. Морфология порошков, форм-фактор и распределение частиц по размерам после синтеза при 1000 °С.

Fig. 6. Powder morphology, form factor, and particle size distribution after synthesis at 1000 °С.

форм-фактору описывается нормальным законом, а величина среднего значения не меняется при увеличении времени синтеза.

После восстановления при 1000 °С без выдержки порошок сплава в основном имеет морфологию исходных оксидов (рис. 6). Это согласуется с данными рентгенофазового анализа (рис. 1b), показывающими, что порошок состоит в основном из оксидов (Ti₂O₃, ZrO₂, NbO₂ и NbO), но уже содержит до 30 об. % α-Ti и Nb. Медианный размер частиц практически такой же, как после синтеза при 900 °С, 0 ч, а распределение частиц по размерам, также имеет бимодальный характер (рис. 6). Однако отмечается появление скошенности кривой распределения в сторону больших значений — появляются частицы величиной до 38 мкм, что соответствует формированию некоторого количества агломератов.

Увеличение времени выдержки до 6 ч приводит к тому, что порошок состоит фактически из

губчатых агломератов разного размера. Вид кривой распределения частиц существенно изменяется, становится асимметричным, скошенным в сторону мелких частиц. Кроме того, отчетливо видно, что кривая является совокупностью как минимум двух мономодальных распределений. Мультимодальный характер распределения с двумя максимумами отвечает, видимо, появлению значимого количества агрегатов частиц. Ширина распределения увеличивается до 87 мкм вследствие появления крупных агломератов. Медианный размер частиц возрастает до 13 мкм.

Порошки сплава, восстановленные при 1100 °С без выдержки и с выдержкой 6 ч, имеют идентичную морфологию и состоят из губчатых частиц (рис. 7), но медианный размер частиц возрастает с 5,7 мкм для 0 час выдержки до 23 мкм для 6 ч (табл. 2). Характер кривых распределения частиц по размерам изменяется. Если при режиме без выдержки кривая близка к симметричной, то после

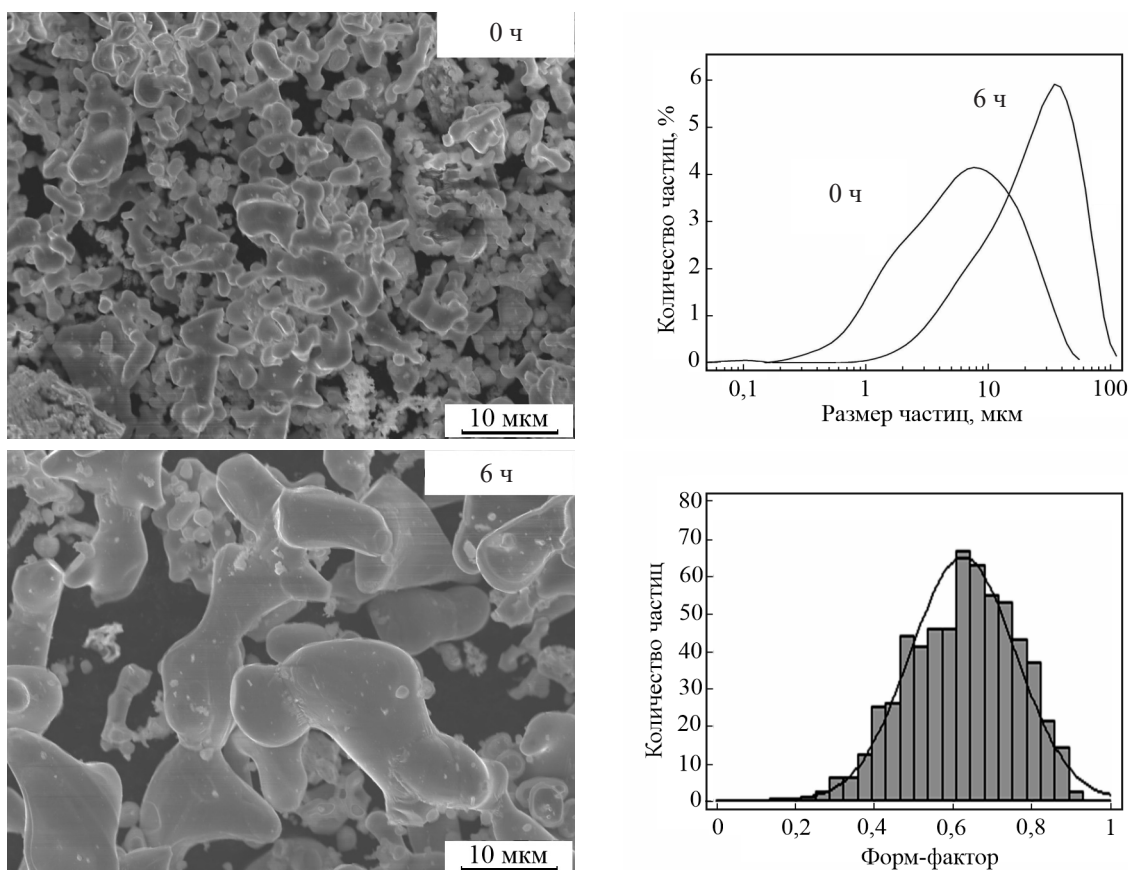


Рис. 7. Морфология порошков, форм-фактор и распределение частиц по размерам после синтеза при 1100 °С.

Fig. 7. Powder morphology, form factor and particle size distribution after synthesis at 1100 °C.

6-часовой выдержки становится асимметричной с “хвостом” в сторону мелких частиц, что свидетельствует об увеличении доли крупных агломератов и уменьшении мелкой фракции. Ширина распределения увеличивается от 49 до 97 мкм.

После восстановления при 1200 °С независимо от времени выдержки в порошках сплава формируются довольно крупные губчатые агломераты, состоящие из сросшихся частиц β-фазы (рис. 8). Как и в случае синтеза при 1100 °С, с ростом длительности выдержки при 1200 °С доля β-фазы увеличивается за счёт уменьшения количества α-фазы (рис. 1d) без каких-либо существенных изменений в морфологии частиц. Отметим, что мелких частиц, не присоединившихся к агломератам, практически не наблюдается после 6-часовой выдержки.

Форма кривых распределения частиц по размерам при этой температуре синтеза отличается незначительно — кривые асимметричные, с “хвостами” в сторону мелких частиц. Медианное значение возрастает от 19,7 до 31,6 мкм, а ширина

распределения — от 97,8 до 123,4 мкм. При этом частиц меньше 1 мкм не наблюдается. Вид распределения становится мономодальным, но несимметричным в полулогарифмических координатах.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные показали, что средний размер частиц порошка возрастает по мере увеличения продолжительности и температуры синтеза. Вместе с изменением размеров меняется состав и морфология синтезированных порошков. Анализ влияния температурно-временных параметров обработки позволил выявить три стадии получения синтезированных порошков и предложить соответствующую схему эволюции продуктов синтеза.

Первая стадия — до 6-часовой выдержки при 900 °С и до 2 ч при 1000 °С.

На этой стадии в шихте сохраняются оксиды металлов. Морфология порошка изменяется

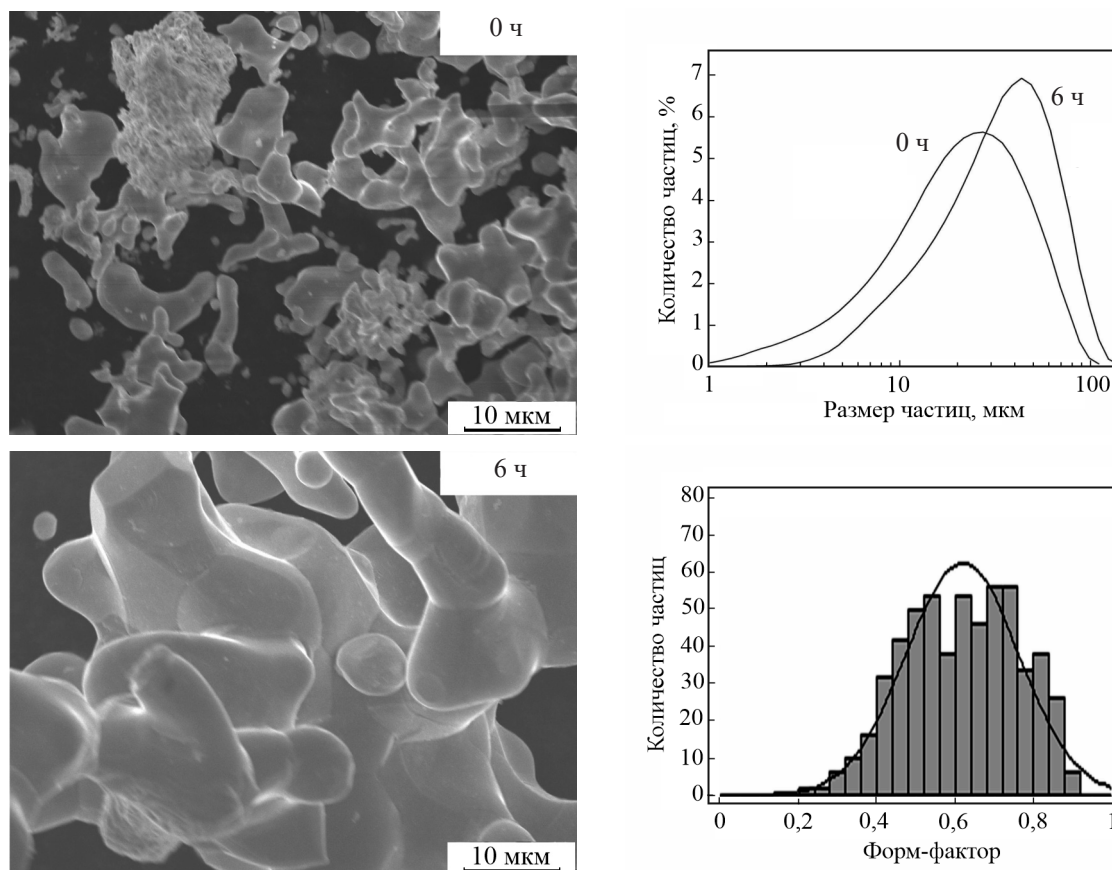


Рис. 8. Морфология порошков, форм-фактор и распределение частиц по размерам после синтеза при 1200 °С.

Fig. 8. Powder morphology, form factor and particle size distribution after synthesis at 1200 °C.

мало, средний размер частиц порошка остается небольшим (табл. 2), а характер их распределения по размерам близок к симметричному в полулогарифмических координатах (рис. 5, 6). Это подтверждается близостью среднеарифметического, медианного и модального размеров частиц (табл. 2). Ширина распределения также меняется незначительно. Данные МРСА по 20 спектрам показывают очень большой разброс локальных концентраций (табл. 1), что указывает на слабую взаимную диффузию восстановленных компонентов.

На этом этапе реакция синтеза и скорость роста частиц контролируется процессами на границе раздела фаз — восстановительными реакциями на поверхности оксидов, контактирующих с жидким расплавом кальция. Внутри частиц взаимная диффузия компонентов незначительна и образования β -фазы не наблюдается.

Вторая стадия — от 2 ч выдержки при 1000 °С до 0,5 ч при 1100 °С.

Начиная с 2-часовой выдержки при 1000 °С рентгенофазовый анализ показывает появление β -фазы, количество которой растет до 10 % при 6 ч. Это свидетельствует о постепенном развитии взаимной диффузии компонентов. Уже после 4 ч синтеза при 1000 °С процесс восстановления металлов заканчивается — порошок не содержит оксидов (рис. 1b). Средний размер частиц увеличивается также, как и ширина распределения w . Рост ширины распределения означает увеличение различий в условиях образования частиц. Вид функции распределения становится асимметричным с отрицательной асимметрией, когда средний размер частиц меньше медианного и меньше модально-

го: $D_{\text{ср}} < D_{\text{м}} < D_{\text{мод}}$. Вместе с тем, обнаруженная мультимодальность логнормального распределения частиц после 6 ч выдержки показывает, что в формирование случайной величины (размера частиц) вносят вклад различные процессы [28]. Появляются агломераты значительной величины, но большое количество частиц сохраняют индивидуальность. Таким образом, на второй, промежуточной стадии синтеза одновременно происходит совокупность процессов — завершается восстановление металлов из оксидов, получает развитие взаимная диффузия образовавшихся компонентов, начинается агломерация частиц за счет их спекания.

Третья стадия — от 0,5 ч выдержки при 1100 °С до 12 ч при 1200 °С.

На этой стадии основной фазой в структуре сплава становится β -твердый раствор, количество которого увеличивается до 70 % после 6 ч при 1100 °С и до 95 % после 12 ч выдержки при 1200 °С.

При этом возрастает однородность образующегося β -твердого раствора, о чем свидетельствует уменьшение коэффициента вариации данных МРСА и уширения линии (110) β -титана. (рис. 3). Это показывает, что на этой стадии основным процессом, контролирующим сплавобразование, становится твердофазная диффузия.

Для подтверждения определяющей роли твердофазной диффузии использовали графический метод линеаризации кинетической кривой прироста фазы в координатах $\alpha - \tau^{0,5}$, где α — степень превращения, τ — время синтеза. Согласно [29, 30], если процесс контролируется диффузией в твердой фазе, то количество образующейся фазы прямо

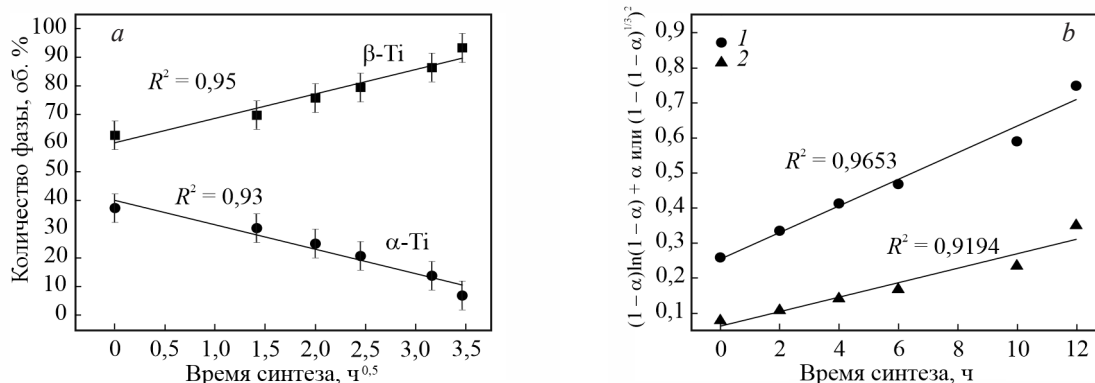


Рис. 9. Кинетика роста количества β -фазы в порошках, синтезированных при 1200 °С. 1 — двумерный массоперенос: $(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$; 2 — трехмерный массоперенос: $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$.

Fig. 9. Kinetics of growth of the amount of β -phase in the powders synthesized at 1200 °С. 1 — two-dimensional mass transfer: $(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$; 2 — three-dimensional mass transfer: $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$.

Форм-фактор порошков, синтезированных по разным режимам

Table 3

Form factor of the powders synthesized according to different modes

Значения форм-фактора при режимах синтеза							
900 °С 4 ч	1000 °С 2 ч	1000 °С 4 ч	1100 °С 0 ч	1100 °С 0,5 ч	1100 °С 2 ч	1200 °С 4 ч	1200 °С 10 ч
0,62	0,63	0,63	0,62	0,61	0,63	0,63	0,62

пропорционально корню квадратному из времени взаимодействия. На рис. 9а показан результат перестроения данных, приведенных на рис. 1 в спрямляющих координатах.

В рамках теоретического анализа кинетики поверхностных и объемных моделей диффузии [31] показано, что при температуре 1200 °С в ходе синтеза возможна реализация обоих видов диффузии (рис. 9б).

Кривые распределения частиц по размерам на этом этапе практически одинаковы по форме (рис. 7, 8) и характеризуются отрицательной симметрией с “хвостами” в сторону частиц с меньшими размерами. Наблюдается увеличение среднеарифметического, медианного и модального размеров частиц, а также ширины распределения (табл. 2). Данные микроструктурного и электронно-микроскопического анализа показывают, что это происходит вследствие активной агломерации частиц. Образующиеся агломераты представляют собой полидисперсные системы с широким диапазоном распределения частиц по размерам, однако минимальный размер частиц существенно увеличивается, а отдельных частиц, не объединенных в агломераты, практически не остается после 12 ч при 1200 °С. Используя металлографический анализ, были определены средние размеры агломератов. Сопоставляя эти данные с данными о среднем размере частиц, можно сделать вывод о том, что агломераты, укрупняясь в размере, включают в себя меньшее количество частиц, размер которых также увеличивается. Грубая оценка в предположении сферичности агломератов и частиц показала, что при температуре 1000 °С один агломерат содержит около 2500 частиц, а при 1200 °С — около 300 частиц.

Отметим, что анализ изменения форм-фактора порошков, синтезированных по разным режимам, показал, что его величина практически остается постоянной (табл. 3) несмотря на то, что в целом морфология порошка существенно изменяется.

Это объясняется тем, что форм-фактор определен по сечениям частиц в плоскости шлифа, а эта

величина определяется размером мелких округлых частиц, из которых образуется агломерат. Степень округлости этих частиц, видимо, мало меняется при изменении температурно-временных параметров процесса синтеза.

Выводы

Показано, что в условиях гидридно-кальциевого восстановления смеси оксидов TiO₂, ZrO₂ и Nb₂O₅ формирование порошка сплава Ti – 18 Zr – 15 Nb со структурой гомогенной β-фазы возможно только при температуре не ниже 1200 °С и времени выдержки не менее 12 ч. По мере увеличения продолжительности и температуры синтеза возрастает средний размер частиц порошка, изменяется характер распределения частиц по размерам за счет образования агломератов. Среднее значение форм-фактора частиц при этом не меняется.

В зависимости от температурно-временных параметров синтеза выделены три этапа эволюции порошка сплава. На первом этапе процесс синтеза контролируется процессами восстановления оксидов на границе контакта с жидким кальцием. На втором этапе наблюдали сочетание двух механизмов — восстановительные реакции и твердофазная диффузия. Третий этап синтеза контролируется диффузионными процессами в β-фазе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20124, <https://rscf.ru/project/22-23-20124/> и региона (Комитет Тульской области по науке и инноватике).

Литература/References

1. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and health care goods. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, v. 4, pp. 445 – 454.
2. Zhu J., Zeng Q., Fu T. An updated review on TiNi alloy for biomedical applications. *Corrosion Reviews*, 2019, v. 37, no. 6, pp. 539 – 552.

3. Eisenbarth E., Velten D., Müller M., Thull R., Breme J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, 2004, v. 25, pp. 5705 – 5713.
4. Kim H.Y., Fu J., Tobe H., Kim J.I., Miyazaki S. Crystal structure, transformation strain, and superelastic property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta alloys. *Shape memory and superelasticity*, 2015, v. 1, no. 2, pp. 107 – 116.
5. Конопацкий А.С., Дубинский С.М., Жукова Ю.С. и др. Экспериментальный поиск химических составов сверхупругих титановых сплавов с повышенными функциональными свойствами, Металловедение и термическая обработка металлов, 2019, № 6, с. 3 – 9.
- Konopatskiy A.S., Dubinskiy S.M., Zhukova Yu.S., et al. Eksperimental'nyu poisk khimicheskikh sostavov sverkhuprugikh titanovykh splavov s povyshennymi funktsional'nymi svoystvami. [Experimental search for chemical compositions of superelastic titanium alloys with enhanced functional properties]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov* [Metal science and heat treatment], 2019, no. 6, pp. 3 – 9. (In Russ.).
6. Konopatsky A., Brailovski V., Filonov M., et al. Manufacturing and characterization of novel Ti-Zr-based shape memory alloys. *Materials Today: Proceedings*, 2017, v. 4, no. 3, pp. 4856 – 4860.
7. Maya A.A., Grana D.R., Hazarabedian A., et al. Zr–Ti–Nb porous alloys for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, v. 32, no. 2, pp. 321 – 329.
8. Djemai A., Fouchet J.J. Process for producing a beta-alloy titanium niobium zirconium (TNZ) with a very low modulus of elasticity for biomedical applications and its embodiment by additive manufacturing. U.S. Patent No. 11,173,549. 16 Nov. 2021.
9. Kubaschewski O., Dench W.A. The dissociation pressures in the zirconium-oxygen system at 1000 °C. *Journal of the Institute of Metals*, 1955 – 1956, v. 84, pp. 440 – 444.
10. Kubaschewski O., Dench W.A. The free-energy diagram of the system titanium-oxygen. *Journal of the Institute of Metals*, 1953 – 1954, v. 82, p. 87 – 91.
11. Guilherme E.G., Hechenberg H.R., Pascoal J.O.A. Reduction-diffusion preparation of Nd15Fe77B8, NdFe11Ti, NdFe10.5Mo1.5 and NdFe10.75Mo1.25 alloys for magnets. *Materials science forum*, 2006, v. 530, pp. 181 – 186.
12. Wu K.-H., Wang Y., Chou K.-C., Zhang G.-H. Low-temperature synthesis of single-phase refractory metal compound carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, v. 98, art. 105567.
13. Ильющенко А.Ф., Пилиневич Л.П., Савич В.В. Проблемы изготовления пористых материалов из губчатых порошков титана. *Технология легких сплавов*, 2010, №1, с. 176 – 186.
- Il'yushchenko A.F., Pilinevich L.P., Savich V.V. Problemy izgotovleniya poristykh materialov iz gubchatykh poroshkov titana. [Problems of manufacturing porous materials from spongy titanium powders]. *Tekhnologiya legkikh splavov* [Technology of light alloys], 2010, №1, pp. 176 – 186. (In Russ.).
14. Тумилович М.В., Савич В.В., Шелухина А.И. Влияние формы и размера частиц на остеоинтеграцию пористых имплантатов из порошка титана. *Доклады БГУИР*, 2016, №7 (101), с. 115 – 119.
- Tumilovich M.V., Savich V.V., Shelukhina A.I. Vliyaniye formy i razmera chastits na osteointegratsiyu poristykh implantatov iz poroshka titana [Influence of particle shape and size on osteointegration of porous titanium powder implants]. *Doklady BGUIR* [Reports of BSUIR], 2016, №7 (101), pp. 115 – 119. (In Russ.).
15. Касимцев А.В., Шуйцев А.В., Юдин С.Н., Левинский Ю.В., Свиридова Т.А., Алпатов А.В., Новосветлова Е.Э. Гидридно-кальциевый синтез порошков сплавов на основе системы Ti-Nb. *Металлы*, 2017, № 5, с. 52 – 63.
- Kasimtsev A.V., Shuitsev A.V., Yudin S.N., et al. Calciumhydride synthesis of Ti-Nb-based alloy powders. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2017, no. 9, pp. 724 – 734.
16. Юдин С.Н., Касимцев А.В., Табачкова Н.Ю., Свиридова Т.А., Маркова Г.В., Володько С.С., Алимов И.А., Алпатов А.В., Титов Д.Д. Особенности распада β -фазы в порошковом сплаве Ti – 22 Nb – 6 Zr. *Перспективные материалы*, 2019, № 6., с. 13 – 24.
- Yudin S.N., Kasimtsev A.V., Tabachkova N.Yu., et al. Features of β -phase decay in Ti-22Nb-6Zr alloy. *InorganicMaterials: Applied Research*, 2019, v. 10, no. 5, pp. 1115 – 1122.
17. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Издательство МИТХТ, 2012, 247 с.
- Kasimtsev A.V., Levinskiy Yu.V. Gidridno-kal'tsiyevyye poroshki metallov, intermetallidov, tugoplavkikh soedineniy i kompozitsionnykh materialov [Hydride-calcium powders of metals, intermetallic compounds, refractory compounds and composite materials]. Moscow, MITHT Publishing House, 2012, 247 p. (In Russ.).
18. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metal Science and Heat Treatment*, 2000, v. 42, no. 8, pp. 309 – 313.
19. Abdel-Hady M., Fuwa H., Hinoshita K., et al. Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys. *Scripta Materialia*, 2007, v. 57, №. 11, pp. 1000 – 1003.
20. Bayat O., Khavandi A. R., Ghasemzadeh R. Investigation of various reactions for the direct synthesis of TiCr₂ intermetallic compound from the TiO₂–Cr₂O₃–Ca system. *Journal of alloys and compounds*, 2012, v. 520, pp. 164 – 169.
21. Pauling L. Atomic radii and interatomic distances in metals. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, v. 69, no. 3, pp. 542 – 553.
22. Касимцев А.В., Свиридова Т.А. Особенности кристаллического строения интерметаллидов, полученных гидридно-кальциевым методом. *Металлы*, 2012, №. 3, с. 93 – 104.
- Kasimtsev A.V., Sviridova T.A. Crystal structure of the intermetallics produced by a calcium hydride

- method. Russian Metallurgy (Metally), 2012, № 5, pp. 435 – 444.
23. Ono K. Fundamental aspects of calciothermic process to produce titanium. Materials transactions, 2004, v. 45, no. 5, p. 1660 – 1664.
 24. Abdelkader A.M., El-Kashif E. Calciothermic reduction of zirconium oxide in molten CaCl₂. ISIJ international, 2007, v. 47, no. 1, pp. 25 – 31.
 25. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten CaCl₂. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, v. 66, no. 2 – 4, pp. 466 – 470.
 26. Wu K.-H., Wang Y., Chou K.-C., Zhang G.-H. Low-temperature synthesis of single-phase refractory metal compound carbides. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, v. 98, art. 105567.
 27. Predel B. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Subvolume C “Ca – Cd – Co – Zr”. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry, 1993, v. 5C, p. 1.
 28. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н. Анализ рекристаллизации мелкокристаллического корунда в сверхкритической водной среде с помощью логнормальной функции распределения частиц по размерам. Сверхкритические флюиды. Теория и практика, 2018, т. 13, № 1, с. 4 – 15.
 - Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N. Analiz rekristallizatsii melkokristallicheskogo korunda v sverkhkriticheskoй vodnoy srede s pomoshch'yu lognormal'noy funktsii raspredeleniya chastits po razmeram [Analysis of the recrystallization of fine-crystalline corundum in a supercritical aqueous medium using the lognormal particle size distribution function]. Sverkhkriticheskiye flyuidy. Teoriya i praktika [Supercritical fluids. Theory and practice], 2018, v. 13, no. 1, pp. 4 – 15. (In Russ.).
 29. Horiuchi S., Blanchard R. Boron diffusion in polycrystalline silicon layers. Solid-State Electronics, 1975, v. 18, no. 6, pp. 529 – 532.
 30. Liu J.C., Mayer J.W., Barbour J.C. Kinetics of NiAl₃ and Ni₂Al₃ phase growth on lateral diffusion couples. Journal of applied physics, 1988, v. 64, no. 2, pp. 656 – 662.
 31. Šesták J., Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. Thermochemica Acta, 1971, v. 3, no. 1, pp. 1 – 12.

*Статья поступила в редакцию — 19.05.2023 г.
после доработки — 28.06.2023 г.
принята к публикации — 29.06.2023 г.*

Маркова Галина Викторовна — Тульский государственный университет (300012, Тула, Проспект Ленина, 92), доктор технических наук, профессор, специалист в области исследования фазовых переходов и металловедения. E-mail: galv.mark@rambler.ru.

Юдин Сергей Николаевич — ООО “Метсинтез” (300041, Тула, Красноармейский пр., 25, литера А, офис 206), кандидат технических наук, начальник технологического бюро, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: Sergey-USN@mail.ru.

Алимов Иван Александрович — Тульский государственный университет (300012, Тула, Проспект Ленина, 92), аспирант, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: alimov.iwann@mail.ru.

Володько Сергей Сергеевич — ООО “Метсинтез” (300041, Тула, Красноармейский пр., д. 25, литера А, офис 206), кандидат технических наук, ведущий инженер, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: volodko.sv@yandex.ru.

Гурьянов Александр Михайлович — Тульский государственный университет (300012, Тула, Проспект Ленина, 92), аспирант, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: alex19021861@gmail.com.

Касимцев Анатолий Владимирович — ООО “Метсинтез” (300041, Россия, Тула, Красноармейский пр., 25, литера А, офис 206), доктор технических наук, директор, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: metsintez@yandex.ru.

Свиридова Татьяна Александровна — Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС” (119991, Москва, Ленинский проспект, 4), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области рентгенографических методов исследований материалов. E-mail: tim-17@yandex.ru.

Московских Дмитрий Олегович — Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС” (119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 4), кандидат технических наук, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: mos@misis.ru.

Пермякова Дарья Валериевна — Тульский государственный университет (300012, Россия, Тула, Проспект Ленина, 92), аспирант, специалист в области металловедения. E-mail: darya.per@gmail.com.

Евстратов Евгений Викторович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: evev@imet.ac.ru.

Имидеев Виталий Александрович — Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС” (119991, Москва, Ленинский проспект, 4), кандидат технических наук, специалист в области исследования физико-химических и технологических свойств порошков. E-mail: vimideev@gmail.com.

Гончаров Сергей Стефанович — Тульский государственный университет (300012, Тула, Проспект Ленина, 92), доцент, кандидат технических наук, специалист в области рентгеноструктурного анализа. E-mail: gss160154@yandex.ru.

Evolution of the composition and morphology of Ti – 18 Zr – 15 Nb powder during calcium-hydride synthesis

**G. V. Markova, S. N. Yudin, I. A. Alimov, S. S. Volodko,
A. M. Guryanov, A. V. Kasimtsev, T. A. Sviridova, D. O. Moskovskikh,
D. V. Permyakova, E. V. Evstratov, V. A. Imideev, S. S. Goncharov**

Medical β -alloys of the Ti – Zr – Nb system are promising materials for creating bone implants that do not contain metals toxic to the human body. Powder metallurgy makes it possible to create porous structures based on this class of materials, thereby improving the osseointegration of bone tissues. However, the shape and size of the pores in an implant depend on the size and morphology of the initial powder. In light of this, the effect of the temperature and duration of calcium-hydride synthesis on the phase composition and morphology of the Ti – 18 Zr – 15 Nb (at. %) powder is studied in the current research. It has been established that with an increase in the duration and temperature of synthesis, the average size of powder particles increases, and the powder morphology and particle size distribution law change due to the formation of agglomerates. It has also been shown that during the formation of the β -solid solution, the synthesis process occurs in three stages. The first stage is governed by reduction reactions on the contact surface “oxide – liquid calcium”. The third stage is controlled by solid solution heterodiffusion. At the second stage, the synthesis process combines both mechanisms.

Keywords: calcium-hydride synthesis, Ti-18Zr-15Nb alloy, powder metallurgy, homogeneity, diffusion, mechanism, morphology.

Markova Galina — Tula State University (300012, Russia, Tula, Prospekt Lenina, 92), doctor of engineering sciences, professor, specialist in the field of phase transition studies and metal science. E-mail: galv.mark@rambler.ru.

Yudin Sergey — Head of Technological bureau of LTD Metsintez (300041, Russia, Tula, Krasnoarmeysky Prospekt, 25, letter A, room 206), PhD (Eng.), specialist in the field of powder metallurgy. E-mail: Sergey-USN@mail.ru.

Alimov Ivan — Tula State University (300012, Russia, Tula, Prospekt Lenina, 92), postgraduate student, specialist in the field of powder metallurgy. E-mail: alimov.iwann@mail.ru.

Volodko Sergey — Lead Engineer of LTD Metsintez (300041, Russia, Tula, Krasnoarmeysky Prospekt, 25, letter A, room 206), PhD (Eng.), specialist in the field of powder metallurgy. E-mail: volodko.sv@yandex.ru.

Guryanov Aleksfndr — Tula State University (300012, Russia, Tula, Prospekt Lenina, 92), postgraduate student, specialist in the field of powder metallurgy. E-mail: alimov.iwann@mail.ru.

Kasimtsev Anatoliy — Director of LTD Metsintez (300041, Russia, Tula, Krasnoarmeysky Prospekt, 25, letter A, room 206), doctor of engineering sciences, specialist in the field of powder metallurgy. E-mail: metsintez@yandex.ru.

Sviridova Tatiana — National University of Science and Technology MISIS (119991, Russia, Moscow, Leninsky Prospekt, 4), PhD (Phys-Math), researcher of the “Composite Center”, specialist in the field of radiographic methods of research of materials. E-mail: tim-17@yandex.ru.

Moskovskikh Dmitriy — National University of Science and Technology MISIS (119991, Russia, Moscow, Leninsky Prospekt, 4), PhD (Eng.), specialist in the field of powder metallurgy. E-mail: mos@misis.ru.

Permyakova Daria — Tula State University (300012, Russia, Tula, Prospekt Lenina, 92), postgraduate student, specialist in the field of phase transition studies. E-mail: darya.per@gmail.com.

Evstratov Evgeniy — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (119334, Moscow, Leninsky Prospekt, 49), PhD (Eng.), specialist in the field of powder metallurgy. E-mail: eev@imet.ac.ru.

Imideev Vitaliy — National University of Science and Technology MISIS (119991, Russia, Moscow, Leninsky Prospekt, 4), PhD (Eng.), specialist in the field of research of physicochemical and technological properties of powders, E-mail: vimideev@gmail.com.

Goncharov Sergey — Tula State University (300012, Russia, Tula, Prospekt Lenina, 92), associate professor, PhD (Eng.), specialist in X-ray diffraction analysis. E-mail: gss160154@yandex.ru.