

УДК 669.38

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-10

Осаждение меди из раствора ее сульфата на порошок титана с одновременной механической активацией смеси

© 2020 г. С.Г. Вадченко, Е.В. Суворова, Н.И. Мухина, И.Д. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 22.10.19 г., доработана 16.12.19 г., подписана в печать 18.12.19 г.

Для получения композитных частиц Cu–Ti использован метод осаждения меди из раствора ее сульфата на частицы порошка титана при одновременной механической активации (МА) смеси в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 5 мин. Концентрация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворах составляла 10 и 16 %, что при полном восстановлении меди обеспечивало молярное соотношение Cu/Ti = 0,85 и 1,36 соответственно. При МА происходит быстрое восстановление меди в виде высокодисперсного частично аморфизованного порошка и формируются композитные частицы с тонкой ламинатной структурой и высокой реакционной способностью. Отмывку и хранение полученных композитных порошков проводили в атмосфере аргона, так как восстановленная медь обладает высокой активностью и на воздухе быстро окисляется до оксида Cu_2O . После сушки дополнительно проводили МА смеси в течение 5 мин. Из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 3 мм и высотой до 1,5 мм с последующим их нагревом в атмосфере аргона до температур 700–1200 °С. При нагреве образцов начиналась интенсивная реакция с выделением тепла (тепловой взрыв) и образованием интерметаллидов TiCu, Ti_2Cu_3 и Ti_2Cu . Критическая температура воспламенения для композитных порошков, полученных МА с одновременным осаждением меди из раствора, составляет 480 °С, что на 400 °С ниже температуры воспламенения обычной смеси порошков титана и меди. При температуре нагрева, близкой к температуре плавления, сплав имеет дендритную структуру, а в случае ее превышения более чем на 100 °С распределение фаз в сплаве становится более однородным, а их размер уменьшается.

Ключевые слова: осаждение меди, механическая активация, спекание, интерметаллиды титан–медь.

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Суворова Е.В. – инженер лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: elsu1@mail.ru.

Мухина Н.И. – технолог лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: muxinanina2012@yandex.ru.

Ковалев И.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: i2212@yandex.ru.

Для цитирования: Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Мухина Н.И., Ковалев И.Д. Осаждение меди из раствора ее сульфата на порошок титана с одновременной механической активацией смеси. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-10.

Vadchenko S.G., Suvorova E.V., Mukhina N.I., Kovalev I.D.

Copper deposition from its sulfate solution onto titanium powder with simultaneous mechanical activation of mixture

Cu–Ti composite particles were obtained using the method of copper deposition from its sulfate solution onto titanium powder particles with simultaneous mechanical activation (MA) of the mixture in an AGO-2 planetary ball mill for 5 min. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration in the solutions was 10 and 16 % providing a molar ratio of Cu/Ti = 0.85 and 1.36, respectively, in case of complete copper reduction. When mechanically activated, copper is rapidly reduced to a highly dispersed partially amorphous powder and composite particles with a fine laminate structure and high reactivity are formed. The composite powders obtained were washed and stored in argon atmosphere, since reduced copper is highly active and rapidly oxidizes in air to Cu_2O . After drying, the mixture was additionally mechanically activated during 5 min. Billets 3 mm in diameter and 1.5 mm in height were pressed from the obtained powders and heated in atmosphere to 700–1200 °C. When the samples were heated, an intense reaction began with heat release (thermal explosion) and formation of intermetallic compounds of TiCu, Ti_2Cu_3 and Ti_2Cu . The critical ignition temperature for the composite powders obtained by MA with simultaneous copper deposition from its solution is 480 °C, which is 400 °C lower than the ignition temperature of a conventional mixture of titanium and copper powders. The alloy has a dendritic structure at heating temperatures close to the melting point. When the melting point is exceeded by more than 100 °C, phase distribution in the alloy becomes more uniform, and their size decreases.

Keywords: copper deposition, mechanical activation, sintering, titanium-copper intermetallic compounds.

Vadchenko S.G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher, laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Suvorova E.V. – engineer, laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: elsu1@mail.ru.

Mukhina N.I. – technologist, laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: muxinanina2012@yandex.ru.

Kovalev I.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), researcher, laboratory of X-ray investigation, ISMAN. E-mail: i2212@yandex.ru.

Citation: Vadchenko S.G., Suvorova E.V., Mukhina N.I., Kovalev I.D. Copper deposition from its sulfate solution onto titanium powder with simultaneous mechanical activation of mixture. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 4–10 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-10.

Введение

Сплавы и металлические стекла на основе титана обладают низкой плотностью, высокой прочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, хорошей электропроводностью, биосовместимостью и представляют интерес для получения биоматериалов. Сплавы Ti–Cu, в том числе в аморфном состоянии, служат в качестве высокопластичных и химически однородных припоев, материалов электродов в процессах получения водорода и как перспективный материал для хранения водорода [1–8]. Благодаря этим свойствам представляет интерес синтез сплавов Ti–Cu различными методами.

Одним из наиболее часто применяемых способов получения сплавов является механическое сплавление, достигаемое при высокоэнергетической механической обработке смесей порошков металлов, или механической активации (МА) [8–13]. При коротких временных интервалах МА образуются композитные частицы с ламинатной структурой, а при длительной обработке возможно получение аморфных сплавов [9–11]. Для создания композитных порошков также используют различные способы их плакирования [14–16] другими металлами. При химическом осаждении металлов на порошки формируются, как правило, непрочные покрытия.

Цель данной работы состоит в разработке комбинированного метода, включающего восстановление меди из раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на порошке титана при одновременной механической активации, для получения композитных порошков Ti–Cu.

Методика экспериментов

Водный раствор для восстановления меди включал диэтиленгликоль (до 30 %), глицерин

(до 20 %), фтористоводородную кислоту (до 1 %), смачиватель ОП-10 ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{OH}$ — до 2 %). Концентрация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворах составляла 10 и 16 %, что при полном восстановлении меди обеспечивало молярное соотношение $\text{Cu}/\text{Ti} = 0,85$ и $1,36$ соответственно.

Порошок титана марки ПТС-1 в количестве 3 г заливали 100 мл раствора, нагревали до 80°C , при этом из раствора осаждалась часть меди. Полученную смесь переливали в барабаны планетарной мельницы АГО-2 (ЗАО «НОВИЦ», г. Новосибирск). Механическую активацию проводили при загрузке в барабаны 200 г стальных шаров и скорости вращения барабанов 2220 об/мин. Так как медь из раствора легко осаждается на железо, шары и внутреннюю поверхность стальных барабанов предварительно покрывали медью из раствора ее сульфата. При МА происходил незначительный намол железа и хрома, не обнаруживаемых при XRD-анализе. Микрорентгеноспектральный анализ показал наличие железа и хрома в отдельных точках образца. Восстановленная медь обладает высокой активностью и в растворе и на воздухе быстро окисляется до оксида Cu_2O , поэтому отмывку и хранение полученных композитных порошков проводили в атмосфере аргона. Исследование воспламенения и спекания порошков выполняли по методике [17]. Для этого из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 3 мм, высотой 1,5 мм и плотностью $4,2\text{--}4,5 \text{ г/см}^3$. Таблетки укладывали на плоскую термопару толщиной 30 мкм в тигель из нитрида бора. Тигель нагревали в аргоне при атмосферном давлении.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а показаны дифрактограммы порошков после МА растворов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с титаном

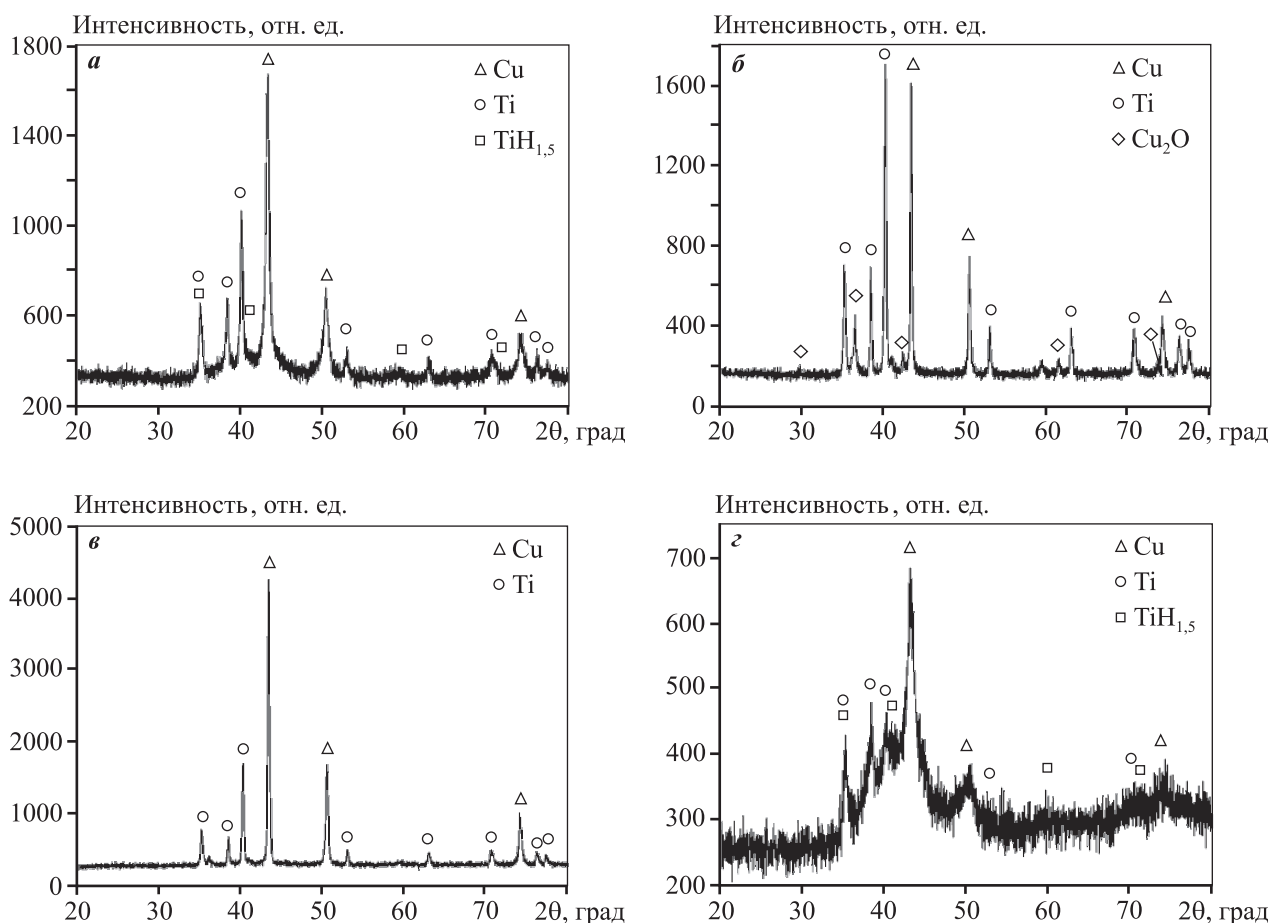


Рис. 1. Рентгенограммы порошков после МА порошка титана в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (а), после сушки на воздухе (б), восстановления в микроволновой печи (в) и МА осушенной смеси порошков (г)

при расчетном молярном соотношении $\text{Cu}/\text{Ti} = 1,36$. При соотношении $\text{Cu}/\text{Ti} = 0,85$ интенсивности пиков титана и меди становятся сравнимыми друг с другом. После отмывки полученные порошки высушивали и дополнительно обрабатывали МА, что приводило к частичной аморфизации смеси (рис. 1, г). В исходном порошке титана содержится небольшое количество гидрида $\text{TiH}_{1,5}$, который сохраняется в процессе МА. Если после активации отмывку и сушку порошка проводить на воздухе, то начинается быстрый процесс окисления меди с образованием оксида Cu_2O (рис. 1, б). Это подтверждает высокую химическую активность осажденной при МА меди. Отметим, что образующийся при сушке оксид меди может быть восстановлен при термообработке порошка в атмосфере аргона в микроволновой печи (800 Вт) в течение 1 мин (рис. 1, в).

Применение высокоэнергетической механической обработки позволяет получать композитные

порошки. В процессе МА смеси металлических порошков происходят многократные налипания металлов на шары и отслаивание образующейся смеси порошков (рис. 2), что приводит к формированию ламинатной структуры композитных

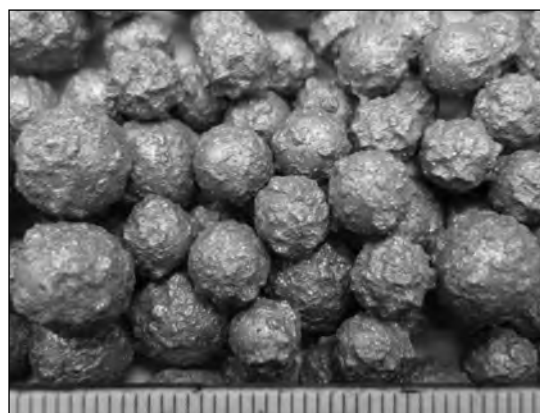


Рис. 2. Вид шаров ($D = 5\text{-}10$ мм) после активации смеси порошков $\text{Cu} + \text{Ti}$ в течение 10 мин

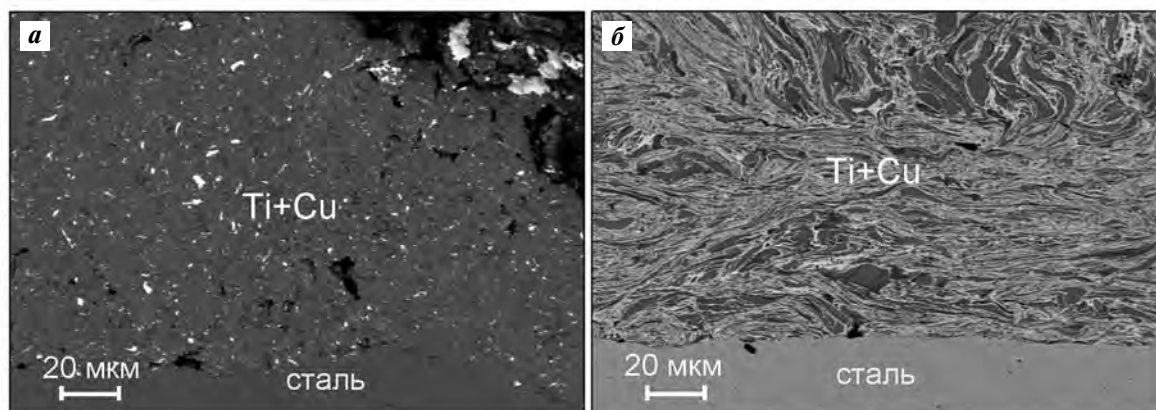


Рис. 3. Структура налипшей при МА на мелющие шары смеси титана с медью, осажденной из сульфата меди (а), и после МА обычных смесей порошков титана и меди (б)
а – белые точки – натертый в поры сплав Вуда, б – светлые составляющие – медь, темные – титан

частиц. При МА титана в растворе налипание на шары существенно меньше.

За формированием структуры композита можно следить, делая срезы с шаров. На рис. 3 показаны фотографии шлифов стальных шаров с налипшей смесью порошка титана с восстановленной при МА медью (а) и порошка титана той же марки с порошком меди с размером частиц 45–60 мкм (б). Суммарное время МА в первом случае – 10 мин (5 мин в растворе и 5 мин осушенного порошка), во втором случае – 10 мин «сухой» МА.

При МА с осаждением меди из раствора структура образующихся смесей практически гомогенна. Полученные таким образом композитные порошки обладают большой поверхностью контакта между металлами и повышенной реакционной способностью по сравнению с обычной смесью. На рис. 4 показаны термограммы нагрева до различных температур образцов, спрессованных из порошков, полученных при МА с осаждением меди.

Реакция титана с медью слабо экзотермическая, расчетные значения энтальпии образования CuTi – 79 кДж/моль [18]. Тепло, выделяемое при реакции, дает возможность проводить эту реакцию в режиме теплового взрыва. В обычной смеси порошков титана и меди экзотермический пик, соответствующий температуре воспламенения, слабо выражен, что обусловлено небольшой поверхностью контактов между частицами. Реакция начинается при температуре, близкой к температуре образования соединений TiCu_2 и TiCu_4 из расплава, – при $t = 878$ и 870 °С соответственно. Фаза TiCu_2 существует только при высоких температурах и разлагается при $t = 850$ °С [19]. Форми-

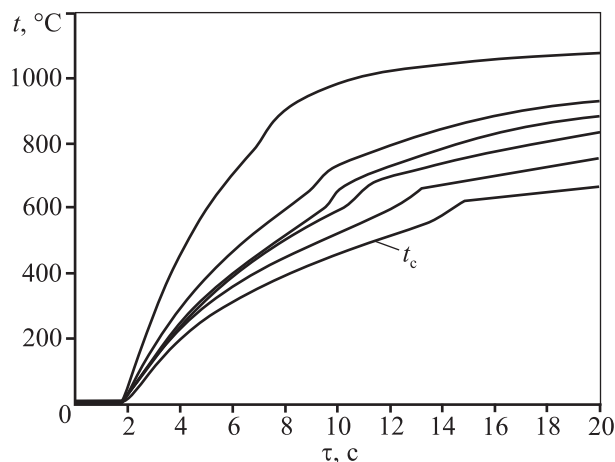


Рис. 4. Термограммы нагрева образцов, спрессованных из композитных порошков, полученных МА с осаждением меди

рование ламинатной структуры при МА смеси порошков Ti и Cu увеличивает поверхность контакта между металлами и понижает критическую температуру теплового взрыва (t_c) более чем на 300 °С. При восстановлении меди из ее соли при одновременной механоактивации t_c на 400 °С меньше, чем для обычной смеси, и приближается к температуре кристаллизации аморфных лент. Это вызвано как возникновением более тонкой ламинатной структуры, так и частичной аморфизацией смеси в процессе МА (рис. 3, рис. 1, а).

Кристаллизация образующихся при МА металлов и аморфных соединений дает дополнительное тепло к реакции $\text{Cu} + \text{Ti}$ [20]. Значение теплоты перехода из аморфного в кристаллическое состояние, полученное в работе [21] для аморфных лент

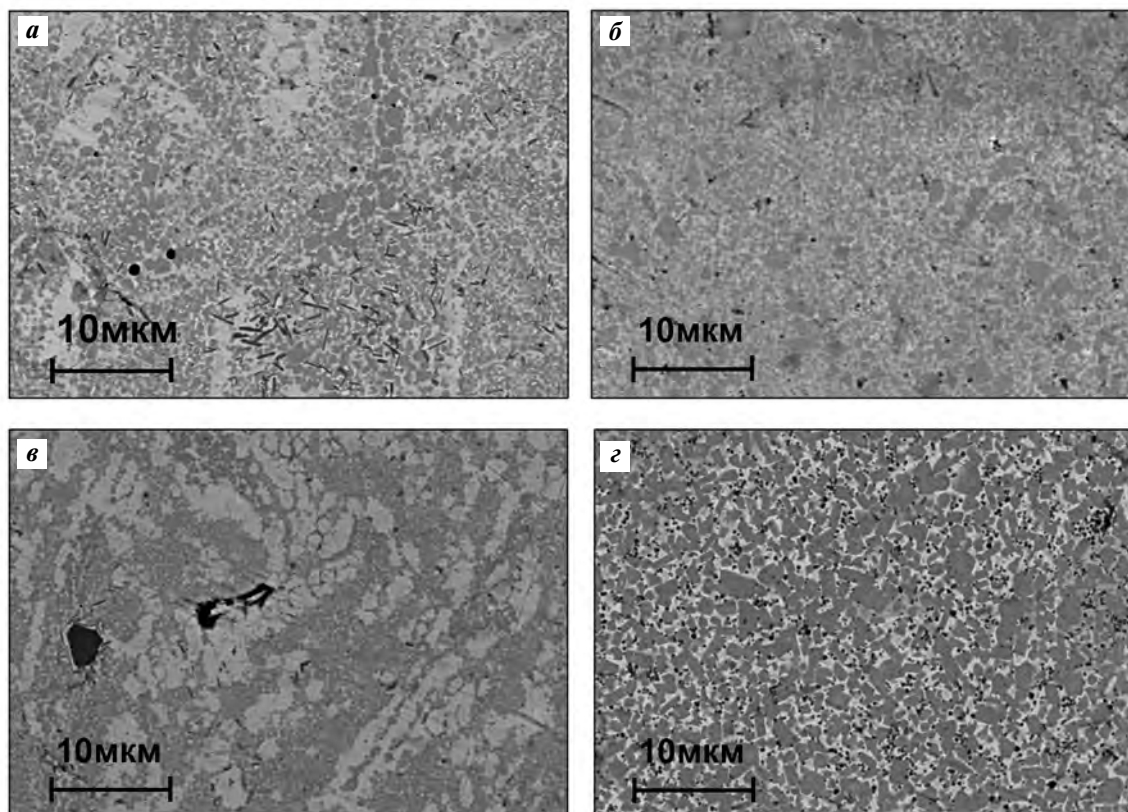


Рис. 5. Структура спеченных образцов при различных концентрациях меди
a, б – Cu/Ti = 0,85, $t = 900\text{ °C}$ (*a*) и 1000 °C (*б*); *в, г* – Cu/Ti = 1,36, $t = 900\text{ °C}$ (*в*) и 1000 °C (*г*)
 Светлые области – фазы с повышенным содержанием меди

CuTi, составляет 15,6 кДж/моль. Для аморфного сплава Cu–Ti, полученного МА порошковой смеси Cu + Ti в [22], было показано, что после МА (в течение 20 мин) доля аморфной фазы достигает 93 %. Тепловой эффект аморфно-кристаллического перехода в таком сплаве оценивается методом дифференциальной сканирующей калориметрии в 8,9 кДж/моль. Таким образом, теплота аморфно-кристаллического перехода составляет не более 11–21 % от теплоты реакции. Переход в кристаллическое состояние, происходящий при более низкой температуре, может вызвать начало экзотермической реакции Cu + Ti. Так, кристаллизация аморфной ленты $Ti_{50}Cu_{50}$ начинается при температуре 410 °C. В работе [23] показано, что кристаллизация аморфного сплава TiCu при его нагреве протекает в течение короткого промежутка времени, не превышающего 0,5 с. Высокая скорость кристаллизации аморфных лент вызывает резкий подъем температуры, но количество выделенного тепла при кристаллизации в несколько раз меньше, чем при реакционном нагреве.

При воспламенении и нагреве образцов в течение 1 мин происходит их спекание. На рис. 5 представлены структуры, образующиеся при различных соотношениях Cu/Ti и температурах. EDS-анализ показал, что при соотношении Cu/Ti = 0,85 формируются фазы, близкие по составу к TiCu, Ti_2Cu_3 и Ti_2Cu , а при Cu/Ti = 1,36 – близкие к Ti_2Cu и TiCu. При температуре нагрева, близкой к температуре плавления, сплав имеет дендритную структуру, а в случае ее превышения более чем на 100 °C распределение фаз в сплаве становится более однородным, а их размер уменьшается.

Заключение

Метод получения композитных порошков Cu–Ti, заключающийся в осаждении меди из ее солей на порошке титана с одновременной механической активацией, дает возможность более быстрого достижения тонкой ламинатной структуры и частичной аморфизации композитных

частиц, чем при МА смеси металлических порошков. За счет большой поверхности контакта металлов в частицах и частичной аморфизации повышается химическая активность порошков. При их спекании ускоряются процессы диффузии и интенсифицируется тепловыделение. Это позволяет за более короткое время получать спеченные изделия с гомогенным распределением фаз в сплаве.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–03–00438.

Для выполнения исследований было использовано оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Литература/References

1. Alshammari Y., Yang F., Bolzoni L. Low-cost powder metallurgy Ti—Cu alloys as a potential antibacterial material. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019. Vol. 95. P. 232—239. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.04.004>.
2. Zhou Kun, Liu Ying, Pang Shujie, Zhang Tao. Formation and properties of centimeter-size Zr—Ti—Cu—Al—Y bulk metallic glasses as potential biomaterials. *J Alloys Compd.* 2016. Vol. 656. P. 389—394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.254>.
3. Liu Ying, Pang Shujie, Li Haifei, Hu Qiao, Chen Bin, Zhang Tao. Formation and properties of Ti-based Ti—Zr—Cu—Fe—Sn—Si bulk glasses with different (Ti + Zr)/Cu ratios for biomedical application. *Intermetallics.* 2016. Vol. 72. P. 36—43. DOI: 10.1016/j.intermet.2016.01.007.
4. Satoshi Semboshi I., Satoshi Yamauchi, Hiroshi Numakura. Formation of titanium hydride in dilute CuTi alloy by aging in hydrogen atmosphere and its effects on electrical and mechanical properties. *Mater. Trans.* 2013. Vol. 54. No. 4. P. 520—527. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2012423>.
5. Калинин Б.А., Федотов В.Т., Севрюков О.Н., Мамедова Т.Т., Рыбкин Б.В., Иванов А.В., Тимошин С.Н. Разработка и применение быстрозакаленных припоев для прецизионной пайки разнородных материалов атомной техники. *Вопр. атом. науки и техники.* 2005. No. 5. С. 150—155.
Kalin B.A., Fedotov V.T., Sevryukov O.N., Mamedova T.T., Rybkin B.V., Ivanov A.V., Timoshin S.N. Development and application of quick-hardened solders for precision brazing of dissimilar materials in nuclear technology. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki.* 2005. No. 5. P. 150—155 (In Russ.).
6. Brunelli K., Dabalà M., Magrini M. Cu-based amorphous alloy electrodes for fuel cells. *J. Appl. Electrochem.* 2002. Vol. 32. No. 2. P. 145—148. DOI: 10.1023/A:1014733910695.
7. Maeland A.J. Rapidly quenched metals. Amsterdam: Elsevier, 1985. P. 1507.
8. Шморгуин В.Г., Слаутин О.В., Евстропов Д.А., Таубе А.О. Диффузионные процессы на межслойной границе сваренного взрывом трехслойного композита системы Cu—Ti. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2014. No. 4. С. 36—39.
Shmorgun V.G., Slautin O.V., Evstropov D.A., Taube A.O. Diffusion processes on interlayer boundary of explosive-welded-ply composite of system of Cu—Ti. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2014. No. 4. P. 36—39 (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-4-36-39>.
9. Tomolya K. Ti—Cu-based amorphous powders produced by ball-milling. *Mater. Sci. Forum.* 2017. Vol. 879. P. 1974—1979. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.1974>.
10. Delogu F., Cocco G. Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe—Ti and Cu—Ti amorphous alloys by mechanical alloying. *J. Alloys. Compd.* 2003. Vol. 352. No. 1. P. 92—98. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01109-X.
11. Molnar A., Domokos L., Katona T., Martinek T., Mulas G., Cocco G., Bertoti I., Szepvolgyi J. Activation of amorphous Cu—M (M — Ti, Zr, or Hf) alloy powders made by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng.* 1997. No. 226—228. P. 1074—1078.
12. Guwer A., Nowosielski R., Borowski A., Babilas R. Fabrication of copper-titanium powders prepared by mechanical alloying. *Ind. J. Eng. Mater. Sci.* 2014. Vol. 21. P. 261—271. <http://hdl.handle.net/123456789/28985>.
13. Grigor'eva T.F., Šepelák V., Letsko A.I., Talako T.L., Kuznetsova T.A., Tsybulya S.V., Piyushchenko A.F., Lyakhov N.Z. Mechanochemical synthesis of nanocomposites for interacting metals Cu—Zr, Cu—Ti. *Powder Metall. Progr.* 2011. Vol. 11. No. 3—4. P. 277—283.
14. Bateni M.R., Mirdamadi S., Ashrafizadeh F., Szpunar J.A., Drew R.A.L. Formation of Ti—Cu intermetallic coating on copper substrate. *Mater. Manuf. Proc.* 2001. Vol. 16. Iss. 2b. P. 219—228. doi.org/10.1081/AMP-100104302.
15. Меилах А.Г. Получение и свойства сталей из плакированных никелем железных порошков. *Сталь.* 2014. No. 2. P. 71—74.
Meilakh A.G. Production and properties of steels from nickel plated iron powders. *Stal'.* 2014. No. 2. P. 71—74 (In Russ.).
16. Концевой Ю.В., Долматов А.В., Пастухов Э.А., Григорьева Т.Ф. Механическое плакирование дисперсных систем Fe—Al и Fe—Cu при динамических нагрузках. *Известия вузов. Порошковая металлур-*

- гия и функциональные покрытия. 2015. No. 1. P. 8—11. doi.org/10.17073/1997-308X-2015-1-8-11.
- Kontsevoi Yu.V., Dolmatov A.V., Pastukhov E.A., Grigor'eva T.F. Mechanical plating the Fe—Al and Fe—Cu. Dispersed systems under dynamic loads. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2015. No. 1. P. 8—11 (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2015-1-8-11>.
17. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Shkodich N.F., Rogachev A.S. Thermal explosion in various Ni—Al systems: Effect of mechanical activation. *Int. J. SHS*. 2013. Vol. 22. No. 1. P. 60—64. DOI: 10.3103/S1061386213010123.
 18. Naoya Shirasawa, Yorinobu Takigawa, Tokuteru Uesugi, Kenji Higashi. Calculation of alloying effect on formation enthalpy of TiCu intermetallics from firstprinciples calculations for designing Ti—Cu-system metallic glasses. *Philos. Mag. Lett.* 2016. Vol. 96. Iss. 1 P. 1—8. <http://dx.doi.org/10.1080/09500839.2015.1134833>.
 19. Eremenko V.N., Buyanov Y.I., Prima S.B. Phase diagram of the system titanium-copper. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1966. Vol. 5. P. 494—502. <https://doi.org/10.1007/BF00775543>.
 20. Shanker Rao T.L., Lad K.N., Pratap A. Study of non-isothermal crystallization of amorphous Cu₅₀Ti₅₀ alloy. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. Vol. 78. Iss. 3. P. 769—774. doi.org/10.1007/s10973-005-0444-0.
 21. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Aronin A.S., Shchkin A.S., Kovalev D.Yu., Nepapushev A.A., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Self-sustained exothermal waves in amorphous and nanocrystalline films: A comparative study. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 749. P. 44—51. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.03.255.
 22. Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д., Непанушев А.А., Рувимов С.С., Мукасян А.С. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu—Ti под действием высокоэнергетической механической обработки. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017. No. 2. P. 14—21. DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21.
 23. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Nepapushev A.A., Rouvimov S.S., Mukasyan A.S. Formation of amorphous structures and their crystallization in the Cu—Ti system by high-energy ball milling. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 5. P. 543—549. DOI:10.3103/S1067821218050176.
 24. Ковалев Д.Ю., Вадченко С.Г., Рогачев А.С., Аронин А.С., Алымов М.И. Динамическая рентгенография перехода аморфного сплава TiCu в кристаллическое состояние. *Докл. ДАН*. 2017. Т. 473. No. 1. P. 28—31. DOI: 10.7868/S0869565217070088.
 25. Kovalev D.Y., Vadchenko S.G., Rogachev A.S., Alymov M.I., Aronin A.S. Time-resolved X-ray diffraction study of the transition of an amorphous TiCu alloy to the crystalline state. *Dokl. Phys.* 2017. Vol. 62. Iss. 3. P. 111—114. DOI: 10.1134/S1028335817030028.