

На правах рукописи

Мишунин Максим Вадимович

Получение и свойства титановых материалов с ультранизким содержанием радиоактивных примесей

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Белгород – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Захвалинский Василий Сергеевич

Официальные оппоненты: **Левин Даниил Михайлович**
доктор физико-математических наук, профессор
кафедры физики, федеральное государственное
автономное образовательное учреждение высшего
образования «Тульский государственный
университет»

Боев Антон Олегович
кандидат физико-математических наук, автономная
некоммерческая образовательная организация
высшего образования «Сколковский институт науки
и технологий», научный сотрудник центра
энергетических технологий

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Защита состоится «22» декабря 2022 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.435.01 на базе Юго-Западного государственного университета по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Юго-Западного государственного университета по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94 и на сайте Юго-Западного государственного университета: <https://swsu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.435.01,
к.ф.-м.н., доцент

Кочура Алексей Вячеславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема получения материалов со сверхнизкими концентрациями определенных лимитирующих примесей не решена теоретически и не работают традиционные подходы для ее решения. Более того, решение проблемы усложняется, когда концентрации примесей должны быть на порядок ниже уровней $10^{-6} \dots 10^{-7}$ мас.%, тогда как известные методы очистки и их теоретические основы не действуют при целевых показателях по примесям $10^{-10} \dots 10^{-11}$ мас.% и ниже. Именно такие целевые уровни определенных лимитирующих примесей, особенно радиоактивных альфа-распадных изотопов урана и тория, должны быть достигнуты в тугоплавких металлах, таких как титан, для осуществления качественного развития в таких смежных областях науки, как физика частиц, поиск редких процессов и явлений, суб-микроэлектроника.

В суб-микроэлектронике указанные материалы являются определяющими при реализации многоуровневых тонкопленочных систем металлизации интегральных схем. При переходе на сверхвысокие уровни интеграции (ниже 30 нм) концентрации примесей радиоактивных альфа-распадных изотопов урана и тория становятся функционально лимитирующими. В астрофизике частиц низких энергий и при поиске редких процессов и явлений большие подземные жидкостные детекторы нейтрино реального времени (Borexino, Kamland), а также низкофоновые криогенные детекторы на жидких благородных газах (LZ, DarkSide, Xenon) являются признанными безальтернативными инструментами для получения ответов на такие фундаментальные вопросы, как барионная асимметрия материи, природа «темной материи», стабильность протона, свойства нейтрино и нейтринных осцилляций. В настоящее время ведется проектирование мегадетекторов нового поколения с основной целью – увеличение чувствительного объема детектора до масштаба мегатонны для жидко-сцинтилляционных детекторов и до десятков тонн для криогенных детекторов. При этом достигнутая на сегодня исключительная радиохимическая чистота используемых материалов и компонентов должна быть значительно улучшена. В связи с этим, исследование возможных способов получения ультра-низкофоновых материалов в большом объеме (десятки тонн) и сохранение их чистоты в процессе изготовления конечных изделий. Исследование методов оперативного контроля радиохимических примесей при сверхнизких концентрациях является критической междисциплинарной научной задачей, от решения которой зависит успех запланированных научных программ в физике частиц и редких процессов. В качестве кандидатов на перспективные низкофоновые материалы рассматриваются высокочистые титан, алюминий, нержавеющая сталь и электролитическая медь. Устройство «низкофоновый детектор», кроме чувствительного элемента, включает большое число прочих элементов, к которым предъявляются такие же высокие требования по фоновой чистоте, поэтому кандидатами второй очереди могут оказаться тугоплавкие редкие металлы (вольфрам, тантал, молибден, ниобий и др.). В заявленной работе теоретически и экспериментально исследованы и обоснованы возможности получения титана воспроизводимой особой чистоты по определенным примесям за счет изготовления исходных сверхчистых материалов.

Разработаны и исследованы методы связывания и удаления определенных критических примесей с применением магнетермического восстановления, химико-кристаллизационной очистки соединений и металлов, вакуумного электронно-лучевого капельного плавления, электронно-лучевого плавления с "плавающей зоной" и специальных методов деформационной обработки. Работа ориентирована на использование исключительно российских исходных рудных концентратов, накопленного российской промышленностью передового технологического опыта вскрытия рудных концентратов методом хлорирования с последующей многоступенчатой очисткой хлоридов и магнетермическим восстановлением. Ядром настоящей работы является изучение циклов получения титана, поскольку проведенные поисковые исследования и теоретический анализ магнетермического восстановления показали, что этот процесс может быть исходной точкой для получения радиоактивно-чистого титана.

Цель исследования: исследование полученных титановых материалов с ультранизким содержанием радиоактивных примесей.

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

1. Исследование процессов, протекающих при измельчении и очистке титановой губки от лимитирующих примесей.
2. Элементный анализ, механические испытания и структурные исследования подготовленного губчатого титана, подвергнутого электронно-лучевому плавлению в вакууме.
3. Определение влияния режимов деформационно-термической обработки на физические и механические свойства ультранизкофонового титана.
4. Разработка и исследование математической модели распределения напряжений на границе двойниковой прослойки.
5. Исследование зависимости образования клиновидных двойников в ультранизкофоновом титане посредством внешнего механического воздействия.
6. Определение зависимости выхода энергии акустической эмиссии от угла между вектором приложенного напряжения и нормалью к базовой плоскости титана.
7. Исследование влияния способа создания сварных соединений на степень загрязнения металла радиоактивными примесями.

8. Научная новизна работы:

1. Установлен комплекс и последовательности технологических операций получения ультранизкофонового титана с содержанием радиоактивных примесей $U < 0,10$ ppb и $Th < 0,25$ ppb.
2. Установлено влияние угла разориентировки между вектором приложенного внешнего напряжения и нормалью базовой плоскости (0001) титана на процесс развития механических двойников и их характеристик.
3. Обнаружено формирование дислокационной структуры в зоне аккомодации клиновидного двойника, закономерно сформированной в процессе ее роста.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты диссертационной работы расширяют фундаментальную базу знаний по

низкофонового титана, а также могут быть применены при разработке и изготовлении различных изделий, в том числе корпусов детекторов, вакуумной арматуры, прочих устройств, требующих сверхнизкий радиационный фон.

Полученные результаты позволяют получить конструкционный ультранизкофоновый титан не только в лабораторных условиях, но и в производственных условиях промышленного изготовления изделий на его основе.

Методы исследований. Для реализации поставленных задач были использованы следующие методы исследования: анализ дисперсии рентгеновских лучей, рентгеноструктурный анализ, анализ масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, анализ результатов просвечивающей электронной микроскопии, анализ картин дифракции обратно рассеянных электронов, анализ кривых растяжения при проведении механических испытаний.

Положения, выносимые на защиту:

1. Комплекс и последовательности технологических операций получения ультранизкофонового титана с содержанием радиоактивных примесей $U < 0,10$ ppb и $Th < 0,25$ ppb.
2. Закономерность зарождения двойников в ультранизкофоновом титане, определенная методом акустической эмиссии, обусловленная зависимостью угла разориентировки между вектором приложенного внешнего напряжения и нормалью к базовой плоскости титана (0001).
3. Механизм формирования дислокационной структуры в зоне аккомодации клиновидных двойников в зернах поликристаллического ультранизкофонового титана.

Апробация результатов работы. Основные результаты исследования были доложены на следующих международных и российских конференциях: V международной конференции Труды XXV «Радиационная физика твёрдого тела» – Севастополь, 2015. С. 576–578, XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа Москва 8-11 ноября 2016, 52-ая Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния 12-17 марта 2018, Санкт-Петербург.

Публикации. Основные результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 9 печатных работах, в том числе 5 статьи в журналах из перечня ВАК, 4 статьи в сборниках трудов конференций.

Достоверность результатов работы основана на использовании взаимодополняющих экспериментальных методов исследования, воспроизводимости результатов и корреляции результатов, полученных с применением различных методов, хорошем количественном и качественном описании обнаруженных экспериментальных закономерностей в рамках используемых физических моделей и механизмов, сопоставлении полученных результатов с теоретическими и экспериментальными данными других авторов опубликованными в научной литературе.

Личный вклад автора: Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы,

проведении экспериментальных исследований, обсуждении, анализе и интерпретации полученных данных, формулировке научных выводов, а также принимал участие в подготовке статей к публикации.

Структура и объем диссертации. Структура работы представляет собой введение, четыре главы, заключение и список литературы; объем работы составляет 121 страница, включает 53 рисунка и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту и др.

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрены основы получения, механической и деформационно-термической обработки титана. Приведены основные характеристики титановых сплавов. Рассмотрены физические и химические свойства.

Вторая глава содержит подробное описание процесса получения чистых титановых слитков из отобранной губки. В главе описана методика определения концентрации урана и тория в препаратах на основе титана методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

В третьей главе дано подробное описание разработки режимов деформационно-термической обработки ультранизкофонового титана. В диссертационной работе были поставлены задачи определения закономерностей и механизмов загрязнения титана радиоактивными примесями в сверхнизких концентрациях при различных режимах механической и термической обработки и определение влияния режимов деформационно-термической обработки на физические и механические свойства ультранизкофонового титана. Это обуславливало необходимость получения равномерной мелкозернистой (~5 мкм) структуры. Задача осложняется тем, что исходный слиток имеет крупнозернистую структуру и экстремально низкое содержание примесей.

Поскольку ультранизкофоновый титан, в отличие от сплавов VT1-0 и VT1-00, при охлаждении после спекания претерпевает полиморфное превращение по диффузионному пути (VT1-0 и VT1-00 по мартенситному) не возникает препятствий для роста деформационных двойников. Двойникование и скольжение в титане являются двумя конкурирующими процессами пластической деформации, интенсивностью которых можно управлять изменением температуры. С одной стороны, процесс двойникования является основным механизмом измельчения структуры до 1 мкм, а с другой - двойники большого размера являются концентраторами внутренних напряжений и, как следствие, приводят к растрескиванию.

Для выполнения поставленных задач были разработаны режимы, позволяющие предотвратить появление трещин за счет своевременного снятия

напряжений, возникающих при образовании механических двойников и одновременно достигнуть равномерного и максимального измельчения структуры.

Режим № 1. Исходный слиток ультранизкофонового титана после затвердевания.

Режим № 2. Прокатка 25%, вакуумный отжиг 700°C, прокатка 25%.

Режим № 3. Теплая прокатка (300°C) со сменой направлений исходного слитка с суммарной степенью деформации 80% по 6-8% за проход.

Режим № 4. Переменная теплая (300°C) – холодная (20°C) прокатка со сменой направлений исходного слитка с суммарной степенью деформации 80% по 6-8% за проход.

Режим № 5. Теплая прокатка (300°C) со сменой направлений исходного слитка с суммарной степенью деформации 80% по 6-8% за проход, с последующим отжигом 450°C в течение 15 минут.

Режим № 6. Переменная теплая (300°C) – холодная (20°C) прокатка со сменой направлений исходного слитка с суммарной степенью деформации 80% по 6-8% за проход, с последующим отжигом 450°C в течении 15 минут.

Для проведения механических испытаний и исследования микроструктуры, путем оптической и электронной микроскопии, из листового проката титана были вырезаны и подготовлены образцы. Механические испытания на растяжение производились на универсальной напольной электромеханической испытательной машине «Instron 5882».

На рисунке 1 представлены результаты механических испытаний на растяжение образцов титана, изготовленных по разработанным режимам, и образца, вырезанного из исходного слитка.

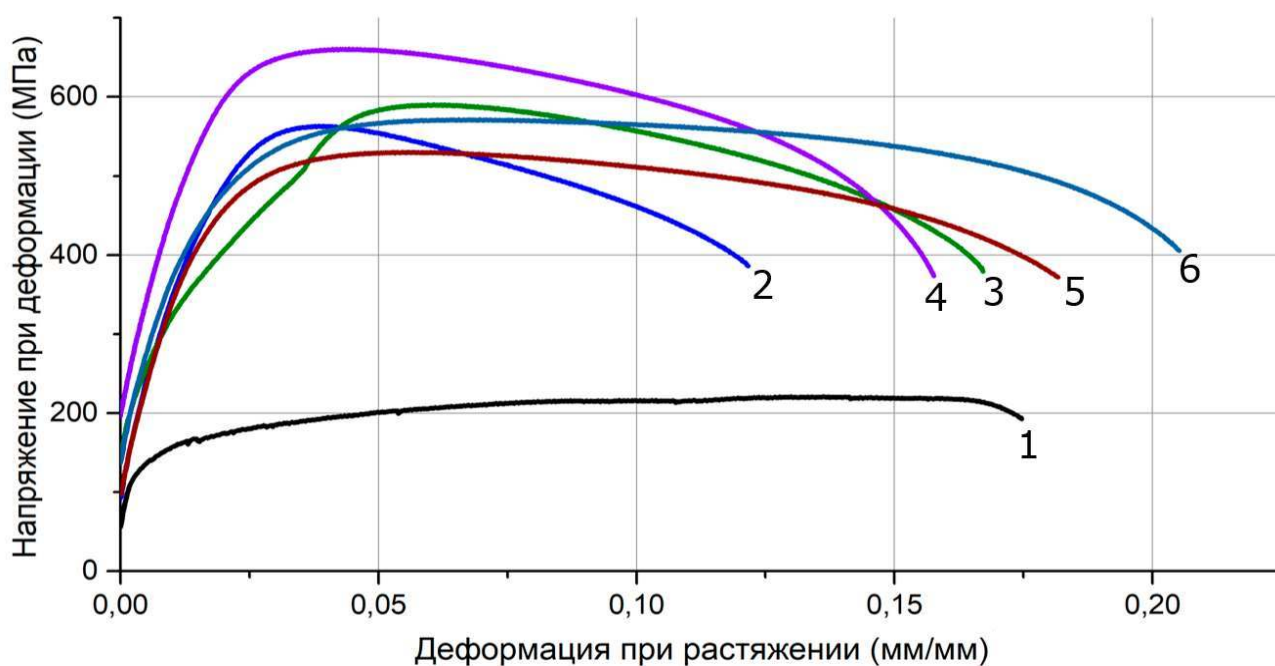


Рисунок 1 - Результаты испытания на одноосное растяжение образцов, прошедших различное механико-термическое воздействие; 1) Режим №1; 2) Режим №2; 3) Режим №3; 4) Режим №4; 5) Режим №5; 6) Режим №6

Видно, что при всех режимах обработки (рисунок 1, кривые 2, 3, 4, 5, 6) предел прочности повышается более чем в два раза по сравнению с исходным (рисунок 1, кривая 1) за счет значительного уменьшения размера зерна. При этом деформация до разрушения у образцов без отжига (рисунок 1, кривые 2, 3, 4,) значительно меньше, чем у образцов после отжига (рисунок 1, кривые 5, 6). Причиной этого является снятие внутренних напряжений, возникших в результате деформационного воздействия при прокатке. Незначительное падение прочностных характеристик после отжига (рисунок 1, кривая 5, 6) свидетельствует о том, что температурное воздействие 450°C не приводит к началу процесса рекристаллизации, как следствие росту зерен (рисунок 2 а, б, в). В образцах, подвергнутых отжигу при 700°C , прошел процесс рекристаллизации, последующая прокатка не привела к существенному уменьшению размера зерна $\sim 23,5$ мкм (рисунок 2 б). На рисунке 3 а) и б) показаны результаты автоматического анализа картин дифракции, формируемых обратно рассеянными электронами (EBSD) исходного слитка и слитка, обработанного по режиму №6. Деформация способствовала образованию больших механических двойников и формированию металлографической текстуры, характеризующейся вытягиванием зерен вдоль направления прокатки. Этот факт неблагоприятно влияет на эксплуатационные и механические свойства, поскольку большие двойниковые клинья формируют локальные напряжения, а образованная текстура приводит к анизотропии свойств. В результате теплой прокатки (рисунок 1, кривая 3) формируется структура с размером фрагментов ~ 9 мкм (рисунок 2 а).

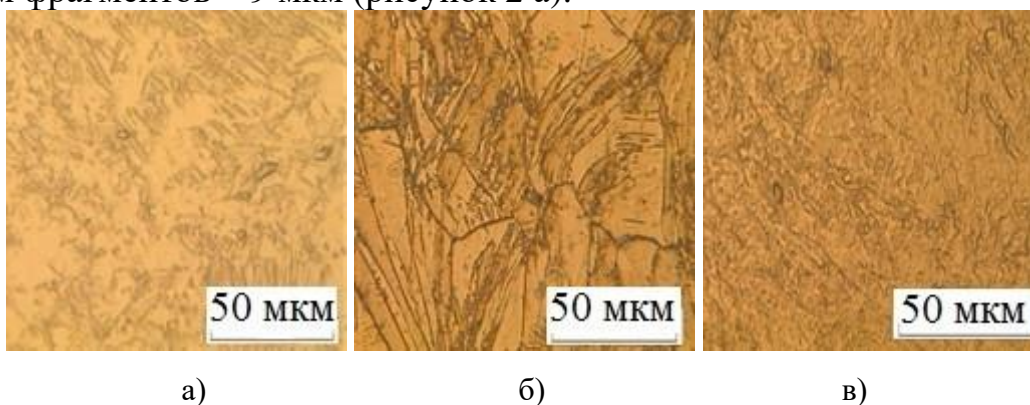


Рисунок 2 - Микроструктура образцов титана: а) режим №3, б) режим №2, в) режим №6

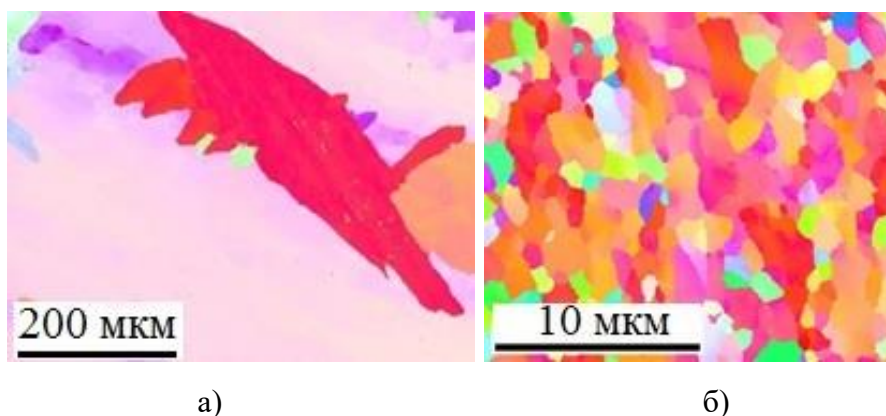


Рисунок 3 - Результаты EBSD анализа а) исходный слиток, б) режим № 6

При этом размеры двойников также уменьшаются. Теплая прокатка способствует осуществлению пластической деформации за счет механизма скольжения, что уменьшает фрагментацию, но при этом распределение внутренних напряжений становится более равномерным, что подтверждается результатами измерения микротвердости (таблица 1). Переменная теплая и холодная прокатка и последующий отжиг при 450°C (рисунок 1, кривая б) позволил получить более однородную структуру с размером фрагментов 3 мкм (рисунок 2 в). Теплая прокатка способствовала деформации скольжением, что позволяло релаксировать напряжения, вызванные образующимися при холодной прокатке двойниками. Это подтверждается равномерностью распределения микротвердости (таблица 1). Холодная деформация, за счет активизации процесса двойникования, способствовала интенсивной фрагментации структуры. В таблице 2 показаны результаты ICP-MS анализа исходного слитка и образцов, обработанных по разработанным режимам.

Таблица 1 - Сравнительная таблица механических свойств различных металлов и сплавов, применяемых в криогенной технике

Материал	HV	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	σ_b , Н/мм ²
Существующие материалы			
BT1-00	110-140	250-380	300-450
12x18н10	180-250	250-450	450-800
BT1-0	120-160	300-420	400-450
BT16	170-400	600-1000	1000-1500
Ультранизкофононовый титан			
Режим №1	140	150	220
Режим №2	160	410	565
Режим №3	165	420	590
Режим №4	165	450	665
Режим №5	150	385	525
Режим №6	150	415	575

Таблица 2 - Результаты ICP-MS анализа

Материал	U, ppb	Th, ppb
Исходный слиток	0.0223	0.043
Партия №2	0.8367	0.672
Партия №4	0.1621	0.144
Партия №6	0.0303	0.051

Поскольку эксплуатационная надежность металлов при криогенных температурах обусловлена не столько величиной прочностных параметров, сколько, равномерностью их распределения, наиболее оптимальным материалом для создания кожухов криостатов является титан, обработанный по режиму 6. В результате такой термомеханической обработки титан имеет равномерно распределенные по всему объему образца механические свойства, которые более чем в два раза превышают свойства коммерческого титанового сплава ВТ1-00 в состоянии поставки. Сравнение механических характеристик образцов низкофонового высокочистого титана с характеристиками коммерческих материалов на основе титана показывает, что разработанный материал по своим механическим свойствам может быть применен при создании специальной криогенной техники.

В четвертой главе представлены результаты исследования образования и поведения клиновидных двойников в титане при механическом воздействии. Построена математическая модель напряженного состояния механического двойника и системы из двух механических двойников.

В результате технологической обработки сформировалась структура со средним размером кристаллов 8 мкм. Деформационное индентирование производилось на динамическом ультрамикротвердомере Shimadzu DUN 211S, позволяющем достоверно имитировать реальные условия зарождения двойников под действием внешней нагрузки. При достижении контакта кристалла с кончиком пирамидки действуют максимальные напряжения на поверхность кристалла, равные модулю сдвига G . В процессе проникновения пирамидки вглубь образца за контуром отпечатка образуется сильно неоднородно убывающие обратно пропорциональные квадрату расстояния упругие напряжения, способствующие развитию АЭ (акустической эмиссии).

Для регистрации АЭ образец соединялся с пьезоэлектрическим датчиком с последующей установкой его на предметном столике ультрамикротвердомера. Примененная схема эксперимента позволяет одновременно регистрировать глубину проникновения алмазной пирамидки (H), максимальную энергию (E_{\max}) сигналов АЭ, время погружения (T) при одном и том же значении приложенной нагрузки на индентор при комнатной температуре.

Выбор кристаллов для индентирования осуществлялся с помощью методики EBSD. С помощью такой методики формировалась карта положения зерен в образце и определялись углы Эйлера между положением оси «С» базовой плоскости выбранного кристалла и вектором приложенного напряжения (рисунок 4). Из рисунка 4 видно, что выделенные кристаллы ориентированы по отношению к горизонтальной плоскости под разными углами.

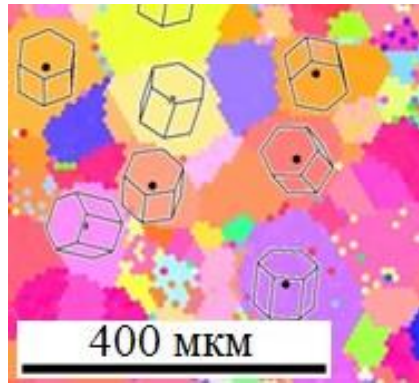


Рисунок 4 - Результаты EBSD анализа исследуемого образца

Для более наглядного представления положения вектора нагрузки по отношению к оси C и угла между ними был проведен перерасчет углов Эйлера в декартовую систему координат в индексах Миллера-Браве кристаллических плоскостей. Поворотные элементы симметрии в кристалле характеризовались матрицей ортогонального преобразования A , подчиняющейся, как известно, условию:

$$\sum_{i=1}^3 a_{ik} a_{il} = \delta_{kl} \quad k, l = 1, 2, 3$$

где a_{ik} – элементы матрицы A и $\delta_{kl} = \begin{cases} 1 & \text{при } k = l \\ 0 & \text{при } k \neq l \end{cases}$ символ Кронекера. Если поворот задан углами Эйлера $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ в системе Бунге, то индексы Миллера (hkl) кристаллографической плоскости определяются соотношениями:

$$h = n \sin \Phi \cdot \sin \varphi_2, k = n \sin \Phi \cdot \cos \varphi_2, l = n \cos \Phi, \quad \text{где } n - \text{целое число.}$$

Для гексагональной сингонии угол между нормальными к плоскости зерна и кристаллического образца можно рассчитать по формуле:

$$\alpha = \arccos \left(\frac{h}{a \cdot \sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \right),$$

где a, c – параметры гексагональной решетки.

Состояния остаточных механических двойников по кромке отпечатка алмазной пирамидки отличаются характерными особенностями их расположения, а именно: двойники, как правило, сохраняются группами вдоль края ребра и в местах пересечения граней призмы с различными длинами (l), толщиной (h) и непредсказуемым количеством. Кроме того, существуют области предпочтительного их расположения вне отпечатка (рисунок 5).

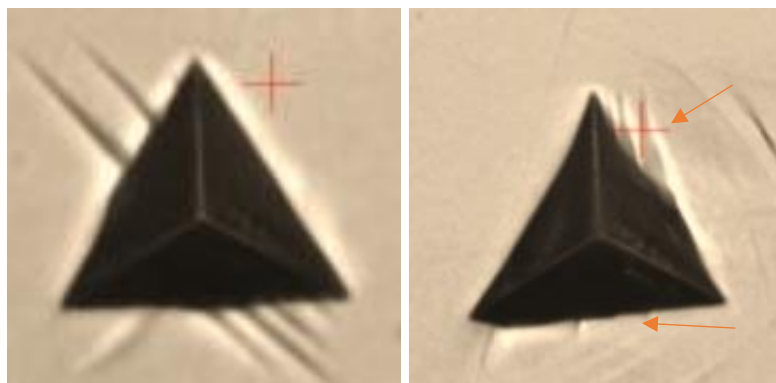


Рисунок 5 - а) остаточные двойники в титане при однократном индентировании
б) образование двойников (отмечены стрелками) в результате действия гетерогенных концентраторов

Наличие двойниковых прослоек вне отпечатка свидетельствует об участии в зарождении процесса двойникования гетерогенных концентраторов. Такие двойники располагаются, как правило, поодиночке и развиваются в различных кристаллографических направлениях (рисунок 5, б).

Возникновение сигналов АЭ фиксировалось только после проникновения алмазной пирамидки вглубь образца (рисунок 6). Дальнейшее погружение алмазной пирамидки характеризовалось неравномерной скоростью проникновения вглубь образца и выделением АЭ E_{max} в пределах от 10^2 до 10^9 мкВ·мкс (рисунок 6). Энергия сигналов АЭ, выделяемая при нагружении на пирамидку под разными углами по отношению к оси С, характеризуется неравномерным распределением на всех этапах погружения.

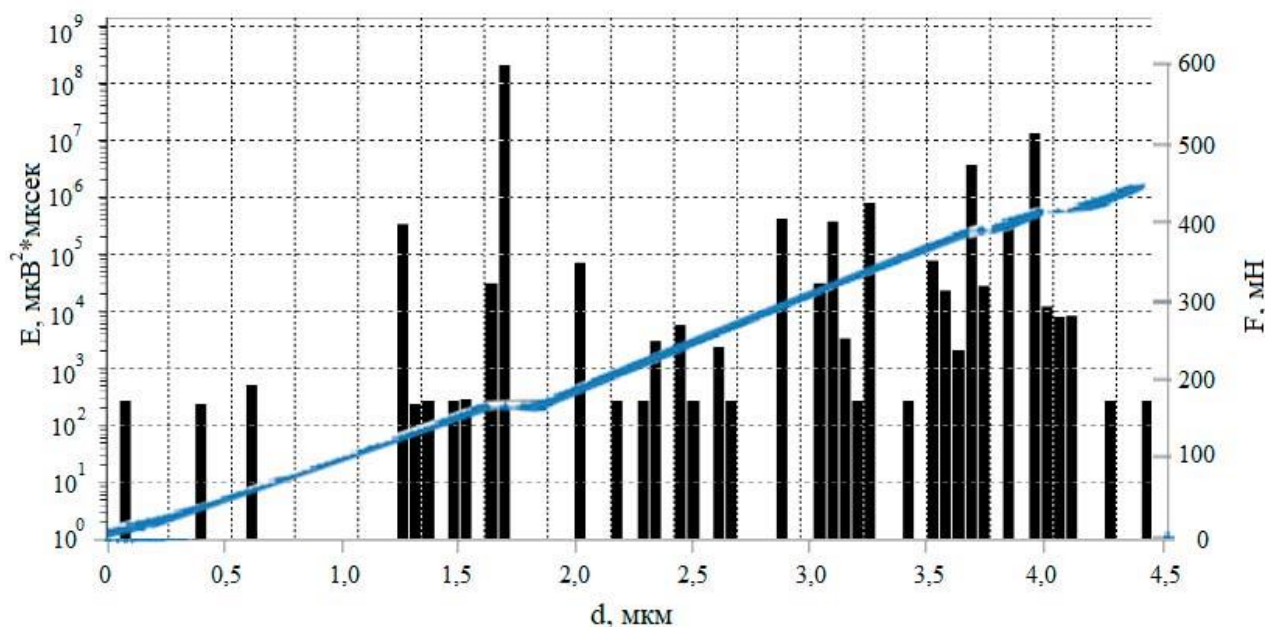


Рисунок 6 - Гистограмма распределения АЭ при пластической деформации путем погружения пирамидки в исследуемое зерно, соотнесенная по времени

С увеличением выхода АЭ на графике перемещения алмазной пирамидки вглубь образца отмечается наличие площадки, которая растет по мере увеличения энергии АЭ и достигает максимального значения при E_{max}^g (рисунок 6).

Образование двойникового зародыша происходит при условии, когда внешние напряжения, приложенные к материалу, превышают внутренние напряжения торможения двойниковой дислокации, действующие на источник дислокаций. На практике величина нагрузки, при которой происходит возникновение упругих механических двойников, различна для каждого отдельного зерна и обусловлена наличием дефектов структуры в кристаллах. Объемная плотность гетерогенных структур и пластические свойства конкретного материала определяют количество таких концентраторов напряжений.

Все физические процессы, протекающие в металле, под действие внешней механической нагрузки, такие как двойникование, движение дислокаций, разрушение материала вызывают сигналы АЭ.

Линейные дефекты, к которым относятся дислокации, отличаются большой скоростью движения через кристаллическую решетку в сравнении с другими дефектами, а двойникование сопровождается локальным формоизменением со скоростью близкой к звуковой для данного металла. Экспериментально установлена однозначная связь между появлением акустического сигнала и процессом двойникования. Пластическая деформация в твердых телах реализуется двумя основными механизмами – двойникованием и скольжением. Так как внутреннее напряжение необходимое для запуска процесса скольжения меньше, чем напряжение необходимое на образование двойников, скольжение является наиболее распространенным механизмом пластической деформации в металле.

Имеющиеся данные, полученные при исследовании металлов с ГПУ-структурой (цинк, кадмий, магний, титан, цирконий), позволяют утверждать, что процесс двойниковая всегда идет после процесса скольжения, так как для начала двойникования необходимо наличие большого количества концентраторов напряжения.

В диапазоне применяемых в эксперименте нагрузок регистратор АЭ фиксирует равномерный по величине начальный акустический фон в пределах 10^2 мкВ·мкс. Однако скорость погружения алмазной пирамидки неравномерная при стабильном увеличении внешней нагрузки (рисунок 6). Дальнейшее погружение пирамидки в зерно оказывает влияние на зарождение и увеличение новых центров торможения, какими являются дислокации и дислокационные комплексы, созданные внешней нагрузкой, обеспечивающие релаксацию напряжений. При этом сигналы АЭ по мере погружения неравномерно увеличиваются до $10^4 \dots 10^6$ мкВ·мкс, что соответствует как увеличению плотности образованных дислокационных комплексов, так и возникновению более мощных структурных преобразований, к которым, прежде всего, относится скольжение. Двойники появляются только после того, как скольжение распространится на значительную часть кристалла. Сигнал АЭ при этом принимает максимальное значение при данных условиях эксперимента и на графике кинетики погружения образуется ступенька, размеры которой зависят, очевидно, от условий двойникования.

Однако, как следует из результатов исследования клиновидных двойников, при их росте, размеры двойников растут непропорционально нагрузке, приложенной к материалу (рисунок 5, 6). Наблюдаемый на опыте разброс глубины

погружений пирамидки, при котором зарождается упругий двойник, связан, по-видимому, с тем, что распределение концентраторов напряжений и их величина зависит от многих факторов, которые изменяются от зерна к зерну. С проникновением вглубь образца алмазной пирамидки происходит возникновение новых стопоров, влияющих на периодичность и мощность образованных двойников. Однако несрелаксированные упругие напряжения дислокационного ансамбля по-прежнему обеспечивают прерывистое образование стопоров, а, следовательно, и способствуют неравномерному увеличению двойников. Образование, рост, уменьшения и возможное исчезновение остаточных клиновидных прослоек в металлах обеспечивается упругими свойствами кристаллов. Сумма упругих и неупругих сил равная нулю, действующая на скопление дислокаций, при внешней нагрузке обеспечивает равновесное состояние механического двойника

$$F_{\text{упр}} + F_{\text{неупр}} = 0,$$

где $F_{\text{упр}}$ – силы, созданные внешними неупругими полями дислокаций ансамбля; $F_{\text{неупр}}$ – силы торможения, образованные структурой кристалла.

При взаимодействии двойника с дефектами происходит торможение его роста и влияние на неупругую составляющую сил, действующее на скопление дислокаций. Рост внешней нагрузки и торможения внутри кристалла приводят к увеличению $F_{\text{упр}}$ и влияют на направление движения двойникующих дислокаций в плоскости двойникования.

В процессе деформации невозможно определить интенсивность и знак полей упругих напряжений, появляющихся вследствие наличия различных дефектов в структуре кристалла. Равновесие клиновидной двойниковой прослойки под нагрузкой тогда можно описать уравнением:

$$F_{\text{упр}} + F_{\text{неупр}} + F_{\text{лок}} = 0,$$

где $F_{\text{лок}}$ – силы, действующие со стороны суммарного поля других напряжений на двойникующие дислокации ансамбля. Величина и направление этих сил способствуют неравномерному росту механических клиновидных двойников в материале под действием внешней нагрузки.

Приведенная на рисунке 7 зависимость воздействия внешней нагрузки на образование механических двойников позволила установить $F_{\text{лок}}$, выраженную через величину энергии сигналов АЭ, от угла между нормалью базовой плоскости (0001) и вектором приложенного нагружения на индентор.

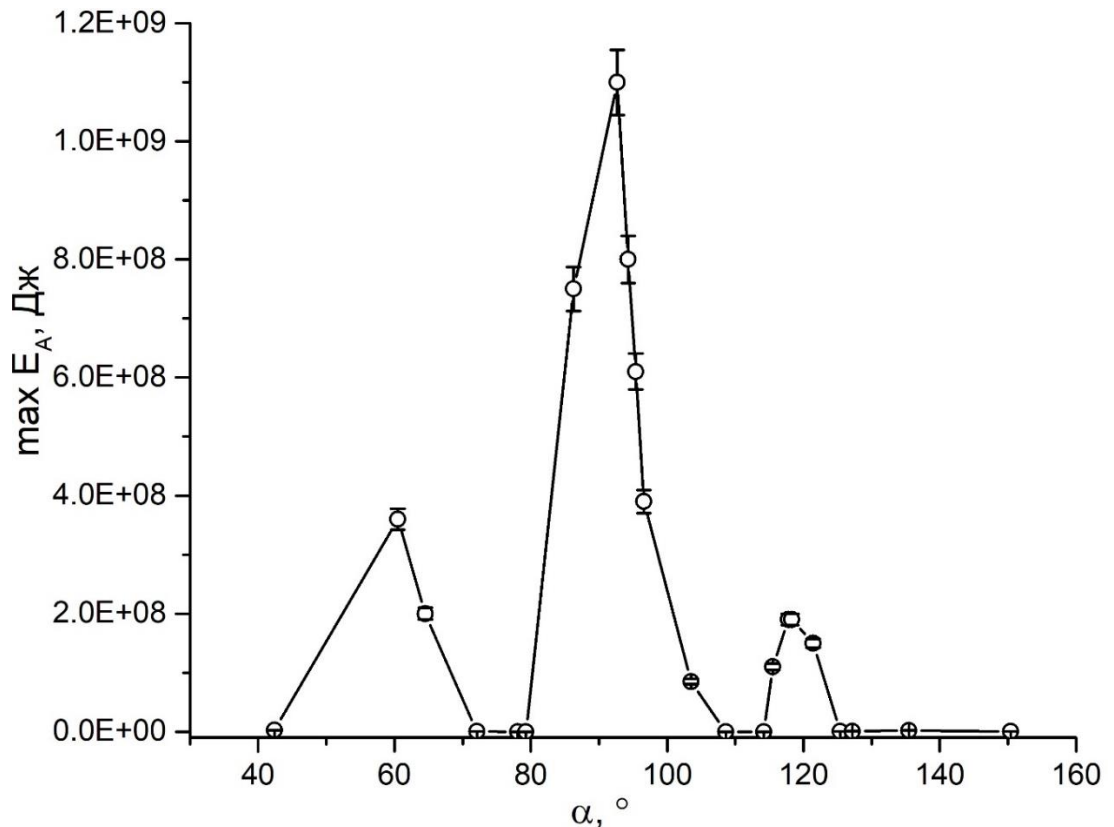


Рисунок 7 – Зависимость энергии сигналов АЭ от угла α между вектором приложенного внешнего напряжения и нормалью к базовой плоскости титана

Прямым следствием процесса механического двойникования является образование в структуре деформируемого металла большеугловых границ. Однако в проведенном эксперименте на образцах титана обнаружено, что за счет больших внутренних напряжений в зонах аккомодации двойниковых прослоек и перемещения дефектов при релаксации этих напряжений происходит закономерное формирование малоугловых границ, что, в свою очередь, может оказывать влияние на механические и эксплуатационные свойства изделий, изготавливаемых из двойникующихся материалов.

В эксперименте было проведено индентирование более 1000 зерен. Исследование рельефа протравленных образцов (рисунок 8) показало, что область аккомодации двойниковой прослойки имеет неоднородное строение. Поскольку данная картина, полученная после травления, характеризует уровень суммарных упругих напряжений в данной области, то можно предполагать об образовании зон с минимальной и максимальной плотностью дефектов.

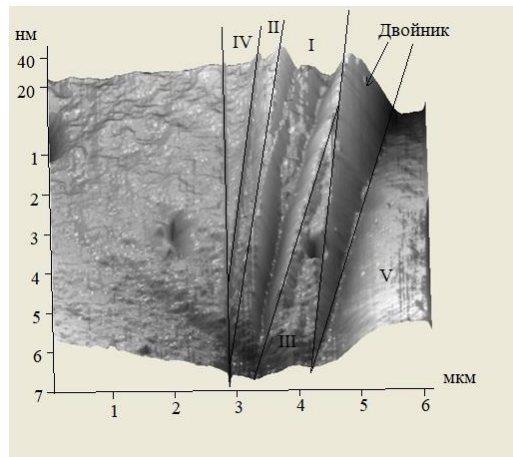


Рисунок 8 - Изображение, полученное с помощью сканирующего зондового микроскопа, поверхности протравленного титана в зоне образовавшегося двойника

Обнаружено, что вдоль границы двойниковой прослойки сформировалась клиновидная область III (рисунок 8) с минимальными напряжениями. При этом ширина этой зоны увеличивается до 1 мкм в вершине двойника и полностью исчезает в устье. За зоной III сформировалась область максимальных напряжений I (рисунок 8). Ширина этой зоны в устье ~1 мкм и уменьшается до 0 в вершине двойника. Зона II имеет равномерную толщину и повышенные внутренние напряжения. На границе этой области, как и на границе области IV, стенки дислокаций равномерно распределены по всей длине.

Оптикомикроскопические наблюдения исследуемых зерен подтвердили, что данная структура области аккомодации характерна для всех двойников, полученных в эксперименте. Появление выраженных максимумов напряжений вблизи границы двойника позволяет предполагать формирование малоугловых границ за счет образования дислокационных стенок.

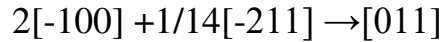
Образование малоугловых границ в зоне аккомодации и неравномерное распределение напряжений оказывает существенное влияние на механические характеристики металла. А поскольку исследования, проведенные на монокристаллах цинка, показали, что структура в зоне аккомодации гораздо более устойчивая к температурному воздействию чем двойниковая граница, то полученный эффект можно использовать в практических целях.

Для полноценного анализа проходящих при деформации процессов следует рассматривать механизмы скольжения и двойникования не только как конкурирующие, но и как явления взаимосопровождаемые и равноответственные за формирование структуры в зоне двойниковой прослойки. Так, в работе экспериментально показано, что локализованные в области двойника напряжения релаксируют с помощью дислокационного скольжения в зонах аккомодации. Можно предположить, что в данных зонах происходит закономерная перестройка структуры с образованием дислокационных скоплений и областей кристалла с минимальной и максимальной плотностью дефектов.

Образование блочной структуры в зонах аккомодации были обнаружены ранее на монокристаллах цинка. С помощью рентгенографического метода авторами исследовались особенности кристаллографической ориентации в области аккомодации и материнском кристалле. Этот факт не удалось подтвердить с

помощью методики EBSD анализа по причине больших внутренних напряжений и сильного искажения кристаллической решетки в данной области. Однако в проведенном эксперименте на поликристаллических образцах титана с относительно высокой плотностью дефектов удалось обнаружить закономерное распределение внутренних напряжений и формирование дефектной структуры в зоне аккомодации не характерной для монокристаллов.

Известно, что в цинке за счет дислокационной реакции происходит формирование блока вблизи границы двойниковой прослойки отличного по структуре от остальной области аккомодации.



Такая реакция энергетически не выгодна, и поэтому полные дислокации в области аккомодации отталкиваются от двойниковой границы, в результате чего область вблизи границы освобождается от дислокаций. Такое предположение хорошо объясняет наличие обнаруженной в эксперименте зоны III (рисунок 8). Большие напряжения в зоне I также можно объяснить стоком дислокаций от границы двойниковой прослойки и из области III в процессе релаксации напряжений, возникших в результате роста двойниковой прослойки.

Учет влияния взаимодействия дислокаций дает возможность объяснить возникновение малоугловой границы и соответственно максимума напряжений в зоне I (рисунок 8), однако в рамках этой теории не удастся объяснить наличие минимума напряжений в зоне II и стенки дислокаций на границах зоны IV. Для понимания процессов, происходящих в зонах аккомодации, необходимо рассматривать не только влияние движения дефектов, но и поле напряжений, возникающее в результате образования двойниковой прослойки. Существенное влияние остаточных напряжений подтверждает несоответствие угла двойника на поверхности кристалла расчетным характеристикам и уменьшение угла разориентировки между двойниковой прослойкой и материнским кристаллом относительно величины посчитанной из соображений симметрии.

Для детального анализа поля остаточных внутренних напряжений было проведено математическое моделирование напряженного состояния зоны в окрестностях описываемого двойника в рамках макроскопической дислокационной модели. Поля напряжений вблизи двойника клиновидной формы определяются по формуле

$$\sigma_{ij}(x, y) = \int_0^L \sqrt{1 + (f_1'(x_0))^2} \rho_1(x_0) \sigma_{ij}^{(1,0)}(x, y, x_0) dx_0 + \int_0^L \sqrt{1 + (f_2'(x_0))^2} \rho_2(x_0) \sigma_{ij}^{(2,0)}(x, y, x_0) dx_0,$$

где L – длина двойника; $f_1(x_0)$, $f_2(x_0)$ – функции, описывающие форму границ двойника; $\rho_1(x_0)$, $\rho_2(x_0)$ – плотности двойникующих дислокаций на границах двойника; $\sigma_{ij}^{(1,0)}$, $\sigma_{ij}^{(2,0)}$ – напряжения, создаваемые на двойниковых границах отдельными дислокациями. Исходя из полученных экспериментальных данных, форма некогерентных границ механического клиновидного двойника в исследуемом металле аппроксимировалась прямолинейными функциями. При моделировании предполагалось, что плотность двойникующих дислокаций на

границах одинакова, в результате чего наблюдалась симметрия сдвиговых напряжений относительно оси двойника.

Для корректного математического описания процессов, происходящих в металле, следует учесть влияние дислокационной стенки, образованной в результате взаимодействия двойникующих дислокаций с дефектами в зоне аккомодации. Как указывалось ранее, полные и частичные двойникующие дислокации с коллинеарными векторами Бюргерса отталкиваясь, образуют стенку в аккомодационной зоне.

Результаты моделирования распределения напряжений в зоне двойниковой прослойки (рисунок 9) показывают, что помимо максимума напряжений, образованного границей двойника и учтенной в процессе моделирования малоугловой границы, возникают дополнительные максимум и минимум напряжений, являющиеся результатом суперпозиции полей от разных источников.

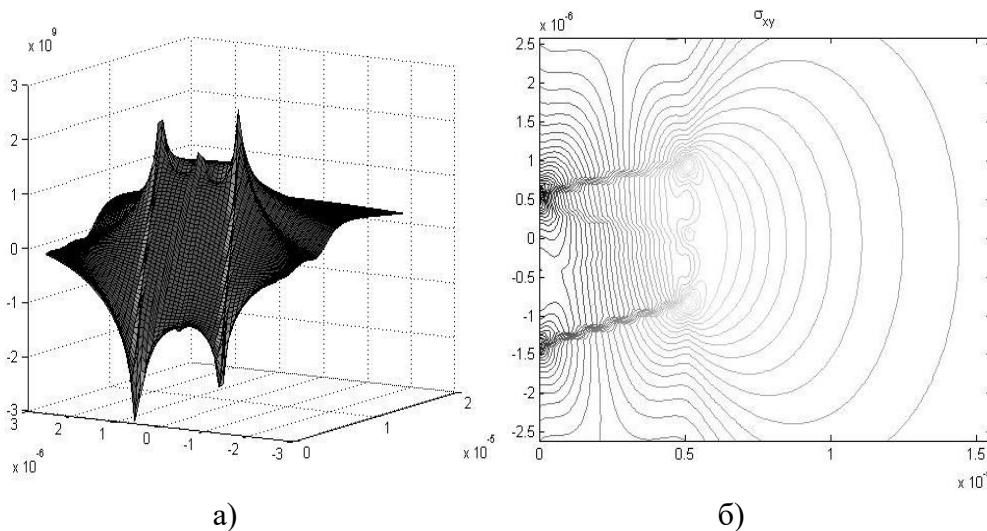


Рисунок 9 - Распределение напряжений в зоне двойниковой прослойки, определенное с учетом наличия дислокационной стенки параллельной плоскости двойникования; а) наглядное представление результатов, б) представление результатов с помощью изолиний

Полученные с помощью моделирования данные качественно согласуются с экспериментальными результатами (рисунок 8). Так, представленная модель дает возможность объяснить физику процессов, ответственных за формирование зоны III (рисунок 8). Из рисунка 9 б следует, что зона, соответствующая максимуму напряжений, отклоняется от границы двойника с приближением к его вершине за счет суперпозиции полей, созданных двойниковой границей и стенкой дислокаций.

Проведенное моделирование показывает, что формирование малоугловой границы, за счет взаимодействия существующих в материале дефектов и двойникующих дислокаций, приводит к изменению эпюры напряжений в зоне аккомодации, что в свою очередь формирует несколько малоугловых границ в виде дислокационных стенок.

Для более детального анализа поля остаточных внутренних напряжений было проведено математическое моделирование с непрерывным распределением двойникующих дислокаций на границах зон двойникования, описанных в рамках макроскопической дислокационной модели.

Рассматриваемая система представляет собой группу клиновидных двойников, возникающих на поверхности образца из титана. В общем случае в плоскости XOY форма границ клиновидного двойника описывается функциями $f_1(x_0)$, $f_2(x_0)$, $f_3(x_0)$ и $f_4(x_0)$ (рисунок 10). Плотности двойничающих дислокаций на границах клиновидного двойника различны и задаются как функции от линейных размеров двойников. Тогда напряжения, создаваемые рассматриваемой системой клиновидных двойников, можно определить по формуле:

$$\sigma_{ij}(x, y) = \sigma_{ij}^{(1)}(x, y) + \sigma_{ij}^{(2)}(x, y) + \sigma_{ij}^{(3)}(x, y) + \sigma_{ij}^{(4)}(x, y),$$

где $\sigma_{ij}^{(1)} = \int_{L_{AB}} \rho_1 \sigma_{ij}^{(1,0)} ds$, $\sigma_{ij}^{(2)} = \int_{L_{CB}} \rho_2 \sigma_{ij}^{(2,0)} ds$, $\sigma_{ij}^{(3)} = \int_{L_{DE}} \rho_3 \sigma_{ij}^{(3,0)} ds$, $\sigma_{ij}^{(4)} = \int_{L_{FE}} \rho_4 \sigma_{ij}^{(4,0)} ds$.

Здесь $\sigma_{ij}^{(1)}$, $\sigma_{ij}^{(2)}$, $\sigma_{ij}^{(3)}$ и $\sigma_{ij}^{(4)}$ – напряжения, создаваемые каждой границей в системе клиновидных двойников. Напряжения определяются вычислением криволинейных интегралов вдоль профиля границ системы двойников L_{AB} , L_{CB} , L_{DE} и L_{FE} , соответственно; $\sigma_{ij}^{(1,0)}$, $\sigma_{ij}^{(2,0)}$, $\sigma_{ij}^{(3,0)}$ и $\sigma_{ij}^{(4,0)}$ – напряжения, соответственно, создаваемые на границах системы двойников отдельными дислокациями.

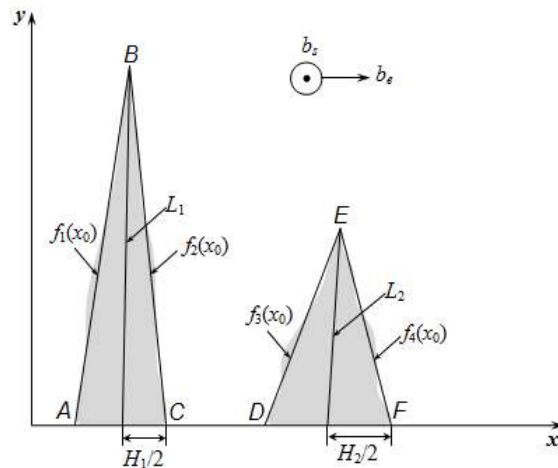


Рисунок 10 - Схематическое изображение двойников, используемое в моделировании

Поле напряжений вблизи системы клиновидных двойников (рисунок 10) определяется в соответствии с:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(x, y) = & \int_0^L \sqrt{1 + (f_1'(x_0))^2} \rho_1(x_0) \sigma_{ij}^{(1,0)}(x, y, x_0) dx_0 + \\ & + \int_0^L \sqrt{1 + (f_2'(x_0))^2} \rho_2(x_0) \sigma_{ij}^{(2,0)}(x, y, x_0) dx_0 + \\ & + \int_0^L \sqrt{1 + (f_3'(x_0))^2} \rho_3(x_0) \sigma_{ij}^{(3,0)}(x, y, x_0) dx_0 + \\ & + \int_0^L \sqrt{1 + (f_4'(x_0))^2} \rho_4(x_0) \sigma_{ij}^{(4,0)}(x, y, x_0) dx_0. \end{aligned}$$

Основываясь на экспериментальных данных, форма некогерентных границ механического клиновидного двойника в образце задавалась в линейном приближении. При моделировании предполагалось, что плотность двойнивающих дислокаций на границах одинакова, что приводит к симметрии сдвиговых напряжений.

Касательные напряжения имеют отрицательные значения вблизи устья двойника и близки к нулю в средней части двойника. Вблизи границ напряжения изменяются экспоненциально. Полные и частичные двойнивающие дислокации с коллинеарными векторами Бюргерса отталкиваясь, образуют стенку в аккомодационной зоне. Математически верное описание поля напряжений, создаваемого двумя двойниками, должно основываться на наличии границ двойников и стенки, образованной взаимодействием двойнивающих дислокаций с дефектами в аккомодационной зоне.

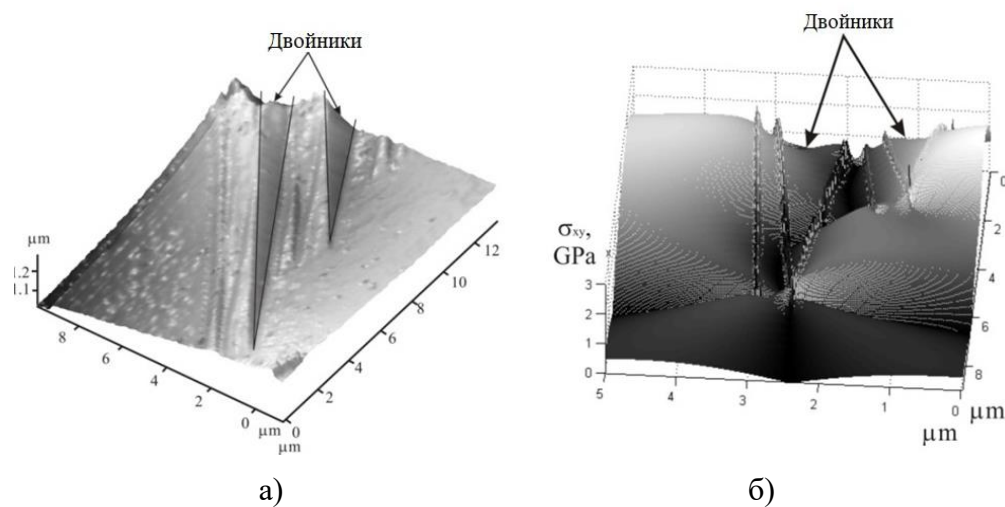


Рисунок 11 - Изображение поверхности титана после травления в области сформированного двойника, полученное с помощью сканирующей зондовой микроскопии (а), и моделирование распределения напряжений в области двойникования (б)

Полученные результаты (результаты чего) (рисунок 11, а) показывают, что помимо максимума напряжений, образованного границей двойника, и учитываемой при моделировании малоугловой границы, возникают дополнительные максимум и минимум напряжений, возникающие в результате суперпозиции полей от разных источников. Данные, полученные с помощью моделирования, качественно согласуются с экспериментальными данными (рисунок 11, б). Таким образом, представленная модель дает возможность объяснить физику процессов, ответственных за формирование дополнительной зоны, расположенной между двойниками. Из рисунка 11 б следует, что зона, соответствующая максимальным напряжениям, отклоняется от границы двойника и приближается к его вершине за счет суперпозиции полей, создаваемых двойной границей и стенкой дислокаций.

Двойникование в некотором смысле можно считать аналогом скольжения, поскольку оба процесса активируются в тот момент, когда сдвиговые напряжения достигают критического значения в плоскости скольжения. Из экспериментальных

результатов следует, что процесс двойникования может также зависеть от компонент тензора напряжений, отличных от напряжения сдвига. Можно предположить, что формирование напряжения в аккомодационной зоне клиновидного двойника помогает зарождению и росту новых двойников в той же плоскости.

Локальная концентрация напряжений должна быть достаточно высокой, чтобы близлежащие зародыши двойников достигли критического размера, но как только они достигают этого критического размера, дальнейший рост двойника может в дальнейшем протекать при относительно низком локальном напряжении. Экспериментально доказано, что в переходной зоне полные и частичные двойнивающие дислокации с коллинеарными векторами Бюргера, отталкиваясь, образуют стенку в зоне аккомодации. Это вызывает неоднородность напряжений, что обеспечивает дальнейшее формирование клиновидного двойника.

Разделение одного большого двойника на несколько двойников создает дополнительное взаимодействие между двойником и матрицей зерна, увеличивая общую поверхностную энергию, что немного меняет соотношение в пользу большого двойника.

На рисунке 11 а показаны экспериментальные результаты, описывающие области напряжений в системе двух двойников, образованных в одной и той же плоскости двойникования. В отличие от эпюры напряжений, создаваемых одним двойником, в случае двух двойников, следует рассматривать перераспределение напряжений в области первого в результате растягивающих напряжений, вызванных ростом второго двойника.

Максимальный уровень напряжений в случае одиночного двойника расположен в его вершине. Это можно объяснить высокой плотностью дислокаций, а также суперпозицией полей напряжений от двух границ двойника.

Согласно экспериментальным результатам на рисунке 11 а в области вершин системы клиновидных двойников концентрация напряжений отсутствует. Это указывает на то, что существуют растягивающие процессы, непосредственно связанные с образованием системой двух клиновидных двойников.

Предложенная модель учитывает реорганизацию дислокаций в аккомодационных зонах, и получаемая эпюра напряжений согласуется с экспериментальными данными, как показано на рисунке 11. В этом случае математическая модель и экспериментальные результаты совместно указывают на то, что в аккомодационных зонах наблюдается та же стенка дислокаций, что и в случае одиночного двойника.

Следующая часть главы посвящена созданию и исследованию сварных соединений. Необходимой технологической операцией при изготовлении криостата является сварка. При этом процесс сварки не должен приводить к загрязнению низкофонового (исходно) чистого материала радиоактивными примесями, влияющими на низкофоновость, а механические свойства сварных швов не должны ухудшать механическую прочность всей конструкции.

Для исследования возможности создания сварного соединения листов радиационно-чистого титана были выбраны три способа сварки:

1. Аргондуговая сварка вольфрамовым электродом при расположении деталей встык, без использования присадки, с двусторонним проваром шва (рисунок 12 а).

2. Лазерная сварка при расположении деталей встык, без использования присадки с двусторонним проваром шва (рисунок 12 б).

3. Лазерная сварка при расположении деталей внахлест, без использования присадки с двусторонним проваром шва (рисунок 12 в).

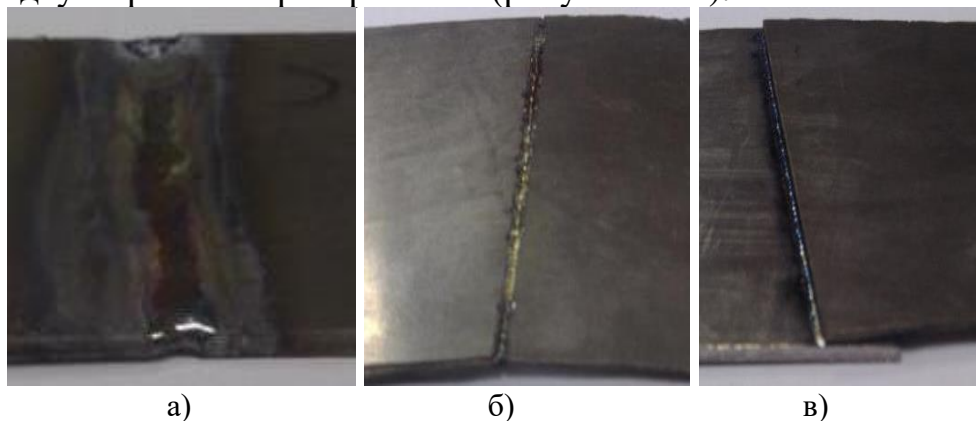


Рисунок 12 - Сварное соединение титана а) по способу 1, б) по способу 2, в) по способу 3

При наблюдении всех трех вариантов сварки отсутствует выгорание металла и образование тонкого слоя металла, прореагировавшего с газами атмосферы (не превышает нескольких сот нанометров). Исследование макроструктуры показало изменение структурного состояния как внутри шва, так и в околошовной зоне (рисунок 13).

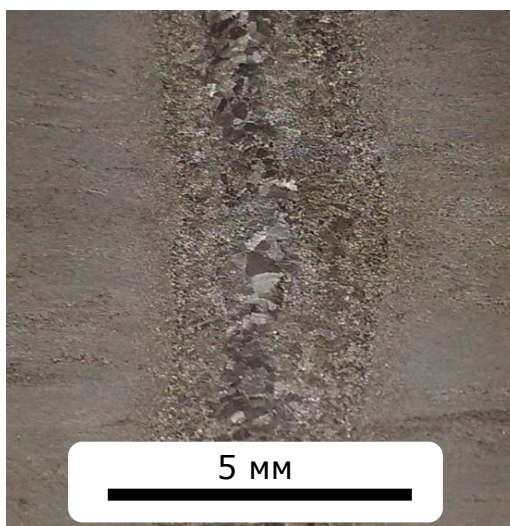


Рисунок 13 - Макроструктура сварного соединения, созданного способом 1

Из рисунка 13 видно, что в центре сварного соединения сформировалась крупнозернистая структура. С удалением от центра шва размер зерен уменьшается. Размер сварного шва и зоны термического влияния не превышает 5 мм с каждой стороны.

Исследование микроструктуры показало, что в зависимости от расстояния от центра шва размер зерен изменяется от 1 мм до 1 мкм (рисунок 14).

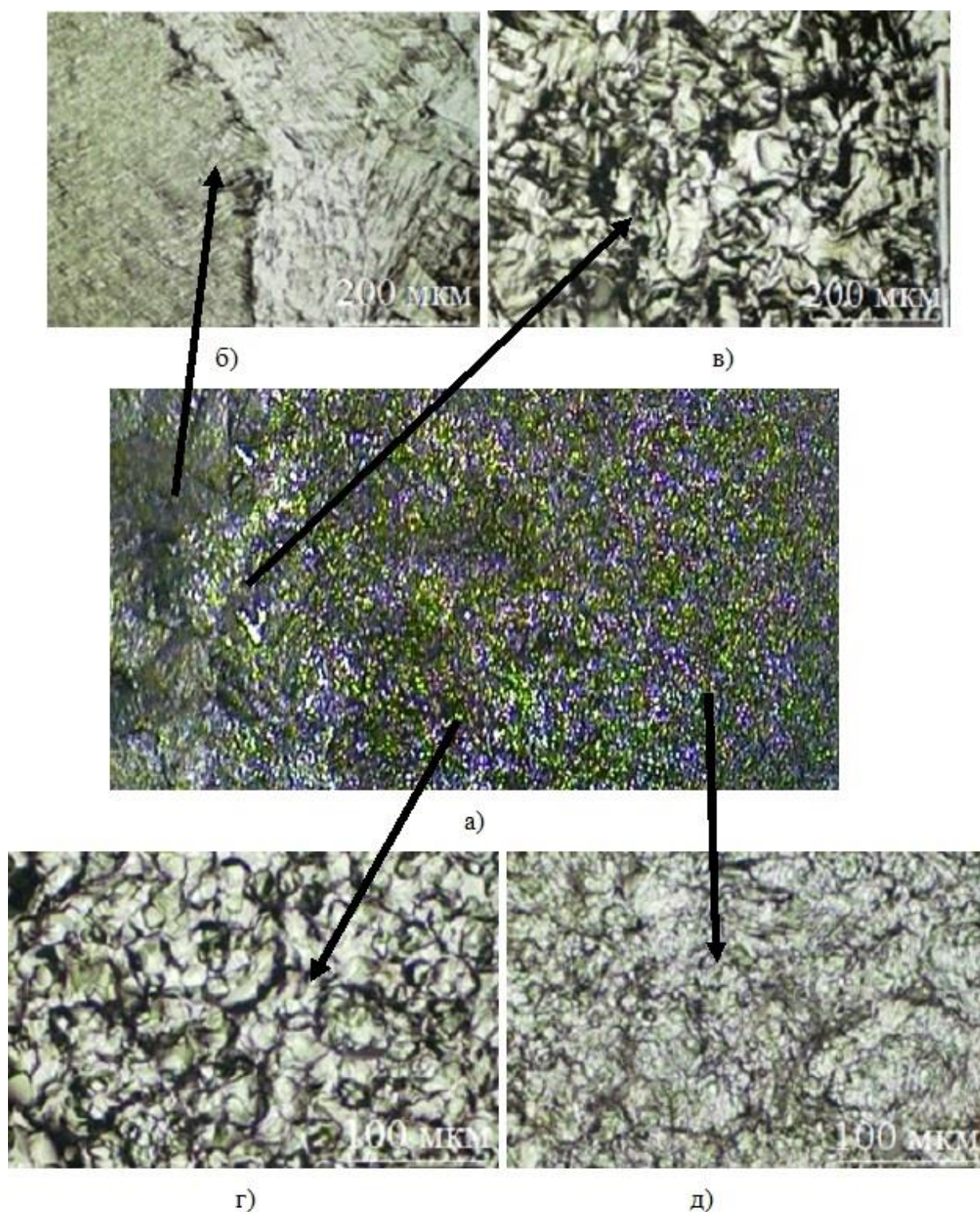


Рисунок 14 - Микроструктура сварного соединения полученного способом 1. а) общий вид сварного соединения; б,в,г,д) увеличенное изображение указанных зон шва

При этом в зоне расплава металла наблюдается формирование фрагментов структуры игольчатой формы (рисунок 14 б), что может свидетельствовать об изменении механизма фазового перехода в титане за счет попадания в зону сварного шва вольфрама из электрода и газов атмосферы.

Из рисунка 13 видно, что в центре сварного соединения сформировалась крупнозернистая структура. С удалением от центра шва размер зерна уменьшается.

Размер сварного шва и зоны термического влияния не превышает пяти миллиметров с каждой стороны.

Механические испытания (таблица 3) показывают, что прочность сварного соединения при сварке по способам 1 и 2 позволяют использовать низкофоновый высокочистый титан в качестве конструкционного материала при изготовлении криостата. Прочность сварного соединения составила порядка 400 МПа. В случае аргонодуговой сварки плюсом послужило «легирование сварного шва», а в случае лазерной сварки - небольшая зона термического влияния.

Таблица 3 - механические характеристики сварных соединений исследуемого титана

Описание образца	Максимальная прочность при разрыве (МПа)
1. Лазерная сварка (встык)	450
2. Лазерная сварка (в на хлёт)	355
3. Аргонодуговая сварка (встык)	390
4. Исходный материал	600

ICP-MS анализ образцов показал, что лазерная сварка не дает загрязнения (таблица 4). Увеличение концентрации урана при аргонодуговой сварке может быть связано с примесями, содержащимися в вольфрамовом электроде. Дополнительно подтверждена чистота исходного материала по U/Th.

Таблица 4 - Результаты ICP-MS анализа сварных соединений

Образец	U, ppb	Th, ppb
1	0.0324	0.055
2	0.0353	0.023
3	0.6942	0.029
4	0.0311	0.052

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получена система переработки и очистки титановой губки, а также выполнен последующий переплав в слитки, позволяющий достигнуть ультранизкого содержания радиоактивных примесей ($U < 0.02$ ppb, $Th < 0.04$ ppb), а также позволяющий перейти к деформационно-термической обработке материала.
2. В результате разработанного режима термомеханической обработки титан имеет равномерно распределенные по всему объему образца механические свойства, которые более чем в два раза превышают свойства коммерческого титанового сплава BT1-00 в состоянии поставки ($HV 150$, $\sigma_{0,2} 450$ Н/мм², $\sigma_b 575$ Н/мм²).
3. Режим деформационно-термической обработки на минимальном уровне повлиял на загрязнение радиоактивными элементами, благодаря низкой температуре и использованию защитной среды.
4. Установлено влияние угла разориентировки между вектором приложенного внешнего напряжения и нормалью базовой плоскости (0001) титана, на процесс развития механических двойников и их характеристик.
5. Обнаружено образование дислокационной структуры в зоне аккомодации клиновидного двойника закономерно сформированной в процессе ее роста. Проведенное математическое моделирование распределения напряжений в области прохождения процесса двойникования, учитывающее наличие обнаруженной дислокационной структуры, позволяет утверждать о закономерном взаимодействии дефектов структуры с дефектами, образованными в процессе развития двойниковой прослойки.
6. При формировании клинового двойника в поликристаллическом титане образуются условия для формирования дополнительного двойника в его зоне аккомодации. Формирование дополнительного двойника – это в некотором роде способ снятия высоких напряжений на вершинах.
7. Проведенные исследования и анализ полученных результатов позволяют сделать вывод, что лазерная сварка встык, в защитной атмосфере благородного газа в наименьшей степени влияет на механические свойства титана.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

- 1. Formation of low-angle boundaries accompanying the deformation process by twinning in titanium/ Nikulin, I.S., Kamyshanchenko, N.V., Nikulicheva, T.B., Mishunin, M.V., Vokhmyanina, K.A. - Materials Letters, 2016, 182, стр. 253–256.**
- 2. Structure and stresses in a system of two mechanical twins in titanium/ I.S. Nikulin, V.M. Beresnev, D.V. Horokh, V.G. Glebovsky, T.B. Nikulicheva, A.S. Kubankin, M.V. Mishunin, V.B. Nikulichev, A.N. Eliseev, D.A. Kolesnikov, Yu.V. Suhorukova, N.S. Atamanichenko, A.A. Klenin, T.A. Erina - Journal of Nano- and Electronic Physics, 2018, 10(6), 06047.**
- 3. Камышанченко, Н.В. Зависимость развития двойникования в Ti от угла разориентировки / Н.В. Камышанченко, М.В. Мишунин, В.С. Захвалинский [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2020. – Т.10. – № 4 – С. 108–121.**
- 4. Формирование дислокационной структуры зоны аккомодации в системе двух механических двойников в титане / М. В. Мишунин, Т. Б. Никуличева, В. С. Захвалинский, И. С. Никулин - Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т.12, №3. С. 118-129.**
- 5. Камышанченко, Н.В. Влияние отклонения направления приложенного напряжения по отношению к оси Z базовой плоскости $Ti\alpha$ на процесс механического двойникования / Н.В. Камышанченко, И.С. Никулин, А.В. Гальцев, В.А. Беленко, И.Н. Гальцева, М.В. Мишунин // III международная конференция. – Тамбов, 2016. – С. 1042-1045.**
- 6. Никуличева, Т.Б. Структура зоны аккомодации механического двойника в технически чистом титане / Т.Б. Никуличева, Н.В. Камышанченко, И.С. Никулин, М.В. Мишунин // Труды XXV Международной конференции «Радиационная физика твёрдого тела». – Севастополь, 2015. – С. 576–578.**
- 7. Чепурнов, А.С., Глебовский В.Г., Никулин И.С., Мозжевитина Е.Н., Мишунин М.В. «Особенности механико-термической обработки ультранизкофонового титана / А.С. Чепурнов, В.Г. Глебовский, И.С. Никулин, Е.Н. Мозжевитина, М.В. Мишунин // XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа. – Москва, 8-11 ноября 2016. – С. 35.**
- 8. Мишунин, М.В. Разработка способа получения ультранизкофонового конструкционного титанового сплава / М.В. Мишунин, В.Г. Глебовский, А.С. Чепурнов [и др.] // 52-ая Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния. – Санкт-Петербург, 12-17 марта 2018. – С. 134.**
- 9. Мишунин, М.В. Разработка научных основ технологии плавки, деформационной и термической обработки ультранизкофонового конструкционного титанового сплава / М.В. Мишунин, В.Г. Глебовский, А.С. Чепурнов [и др.] // VII Международная конференция "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества". – Суздаль, 1-5 октября 2018. – С. 376-377.**