

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ДИФФУЗИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ ПРИПОЕВ УПРОЧНЕННЫХ ПОРОШКАМИ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, И.С. Медянкина, Н.А. Сабирзянов
ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук»
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.831

Аннотация: В данной статье представлены результаты исследования свойств трех диффузионно-твердеющих припоев на основе легкоплавких сплавов галлия и порошка сплава медь-олово после введения инертных металлических порошков титана, циркония и гафния в количестве 5% каждого, что составляет добавку в 15 мас.%. После термической обработки при невысоких температурах (125°C) в течение 24 часов, и после высокотемпературной обработки (600°C) в течение 6 часов оценена микротвердость полученных композиционных диффузионно-твердеющих припоев. Относительно длительная термическая обработка при невысоких температурах не приводит композиции к достижению равновесных состояний, возможные физико-химические превращения не полностью в них протекают, что показывает увеличение твердости образцов после высокотемпературной обработки. Рентгенофазовым анализом определены образующиеся в результате диффузионного твердения фазы, образующие микро- и наноразмерные интерметаллические соединения, выделяющееся металлическое олово в виде наноразмерных выделений в межзеренном пространстве. Металлические порошки-наполнители, инертные при низкой температуре к воздействию, но хорошо смачиваемые галлием при высоких температурах с ним взаимодействуют, образуя наноразмерные интерметаллические соединения, дополнительно упрочняя композиционные припой.

Ключевые слова: композиционные диффузионно-твердеющие припой, металлический порошок, титан, цирконий, гафний, свойства, микротвердость, дифференциально-термический анализ.

1. Введение

Как отмечено в статье [1] производители электроники вынуждены заботиться о сохранении окружающей среды, искать замену традиционным Sn–Pb припоям и переходить на бесфлюсовую пайку [2]. Кроме того, получение неразъемных соединений разнородных материалов решается различными методами и составами, в том числе с применением многокомпозиционных припоев, как с высокими, так и с низкими температурами плавления [3–6]. Различия в коэффициентах термического расширения (КТР) у разнородных материалов могут иметь большие значения, несколько снизить напряжение в месте соединения позволяет регулирование КТР припоя с помощью различных добавок [4]. КТР припоев на основе меди и галлия имеет значение приблизительно $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7]. Ранее нами рассматривалось влияние титана, циркония и

гафния по отдельности на диффузионно-твердеющие припои [8, 9]. Эти металлы хорошо смачиваются жидким галлием, но очень неохотно вступают с ним во взаимодействие [10]. В данной работе было рассмотрено влияние на диффузионно-твердеющие припои, получаемые смешиванием при комнатной температуре с жидкими эвтектическими сплавами $Ga-Sn$, $Ga-In-Sn$ и $Ga-Sn-Zn$ с порошком сплава $Cu-Sn$ (ПМОСФ5 -40) [11], от совместного введения металлических порошков титана, циркония и гафния [12-14], каждого по 5 мас.%, в сумме получается 15%-я добавка.

2. Методы исследования

Сплавы на основе галлия готовили из чистых компонентов, помещенные в фарфоровые тигели, нагревали в муфельной печи Nabertherm L 9/11, для сплава содержащего цинк до температуры 450°C , что немного выше плавления наиболее тугоплавкого компонента ($Zn-419,6^{\circ}\text{C}$), а для остальных сплавов до 250°C , в которых олово наиболее тугоплавкий компонент ($Sn-231,9^{\circ}\text{C}$), далее шла выдержка при этих температурах не менее двух часов. Сплавы охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через фильтр Шота (условный диаметр пор спеченного стекла 100 мкм). Полученные сплавы имели состав близкий к эвтектическим (мас. %: $92Ga-8Sn$; $66Ga-21,5In-12,5Sn$ и $82Ga-12Sn-6Zn$). Составляющие жидкого сплава и порошков взвешивали на аналитических весах (ВЛР-20г). Смешивание компонентов ДТП производили во фторопластовой ампуле [15], которая вставляется в амальгаматор (Amalgamator Z-18, MFG. Englewood NY 07631) и встряхивалась 5-10 мин. Получаемые пасты формовали в образцы в виде таблеток диаметром 1 см и подвергались термической обработке при температуре 125°C в течение 24 часов, половину образцов подвергали повторной термообработке при температуре 600°C в течение 6 часов. Микротвердость по Виккерсу (H_V , МПа) полученных образцов измеряли на микротвердомере (ПМТ-3М) с нагрузкой 100 г (0,98 Н). Дифференциально-термический анализ (ДТА) проведен на приборе Thermoscan-2 (ООО «Аналитприбор»). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение CuK_{α} , интервал углов $10^{\circ} \leq 2\Theta \leq 70^{\circ}$, шаг съемки $0,03^{\circ}$, время 2 с) в Центре коллективного пользования «Рентгеноструктурный анализ» ИХТТ УрО РАН, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки [16]. Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от 5 до 300000, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ) с встроенным анализатором EX-23010BU.

3. Результаты и обсуждение

Приготовленные три состава ДТП имели следующее содержание компонентов, мас. %: 30 сплавов на основе галлия (жидких при комнатной температуре), 55 порошок медно-оловянного сплава $Cu - 5\%Sn$, и добавки порошков по 5% титана, циркония и гафния. Образцы отличались лишь составом жидкой компоненты. Значения микротвердости полученных образцов после термических обработок приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов.

№ п/п	Исследуемый образец	Микротвердость H_V , МПа	
		Температура обработки, °С	
		125	600
1	$30(Ga - Sn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$	870	3920
2	$30(Ga - In - Sn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$	530	4000
3	$30(Ga - Sn - Zn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$	760	4120

Данные по микротвердости показывают, что при низкотемпературной обработке самый твердый образец №1 у которого жидкая составляющая из галлий-оловянного сплава, а после высокотемпературной обработки (600°С) и времени (6 часов) для всех составов ДТП микротвердости примерно одинаковые. Образующиеся (кроме основных фаз типа ИМС $CuGa_2$ и пр.) в результате диффузионного твердения при разных температурах обработки наполнители из порошков металлов представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Найденные РФА дополнительные фазы ИМС.

№ п/п	Исследуемый образец	Фазы	
		Температура обработки, °С	
		125	600
1	$30(Ga - Sn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$	Ti, Zr, Hf	$CuHf_2, Cu_4Ti_3, CuZr_2$
2	$30(Ga - In - Sn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$	Ti, Zr, Hf	$CuHf_2, Cu_4Ti_3, CuZr_2$
3	$30(Ga - Sn - Zn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$	Ti, Zr, Hf	$CuHf_2, Cu_4Ti_3, CuZr_2, Ga_4Ti_5$

Низкотемпературная обработка не приводит к взаимодействию составляющих припоя с порошками-наполнителями, РФА показал, что они остались практически в неизменном виде, по крайней мере, их низкая растворимость в галлии [6, 10] не позволяет с достоверностью определить количество вступивших во взаимодействие.

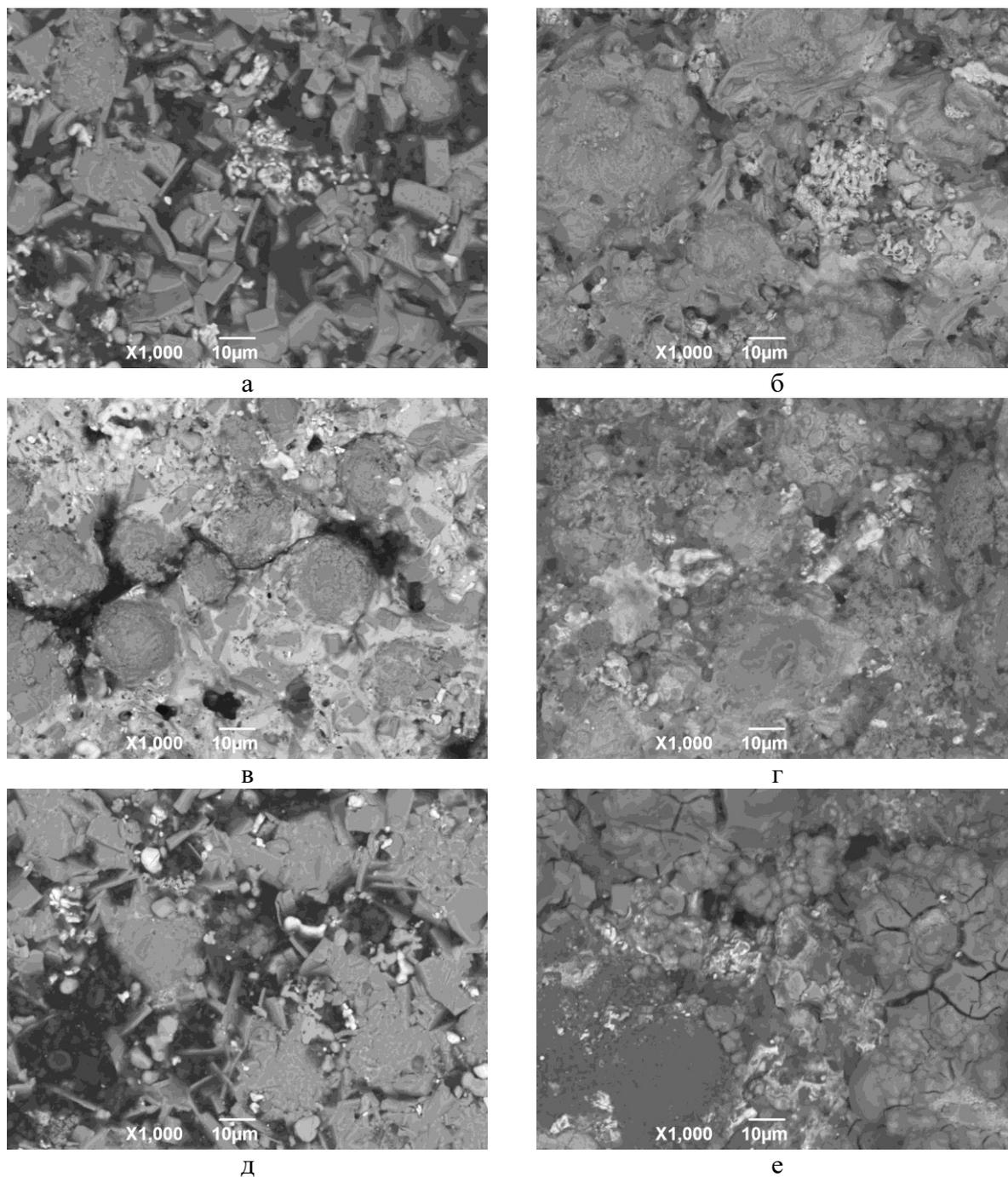


Рис. 1. Микроструктура ДТП (увеличение $\times 1000$, масштаб 10 мкм):

- а – $30(Ga - Sn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$ ($125^{\circ}C$),
- б – $30(Ga - Sn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$ ($600^{\circ}C$),
- в – $30(Ga - In - Sn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$ ($125^{\circ}C$),
- г – $30(Ga - In - Sn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$ ($600^{\circ}C$),
- д – $30(Ga - Sn - Zn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$ ($125^{\circ}C$),
- е – $30(Ga - Sn - Zn) + 55(Cu - Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf$ ($600^{\circ}C$).

После высокотемпературной обработки картина меняется, чистых металлов-наполнителей в обработанном припое уже нет, они связаны в

ИМС с медью, и только часть титана в образце №3 образует ИМС с галлием.

Микрофотографии образцов полученных при разных температурах (см. рис. 1) показывают заметное изменение морфологии. После высоких температур поверхности «оплыли», образовались новые ИМС, часть их перешла в наноразмерный диапазон, и дисперсионно упрочнили ДТП.

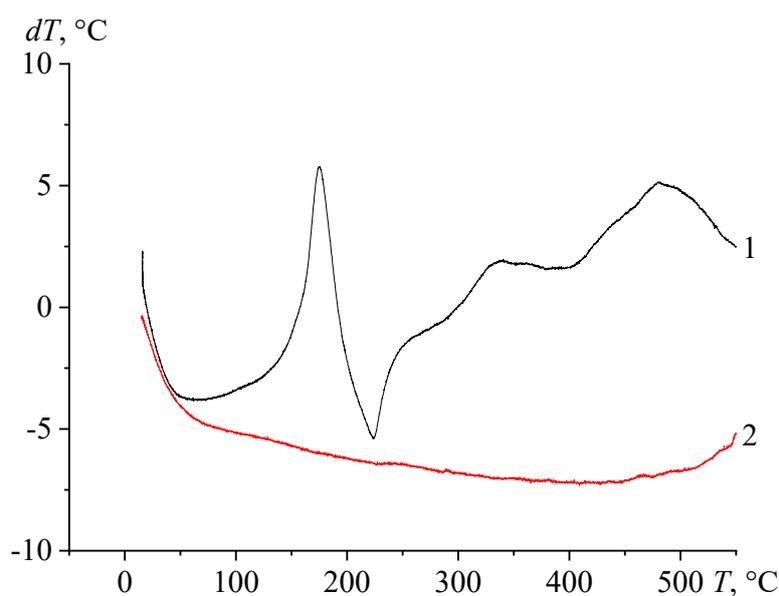


Рис. 2. ДТА до 600°C и скорости нагрева 5°/мин ДТП 30(Ga – Sn) + 55(Cu – Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf : кривая 1 – первичный нагрев, кривая 2 – повторный нагрев.

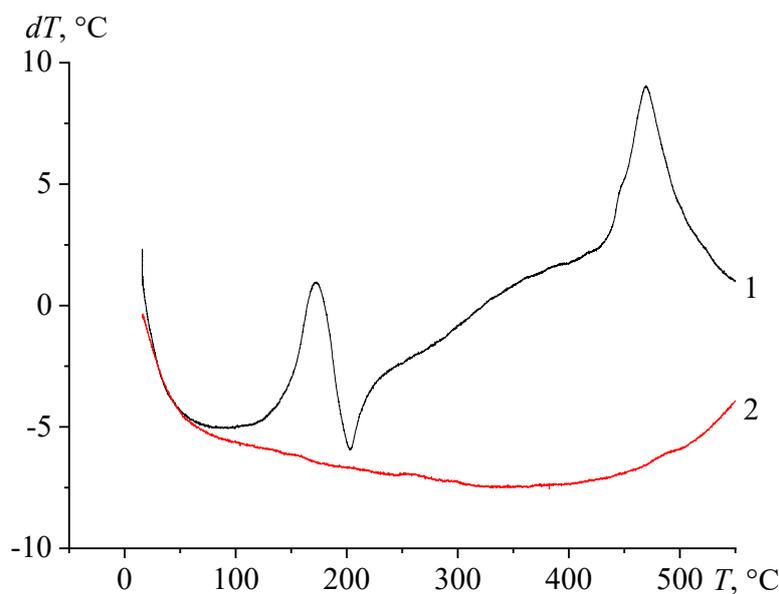


Рис. 3. ДТА до 600°C и скорости нагрева 5°/мин ДТП 30(Ga – In – Sn) + 55(Cu – Sn) + 5Ti + 5Zr + 5Hf : кривая 1 – первичный нагрев, кривая 2 – повторный нагрев.

Дифференциально-термический анализ проводили при скорости нагрева $5^\circ/\text{мин}$ до температуры 600°C . Свежеприготовленные пасты композиционных припоев помещали в алундовый тигель, массы образцов в среднем составляли 3 г, эталоном являлся оксид алюминия, прокаленный при 1000°C в течение 24 часов [17]. Графики дифференциально-термического анализа представлены на рис. 2-4. Термические эффекты и диапазоны температур представлены в Таблице 3.

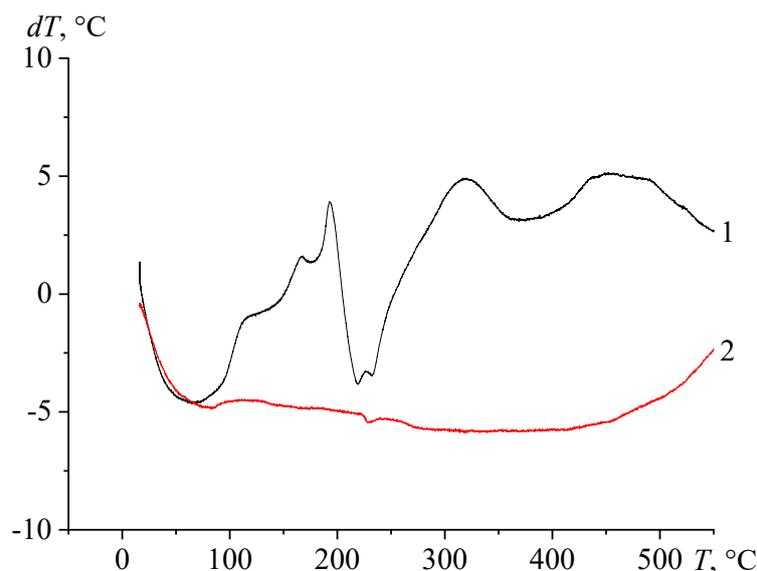


Рис. 4. ДТА до 600°C и скорости нагрева $5^\circ/\text{мин}$ ДТП $30(\text{Ga} - \text{Sn} - \text{Zn}) + 55(\text{Cu} - \text{Sn}) + 5\text{Ti} + 5\text{Zr} + 5\text{Hf}$ молотый: кривая 1 – первичный нагрев, кривая 2 – повторный нагрев.

При повторном нагреве значимых термических эффектов не наблюдается, что показывает об отсутствии обратимых процессов после термической обработки при температуре 600°C .

Таблица 3. Результаты определения экзотермических эффектов.

№ п/п	Исследуемый образец	Температурный диапазон, $^\circ\text{C}$	Термический эффект, Дж/г
1	$30(\text{Ga} - \text{Sn}) + 55(\text{Cu} - \text{Sn}) + 5\text{Ti} + 5\text{Zr} + 5\text{Hf}$	60-225	19,3
		225-400	14,5
		405-580	12,8
		222-598	58,4
2	$30(\text{Ga} - \text{In} - \text{Sn}) + 55(\text{Cu} - \text{Sn}) + 5\text{Ti} + 5\text{Zr} + 5\text{Hf}$	102-202	8,7
		433-562	10,8
		202-560	47,0
3	$30(\text{Ga} - \text{Sn} - \text{Zn}) + 55(\text{Cu} - \text{Sn}) + 5\text{Ti} + 5\text{Zr} + 5\text{Hf}$	70-220	20,6
		220-360	13,6
		380-600	10,0
		218-596	60,5

4. Заключение

Совместное влияние порошков твердых металлов значительно упрочняет композиционный ДТП только после высокотемпературной обработки. Как наполнители для снижения КТР порошки хорошо смачиваются жидкими галлиевыми сплавами, практически не взаимодействуя с галлием при невысоких температурах, и совсем немного повышают механическую прочность композиционных диффузионно-твердеющих припоев. Во время высокотемпературной (600°C) термообработки титан, цирконий и гафний начинают взаимодействовать с компонентами ДТП и в конечном итоге образуют ИМС, преимущественно типа: $CuHf_2$, Cu_4Ti_3 , $CuZr_2$, Ga_4Ti_5 . Взаимодействие титана, циркония и гафния с медью (галлием) и образование ИМС начинается примерно при 220°C, и максимальные пики располагаются в диапазоне 320-480°C. В низкотемпературном диапазоне идет взаимодействие меди и галлия с образованием ИМС $CuGa_2$, образованием диффузионного слоя, где компоненты припоя растворяются друг в друге, и выделяется олово в виде нановключений в межзеренном пространстве. Образованные во время выдержки при 600°C ИМС упрочняют припой, но снижают его пластичность, что следует учитывать при выборе режимов.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890028-0).

Библиографический список:

1. **Астахов, Н.В.** Проблемы повышения надежности и качества радиоэлектронных средств и приборов при использовании бессвинцовых припоев // Н.В. Астахов, А.В. Башкиров, О.Ю. Макаров, А.А. Пирогов, А.С. Демихова // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2021. – Т. 17. – № 2. – С. 48-53. DOI: 10.36622/VSTU.2021.17.2.008.
2. **Новосельцева, М.М.** Социально-экономические мероприятия в промышленности, направленные на охрану труда / М.М. Новосельцева // Заметки ученого. – 2020. – № 8. – С. 238-245.
3. **Муктепавел, В.О.** Технологические способы создания неразъемных соединений разнородных материалов / В.О. Муктепавел, В.М. Карпов, И.Г. Струков // Морские интеллектуальные технологии. – 2022. – № 4. – Ч. 2. – С. 117-122. DOI: 10.37220/MIT.2022.58.4.015.
4. **Яценко, С.П.** Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов / С.П. Яценко, В.Г. Хаяк // Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 186 с.
5. **Martinsen, K.** Joining of dissimilar materials / K. Martinsen, S.J. Hu, B.E. Carlson // CIRP Annals. – 2015. – V. 64. – I. 2. – P. 679-699. DOI: 10.1016/j.cirp.2015.05.006.
6. **Яценко, С.П.** Галлий: Технологии получения и применение жидких сплавов: Монография / С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, Г.М. Рубинштейн. – М.: РАН, 2020. – 344 с.
7. **Ершов, В.М.** Термическое расширение интерметаллидных фаз системы медь-галлий / В.М. Ершов // Сборник научных трудов Донбасского государственного технического университета. – 2008. – Вып. 27. – С. 242-247.
8. **Скачков, В.М.** Композиционный припой на основе порошков металлов и галлиевого сплава / В.М. Скачков, Н.А. Шевырев, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 455-464. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.455.
9. **Скачков, В.М.** Диффузионно-твердеющий припой на основе сплава галлий-индий-олово и порошка металлов ПМОСФ5, упрочненный титаном / В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, О.В. Скачкова, С.П. Яценко //

- Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 600-608. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.600.
10. Яценко, С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами / С.П. Яценко. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
11. Порошок сплава медь-олово сферической формы. Технические условия: ТУ 48-1318-03-89. – Взамен ТУ 48-1318-03-84; введ. 25.05.1989. – М., 1989. – 9 с.
12. Титан губчатый. Технические условия: ГОСТ 17746-96. – Взамен ГОСТ 17746-79; введ. 01.07.2000. Минск, 1996. – 6 с.
13. Порошок циркония кальциетермический. Технические условия: ТУ 48-4-234-84. – Взамен ТУ 48-4-234-76; введ. 01.07.1984. – М., 1984. – 81 с.
14. Порошок гафниевый. Технические условия: ТУ 48-4-176-85. – Взамен ТУ 48-4-176-72; введ. 01.01.1986. – М., 1986. – 35 с.
15. Шубин, А.Б. Получение металлических композиций из смесей медь-содержащего порошка и галлиевого расплава: определение оптимальных параметров виброобработки / А.Б. Шубин, Е.В. Игнатъева, И.Э. Игнатъев // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 45. – № 3. – С. 116-121.
16. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.05.2023.
17. Speyer, R.F. Thermal Analysis of Materials. – New York: Marcel Dekker, 1994. – 298 p.

References:

1. Astakhov N.V., Bashkirov A.V., Makarov O.Yu., Pirogov A.A., Demikhova A.S. Problemy povysheniya nadezhnosti i kachestva radioelektronnykh sredstv i priborov pri ispol'zovanii bessvintsovykh pripoev [Problems of improving the reliability and quality of radio electronic products and instruments when using lead-free solders], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2021, vol. 17, no. 2, pp. 48-53. DOI: 10.36622/VSTU.2021.17.2.008. (In Russian).
2. Novoseltseva M.M. Sotsial'no-ekonomicheskie meropriyatiya v promyshlennosti, napravlennye na okhranu truda [Social and economic measures in industry aimed at labor protection], *Zametki Uchenogo*, 2020, no. 8, pp. 238-245. (In Russian).
3. Muktepavel V.O., Karpov V.M., Strukov I.G. Tekhnologicheskie sposoby sozdaniya neraz'yomnykh soedinenij raznorodnykh materialov [Technological methods for creating permanent joints of dissimilar materials], *Morskie intellektual'nye tekhnologii [Marine intellectual technologies]*, 2022, no. 4, part 2, pp. 117-122. DOI: 10.37220/MIT.2022.58.4.015. (In Russian).
4. Yatsenko S.P., Hayak V.G. *Kompozitsionnye pripoi na osnove legkoplavkikh splavov* [Composite solders based on low-melting alloys]. Ekaterinburg, Ural Branch of RAS Publ., 1997, 186 p. (In Russian).
5. Martinsen K., Hu, S.J. Carlson B.E. Joining of dissimilar materials, *CIRP Annals*, 2015, vol. 64, issue 2, pp. 679-699. DOI: 10.1016/j.cirp.2015.05.006.
6. Yatsenko S.P., Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Rubinshtein G.V. *Gallii: Gallij: Tekhnologii polucheniya i primenenie zhidkikh splavov: Monografiya* [Technologies for the production and application of liquid alloys]. Moscow, RAS Publ., 2020, 344 p. (In Russian).
7. Ershov V.M. Termicheskoe rasshirenie intermetallidnykh faz sistemy med'-gallij [Thermal expansion of intermetallic phases of the copper-gallium system], *Sbornik nauchnich trudov Donbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Collection of scientific papers of the Donbass State Technical University]*, 2008, issue 27, pp. 242-247. (In Russian).
8. Skachkov V.M., Shevyrev N.A., Pasechnik L.A., Yatsenko S.P. *Kompozitsionnyj pripoj na osnove poroshkov metallov i gallievogo splava* [Composite solders on the basis of metal powders and gallium alloy], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp. 455-464. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.455. (In Russian).
9. Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Skachkova O.V., Yatsenko S.P. *Diffuzionno-tverdeyushchij pripoj na osnove splava gallij-indij-olovo i poroshka metallov PMOSF5, uprochnennyj titanom* [Diffuzionno-hardening solders based alloy gallium-indium-tin and powder of metal PCTSP5 reinforced with titanium], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2018, issue 10, pp. 600-608. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.600. (In Russian).
10. Yatsenko S.P. *Gallij. Vzaimodejstvie s metallami* [Gallium. Interaction with metals]. Moscow, Nauka Publ., 1974, 220 p. (In Russian).
11. Poroshok splava med'-olovo sfericheskoi formy. Tekhnicheskie usloviya [Spherical copper-tin alloy powder. Specifications]. Specifications RF, no. 48-1318-03-89. Moscow, 1989. 9 p. (In Russian).

12. Titan gubchatyj. Tekhnicheskie usloviya: GOST 17746-96 [Sponge titanium. Specifications]. State Standard RF, no. 17746-96. Minsk, 1996. 6 p. (In Russian).
13. Poroshok tsirkoniya kal'tsietermicheskij. Tekhnicheskie usloviya [Zirconium powder is calcietermic. Specifications]. Specifications RF, no. 48-4-234-84. Moscow, 1984. 81 p. (In Russian).
14. Poroshok gafnievyj. Tekhnicheskie usloviya [Hafnium powder. Specifications]. Specifications RF, no. 48-4-176-85. Moscow, 1986. 35 p. (In Russian).
15. Shubin A.B., Ignatieva E.V., Ignatiev I.E. Poluchenie metallicheskih kompozitsij iz smesej med'-soderzhashchego poroshka i gallievogo rasplava: opredelenie optimal'nykh parametrov vibroobrabotki [Producing of the metallic compositions from the mixes of copper-containing powders and gallium melts: determination of optimum vibration treatment parameters], *Butlerovskie soobtscheniy [Butlerov Communications]*, 2016, vol. 45, no. 3, pp. 116-121. (In Russian).
16. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2/ (accessed 15.05.2023).
17. Speyer R.F. *Thermal Analysis of Materials*. New York, Marcel Dekker Publ., 1994, 298 p.

Original paper

CHANGING THE PROPERTIES OF DIFFUSION-HARDENING SOLDERS HARDENED WITH TITANIUM, ZIRCONIUM, AND HAFNIUM POWDERS

V.M. Skachkov, L.A. Pasechnik, I.S. Medyankina, N.A. Sabirzyanov

The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcasenn/2023.15.831

Abstract: This article presents the results of a study of the properties of three diffusion-hardening solders based on low-melting gallium alloys and copper-tin alloy powder after the introduction of inert metal powders of titanium, zirconium, and hafnium in an amount of 5% each, which is an additive of 15 wt.%. After heat treatment at low temperatures (125°C) in within 24 hours, and after high-temperature treatment (600°C) for 6 hours, the microhardness of the obtained composite diffusion-hardening solders was evaluated. Relatively long-term heat treatment at low temperatures does not lead the composition to achieve equilibrium states, possible physico-chemical transformations do not fully occur in them, which shows an increase in the hardness of samples after high-temperature treatment. X-ray phase analysis has determined the phases formed as a result of diffusion hardening, forming micro- and nanoscale intermetallic compounds, and the metal tin released in the form of nanoscale secretions in the intergrain space. Metal filler powders, inert at low temperature to exposure, but well wetted with gallium at high temperatures, interact with it, forming nanoscale intermetallic compounds, additionally strengthening composite solders.

Keywords: *composite diffusion-hardening solders, metal powder, titanium, zirconium, hafnium, properties, microhardness, differential thermal analysis.*

*Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»
Пасечник Лилия Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»
Медянкина Ирина Сергеевна – научный сотрудник, лаборатория химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»
Сабирзянов Наиль Адемович – д.т.н., главный научный сотрудник, лаборатория химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»*

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Liliya A. Pasechnik – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Irina S. Medyankina – Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Nail A. Sabirzyanov – Dr. Sc., Chief Scientific Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 16.06.2023; после рецензирования/reviced: 10.07.2023; принята/accepted: 15.07.2023.