

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 669

DOI: 10.17223/24135542/2/7

Л.А. Казанцева¹, И.А. Курзина¹, Н.И. Косова^{1,2}, А.А. Пичугина¹,
В.И. Сачков^{1,3}, А.А. Владимиров¹, А.С. Сачкова³

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)

² Сибирский научно-исследовательский институт торфа (г. Томск, Россия)

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)

Синтез гидридов титана и получение сплавов на их основе

Рассмотрен метод получения материалов на основе системы Ti-Al через синтез гидрида титана, его смешения с нанопорошком алюминия. Методом РФА установлено образование термодинамически стабильных интерметаллидных фаз: TiAl, TiAl₂, TiAl₃, Ti₃Al. Использование стехиометрического соотношения Ti : Al в исходной смеси (3 : 1) позволяет получить материал, содержащий агломераты спеченных мелкокристаллических частиц интерметаллида Ti₃Al. При других мольных соотношениях возможно получение двухфазных и трехфазных систем, содержащих интерметаллиды TiAl, TiAl₂, TiAl₃. Синтезированные образцы сплавов Ti-Al представляют собой спеченные агломераты интерметаллидных фаз с размером ОКР до 100 нм.

Ключевые слова: гидриды; система Ti-Al; интерметаллиды; рентгенофазовый анализ.

Титан и его сплавы относятся к числу металлических материалов, которые получили применение благодаря комплексу свойств, таких как сравнительно большая распространенность в природе, малая плотность, малый удельный вес, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость и жаропрочность [1, 2]. Алюминий является основным легирующим элементом для титана, он повышает температуру аллотропического превращения титана, увеличивает растворимость изоморфных и эвтектоидообразующих β -стабилизаторов в α -Ti.

Благодаря высоким функциональным свойствам система Ti-Al является базисной при создании многих титановых сплавов широкого применения в аэрокосмической, химической и нефтехимической промышленности [3, 4]. Сплавы системы Ti-Al на основе интерметаллидных соединений обладают высокой удельной жаропрочностью, стойкостью к окислению, высоким модулем упругости и малой плотностью. Такие композиционные материалы способны работать в условиях повышенных температур и нагрузок [5, 6].

Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов основываются на технологиях плавки (индукционной, электродуговой или электронно-лучевой) либо порошковой металлургии. Каждое из этих направлений характеризуется заметной трудоемкостью и аппаратурными сложностями (применение глубокого вакуума и создание инертной среды при высоких температурах, продолжительность и многократность процессов и др.). Методы порошковой металлургии характеризуются особой длительностью, поскольку скорость взаимодействия металлов в исходных смесях в основном определяется скоростями диффузии в твердом состоянии. Специфические сложности получения качественных сплавов связаны также с наличием на поверхностях частиц тугоплавких металлов плотной пассивирующей пленки, препятствующей процессам взаимной диффузии. В этой связи поиск новых эффективных методов получения бинарных и многокомпонентных сплавов с заданными физико-техническими свойствами является актуальным в современном материаловедении [7].

В данной работе предложен новый метод получения сложных композиционных материалов системы Ti-Al, позволяющий получать системы заданного состава с термодинамически устойчивыми интерметаллидными фазами системы Ti-Al согласно диаграмме состояния бинарной системы [8]. Получение материалов состоит из трех последовательных стадий: получение гидрида титана, прессование порошков полученного гидрида и алюминия с последующим отжигом при заданной температуре. В настоящей работе получены новые материалы системы Ti-Al и исследован их фазовый состав.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали губчатый титан, из которого получали соответствующий гидрид. Навеску металлического титана помещали в кварцевую лодочку и отжигали в печи в токе водорода, используя промышленный генератор водорода (QL3000 Китай). Скорость нагрева печи составляла 10°C/мин до (375–450)°C со скоростью подачи водорода (500–800) мл/мин. Затем образец выдерживали в течение 0,5–1,5 ч и продолжали нагрев до температуры (800–1050)°C при скорости подачи водорода (1000–2000) мл/мин и охлаждали до комнатной температуры. Полученный таким путем гидрид титана смешивали с нанодисперсным порошком алюминия (средний размер частиц (115 ± 10) нм, значение удельной поверхности $(19,4 \pm 3)$ м²/г, содержание алюминия – $(80,8 \pm 0,6)\%$) и прессовали под давлением (10–20) МПа. На выходе формировалась круглая пластина в форме таблетки диаметром 20 мм и толщиной 2 мм. Полученные таким образом таблетки помещали в кварцевую лодочку и отжигали в программированном температурном режиме до (800–1050)°C. Получение образцов осуществлялось в вакуумной системе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных композитов на основе титана проводили на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием

СuK α -излучения в интервале 10–90° (2 θ) с шагом сканирования 0,02° и скоростью съемки 2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов, расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили с помощью базы данных JSPDS.

Результаты и их обсуждение

Указанным методом была получена серия образцов при вариации соотношения элементов (таблица). Выбор компонентов и состава смеси соответствует диаграмме состояния Ti-Al [8].

Состав исследуемых синтезируемых сплавов системы Ti-Al

№ п/п	Состав, масс. %		Мольное соотношение в смеси
	Ti	Al	
1	100	0	Ti
2	50	50	Ti : Al
3	44,2	55,8	5Ti : 11Al
4	39,5	60,5	Ti : 2Al
5	36,7	63,3	Ti : 3Al
6	34,31	65,7	3Ti : Al
7	23,5	76,5	2Ti : 11Al
8	0	100	Al

Образец с мольным соотношением Ti : Al идентифицирован как алюминид титана состава TiAl тетрагональной сингонии (пространственная группа *P4/mmm*) с параметрами решетки $a = b = 0,28241$ нм, $c = 0,40856$ нм и размером ОКР (22 ± 5) нм. Образец, синтезированный с мольным соотношением 5Ti : 11Al, содержит смесь фаз, состоящую из 39 масс. % TiAl, которая имеет тетрагональную сингонию (пространственная группа *P4/mmm*) с параметрами решетки $a = b = 0,2805$ нм, $c = 0,4042$ нм и из 59 масс. % TiAl₂ гексагональной сингонии (пространственная группа *I41/amd*) с параметрами решетки $a = b = 0,3951$ нм, $c = 2,3882$ нм. Размер ОКР в данном образце составляет порядка (27 ± 5) нм. Образец с мольным соотношением Ti : 2Al, по данным РФА, содержит основную фазу TiAl₂ тетрагональной сингонии (пространственная группа *I41/amd*) с параметрами решетки $a = b = 0,39734$ нм, $c = 2,42847$ нм со средним размером ОКР (16 ± 5) нм. Образец с мольным соотношением Ti : 3Al содержит основную фазу TiAl₃. Фаза Al₃Ti имеет объемно-центрированную решетку тетрагональной сингонии (пространственная группа *I4/mmm*) с параметрами решетки: $a = b = 0,3850$ нм, $c = 0,8609$ нм. Размер ОКР в данной фазе равен (20 ± 5) нм. Образец, синтезированный с мольным соотношением 3Ti : 10Al представляет собой фазу TiAl₃ гексагональной сингонии (пространственная группа *P63/mmc*) с параметрами решетки $a = b = 0,5796$ нм, $c = 0,4656$ нм и размером ОКР (10 ± 5) нм. В образце с мольным соотношением 2Ti : 11Al, присутствует смесь фаз, состоящая из 36 масс. % Ti₃Al и 64 масс. % из α -Ti. Фаза Ti₃Al имеет объемно-центрированную решетку тетрагональной син-

гонии с параметрами $a = b = 0,5882$ нм, $c = 0,4680$ нм, пространственная группа $I4/mmm$. Фаза α -Ti (твердый раствор алюминия в титане) имеет примитивную решетку гексагональной сингонии с параметрами $a = b = 0,2970$ нм, $c = 0,4683$ нм, пространственная группа $P63/mmc$. Размер ОКР составляет (16 ± 5) нм.

На основании результатов и данных РФА построена схема фазообразования в системе Ti-Al (рис. 1).

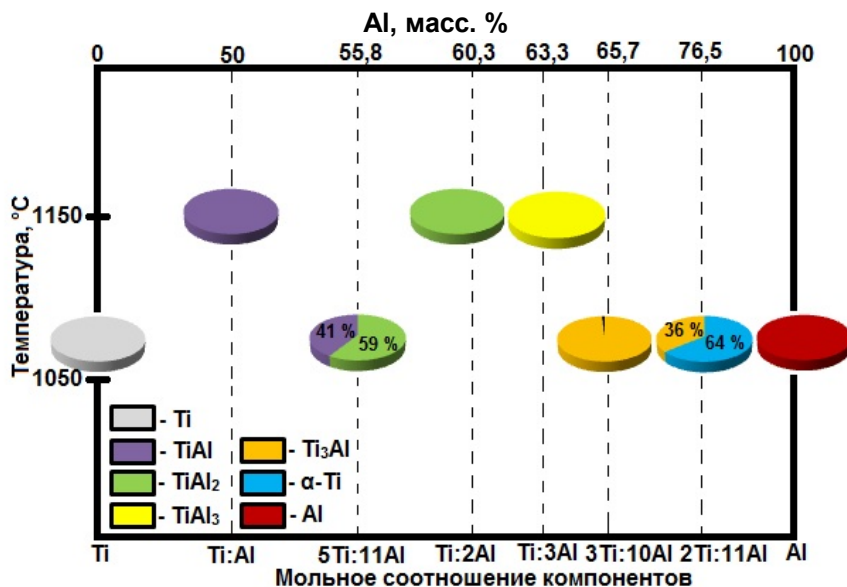


Рис. 1. Фазовый состав системы Ti-Al при варьировании массового содержания алюминия и температуры отжига

Заключение

Таким образом, предложен новый метод получения материалов на основе системы Ti-Al. Из результатов рентгенофазового анализа установлено формирование интерметаллидных фаз составов Ti₃Al, TiAl, TiAl₂, TiAl₃. Присутствие в образцах фаз Ti₃Al и TiAl связано с термодинамикой процесса фазообразования. Формирование данных фаз характеризуется минимумом стандартной энергии Гиббса образования [9]. Необходимо отметить, что все полученные фазы соответствуют диаграмме состояния и характеризуются близкими параметрами кристаллической решетки, соответствующими эталонным значениям. Согласно анализу РФА-спектров, все полученные фазы имеют ОКР до 100 нм. Данный факт показывает, что выбранным методом можно получать сложные композиции, содержащие дисперсные интерметаллидные фазы системы Ti-Al.

Литература

1. Froes F.N., Suryanarayana C., Eliezer D. Synthesis, properties and applications of titanium aluminides // Journal Mat. Sci. 1992. № 27. P. 5113–5140.
2. Ротштейн В.П., Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А., Меи Х., Марков А.Б., Найденов Е.П., Озур Г.Е., Осомов К.В., Попов С.А., Прыдко Е.Л., Тересов А.Д., Шулов В.А. Синтез поверхностных сплавов на основе Ti_3Al и $TiAl$ путем импульсного электронно-пучкового плавления системы Al (пленка) / Ti (подложка) // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 5. С. 72–80.
3. Григорьева Т.Ф., Баринаева Ф.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 1. С. 52–66.
4. Скороход В.В. Некоторые проблемы технологии получения, исследования, структуры и свойств материалов // Наноструктурные материалы : сб. научн. тр. / Ин-т проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 1998. 198 с.
5. Fleischer R.L., Dimiduk D.M., Lipsitt H.A. Intermetallic compounds for strong high-temperature materials: status and potential // Annual Review of Materials Science. 1989. Vol. 19. P. 231–263.
6. Vecchio K.S. Synthetic Multifunctional Metallic/Intermetallic Laminate Composites // Journal of the Minerals, Metals and Materials. 2005. № 57 (3). P. 25–31.
7. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Шехтман В.Ш., Манташян А.А., Маилян Д.Г., Тер-Галстян О.П. Новый метод получения сплавов на основе переходных металлов // Химический журнал Армении. 2007. Т. 60, № 4. С. 545–559.
8. Диаграммы состояния двойных систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М. : Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
9. Курзина И.А. Градиентные поверхностные слои на основе наноразмерных металлических частиц: синтез, структура, свойства : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Барнаул, 2011. 402 с.

Авторский коллектив:

Казанцева Людмила Алексеевна – студент кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lyudmila-malinka@mail.ru.

Курзина Ирина Александровна – д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией каталитических исследований Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru.

Косова Наталья Ивановна – канд. хим. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru.

Пичугина Алина Александровна – инженер Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: alina.com9@mail.ru.

Сачков Виктор Иванович – д-р хим. наук, доцент, зав. Инновационно-технологическим центром Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: itc@spti.tsu.ru.

Владимиров Александр Александрович – научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: fizickemsu@mail.ru.

Сачкова Анна Сергеевна – канд. биол. наук, доцент кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: as421@yandex.ru.

L.A. Kazantseva¹, I.A. Kurzina¹, N.I. Kosova^{1,2}, A.A. Pichugina¹, V.I. Sachkov^{1,3},
A.A. Vladimirov¹, A.S. Sachkova³

¹ National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

² Siberian Research Institute of Agriculture and Peat (Tomsk, Russia)

³ National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)

Synthesis of titanium hydrides and obtaining of alloys based on them

In the present work prepared and studied a series of sample composition with variation ratios of the elements, wt.%: 100% Ti, 50% Ti : 50% Al, 44.2% Ti : 55.8% Al, 39.5% Ti : 60.5% Al, 36.7% Ti : 63.3% Al, 34.31% Ti : 65.7% Al, 23.5% Ti : 76.5% Al, 100% Al. As raw materials, a sponge titanium was used, which was prepared from the corresponding hydride. The obtained titanium hydride mixed with aluminum nanopowder (average particle size (115 ± 10) nm, specific surface area value $(19,4 \pm 3)$ m² / g, an aluminum content of - $(80.8 \pm 0.6)\%$) and compacted under pressure (10-20) MPa. Round shaped tablet was annealed in a vacuum system in a programmed mode until temperature (800–1050)°C. X-ray diffraction (XRD) of the composites based on titanium performed on diffractometer Rigaku Miniflex 600 using CuK α -radiation in the range of 10–90° (2 θ) with a pitch and speed of scanning 0,02° shooting 2 deg/min. XRF method established education thermodynamically stable intermetallic phases: TiAl, TiAl₂, TiAl₃, Ti₃Al. Using the stoichiometric ratio Ti: Al in the initial mixture (3 : 1) afforded material containing agglomerates of fine-grained particles sintered intermetallic Ti₃Al. At other molar ratios is possible to obtain two-phase and three-phase systems containing intermetallic TiAl, TiAl₂, TiAl₃. Present in the sample phase Ti₃Al and TiAl is due to the thermodynamics of phase formation. Formation of these phases is characterized by a minimum standard Gibbs energy of formation. All the phases correspond to the state diagram and are characterized by similar lattice parameters corresponding reference values. The article describes a kind of symmetry, the nature of the space group, the lattice parameters are given for all phases of the synthesized alloys of Ti-Al. It is shown that all the phases are OCD to 100 nm. This fact shows that the selected method can be difficult to obtain a composition containing dispersed intermetallic phases of Ti-Al. Based on the results and XRD data generating circuit built phase composition of Ti-Al system by varying the mass of aluminum content and annealing temperature.

Keywords: hydrides, Ti-Al system, intermetallic compounds, X-ray analysis.

References

1. Froes, F.N., Surynarayana, C. & Eliezer, D. (1992) Synthesis, properties and applications of titanium aluminides. *Journal of Materials Science*. 27. pp. 5113-5140. DOI: 10.1007/BF00553381
2. Rotsheyn, V.P., Ivanov, Yu.F., Kolubaeva, Yu.A., Mei, X., Markov, A.B., Nayden, E.P., Ozur, G.E., Oskomov, K.V., Popov, S.A., Pryadko, E.L., Teresov, A.D. & Shulov, V.A. (2011) Sintez poverkhnostnykh splavov na osnove Ti₃Al i TiAl putem impul'snogo elektronno-puchkovogo plavleniya sistemy Al(plenka)/Ti(podlozhka) [Synthesis of the surface alloys based on TiAl and Ti₃Al by a pulsed electron-beam melting of Al (film)/Ti (substrate) system]. *Pis'ma v ZhTF*. 37(5). pp. 72-80.
3. Grigor'eva, T.F., Barinova, F.P. & Lyakhov, N.Z. (2001) Mechanochemical synthesis of intermetallic compounds. *Uspekhi khimii – Russian Chemical Reviews*. 70(1). pp. 52-66. (In Russian).

4. Skorokhod, V.V. (1998) Nekotorye problemy tekhnologii polucheniya, issledovaniya, struktury i svoystv materialov [Some problems of technology of obtaining, study, structure and properties of materials]. In: *Nanostrukturnye materialy* [Nanostructured Materials]. Kiev: Institute of Problems of Materials Science of Ukraine.
5. Fleischer, R.L., Dimiduk, D.M. & Lipsitt, H.A. (1989) Intermetallic compounds for strong high-temperature materials: status and potential. *Annual Review of Materials Science*. 19. pp. 231-263. DOI: 10.1146/annurev.ms.19.080189.001311
6. Vecchio, K.S. (2005) Synthetic multifunctional metallic-intermetallic laminate composites. *Journal of the Minerals, Metals and Materials*. 57(3). pp. 25-31. DOI: 10.1007/s11837-005-0229-4
7. Dolukhanyan, S.K., Aleksanyan, A.G., Shekhtman, V.Sh., Mantashanyan, A.A., Mailyan, D.G. & Ter-Galstanyan, O.P. (2007) Novyy metod polucheniya splavov na osnove perekhodnykh metallov [A new method of obtaining alloys based on transition metals]. *Khimicheskii zhurnal Armenii – Chemical Journal of Armenia*. 60(4). pp. 545-559.
8. Lyakishev, N.P. (1996) *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh sistem* [The diagrams of binary systems]. In 3 vols. Moscow: Mashinostroenie.
9. Kurzina, I.A. (2011) *Gradientnye poverkhnostnye sloi na osnove nanorazmernykh metallicheskikh chastits: sintez, struktura, svoystva* [Gradient surface layers based on nanoscale metal particles: Synthesis, Structure, Properties]. Physics and Mathematics Doc. Diss. Barnaul.

Information about authors:

Kazantseva Ludmila A., Students of the Department of Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Tomsk State University (Tomsk). E-mail: lyudmilka-malinka@mail.ru.

Kurzina Irina A., Professor of Science, Head of Laboratory of catalytic research of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: kurzina99@mail.ru.

Kosova Natalia I., Ph.D, Senior Researcher, Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru.

Pichugina Alina A., Engineer of Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: alina.com9@mail.ru.

Sachkov Victor I., Professor of Science, Head of Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: itc@spti.tsu.ru.

Vladimirov Alexander A., Researcher, Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: fizickemsu@mail.ru.

Sachkova Anna S., Ph.D, Associate Professor, Department of rare element technology, Institute of physics and technology, National research Tomsk polytechnic university (Tomsk). E-mail: as421@yandex.ru.