

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Алтайский государственный технический  
университет им. И.И. Ползунова»

На правах рукописи



КАРАКОЗОВ БАТЫРЖАН КУМЕКБАЕВИЧ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГЕТЕРОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО КЛАССА НА ОСНОВЕ *Ti-Al-Nb*,  
ПОЛУЧЕННЫХ *SPS* СПЕКНИЕМ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)  
диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук,  
профессор Ситников Александр Андреевич

Барнаул-2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА ДЛЯ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА.....	11
1.1 Аллюминиды титана и материалы на их основе.....	11
1.2 Материалы на основе системы <i>Ti-Al-Nb</i> и их структурно-фазовые состояния.....	16
1.3 Интерметаллиды, полученные методом <i>SPS</i> .....	26
1.4 Технология хранения водорода в форме гидридов интерметаллических соединений.....	34
1.5 Выводы. Цели и задач исследования.....	38
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	40
2.1 Исходные материалы и состав шихты.....	40
2.2 Экспериментальное оборудование и режимы <i>SPS</i> .....	41
2.3 Механическое смешивание порошков в шаровой мельнице.....	43
2.4 Измерение микротвердости.....	44
2.5 Металлографический и электронно-микроскопический анализы.....	45
2.6 Рентгеноструктурный анализ.....	46
2.7 Просвечивающая электронная микроскопия.....	47
2.8 Исследования термодесорбции (ТДС) водорода в порошковых материалах.....	48
ГЛАВА 3 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ <i>Ti-</i> <i>Al-Nb</i> , ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ <i>SPS</i> .....	51
3.1 Влияние температуры спекания на структуру материала на основе системы <i>Ti-Al-Nb</i> , полученного при разных температурах спекания .	53
3.2 Исследование структурно-фазового состояния материала на основе системы <i>Ti-Al-Nb</i> , полученного при разных температурах спекания...	68
3.3 Плотность и микротвердость материалана основе системы <i>Ti-Al-Nb</i> ,	

полученного методом <i>SPS</i> .....	76
3.4 Выводы по главе 3.....	79
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЕЧЕНОГО МАТЕРИАЛА <i>Ti-Al-Nb</i> ПОСЛЕ НАВОДОРАЖИВАНИЯ...	81
4.1 Влияние термической обработки на фазовый состав спеченного материала.....	81
4.2 Исследование процессов абсорбции-десорбции водорода интерметаллидами на основе системы <i>Ti-Al-Nb</i> .....	93
4.3 Исследование структурно-фазовых состояний материала на основе системы <i>Ti-Al-Nb</i> после процесса абсорбции-десорбции.....	100
4.4 Выводы по главе 4.....	103
ГЛАВА 5 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	105
5.1 Рекомендации по оптимизации технологии формирования высокосорбционных материалов на основе системы <i>Ti-Al-Nb</i> .....	107
5.2 Перспективы использования высокосорбционных материалов на основе системы <i>Ti-Al-Nb</i> .....	109
5.3 Использование результатов проведенных исследований.....	112
5.4 Выводы по главе 5.....	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
ПРИЛОЖЕНИЕ А. ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА ГЕТТЕРА НА ОСНОВЕ ТИТАН- АЛЮМИНИЙ-НИОБИЙ».....	137
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ .....	138
ПРИЛОЖЕНИЕ В. АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В ФИЛИАЛЕ «ИНСТИТУТ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ» РГП НЯЦ РК.....	139

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Исследование и разработка порошковых материалов и сплавов на основе титана необходимы для авиационной и космической техники, автомобильной промышленности, в том числе энергетической промышленности. Эти материалы обладают уникальными свойствами (высокая удельная прочность и коррозионная стойкость, низкая плотность).

Материалы на основе алюминидов титана  $Ti_2AlNb$  относятся к третьему поколению алюминидов титана и имеют орторомбическую базоцентрированную кристаллическую решетку. Широкая область гомогенности этих интерметаллидов позволяет получать материалы различного химического состава. Алюминиды титана системы  $Ti-Al-Nb$  являются гидридообразующими, что дает им существенное преимущество при использовании в качестве материалов-накопителей водорода.

Для получения композиционных материалов в порошковой металлургии часто применяются следующие методы: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), литейный, электродуговой и др. В печных технологических процессах используются нагреватели, потребляющие значительное количество энергии. Кроме того, они характеризуются низкой производительностью, большими затратами времени и недостаточно высокой чистотой продукта.

Одним из эффективных методов получения высококачественных изделий из порошковых интерметаллидов является *Spark Plasma Sintering* (SPS). Кратковременность высокотемпературного воздействия на порошковую смесь, оптимальное соотношение режимов нагрева и деформации материала, а также особенности прохождения электрического тока через порошковую смесь позволяют получать высокопрочные изделия, отличающиеся мелкозернистой структурой, малой пористостью и низкими значениями механических напряжений.

Кинетика физико-химических процессов, протекающих при *SPS*-спекании, позволяет ограничить рост зерен в материале. Это имеет принципиальное значение в плане создания объемных наноматериалов для водородопоглощения. *SPS*-метод сочетает в себе такие важные для активирования спекания факторы, как высокая скорость нагрева, высокий вакуум и давление. Полученные методом *SPS* материалы обладают меньшим размером зерна, высоким уровнем однородности структуры, близкой к теоретической плотности, а также уникально высокими механическими и эксплуатационными свойствами, что позволяет отнести данные металлы и сплавы к новому классу конструкционных материалов.

Следует отметить, что в последние годы наблюдается быстрый рост числа публикаций по исследованию алюминидов титана, в том числе с применением *SPS*-метода. Однако, материалы на основе алюминидов титана с орторомбической фазой  $Ti_2AlNb$ , полученные методом *SPS*, на наш взгляд, не изучены в достаточной степени. Более того, практически не изучены их абсорбционные свойства водорода.

В последние годы наблюдается быстрый рост числа публикаций по исследованию алюминидов титана, в том числе с применением *SPS*-метода. Однако, материалы на основе алюминидов титана с орторомбической фазой  $Ti_2AlNb$ , полученные методом *SPS*, не изучены в достаточной степени. Более того, практически не изучены их абсорбционные свойства водорода.

На основании вышеизложенного, получение и исследование структурно-фазовых состояний материалов на основе системы *Ti-Al-Nb*, полученных методом *SPS*, на наш взгляд, являются весьма **актуальными**.

### **Степень разработанности темы исследования**

Несмотря на большое число работ, направленных на исследование материалов на основе системы *Ti-Al-Nb*, полученных методом электроискрового спекания (*Zhang L.T, Ito K., Inui H., Rozmus M., Blicharski M., Dymek S.*), их структура и сорбционные свойства изучены недостаточно.

В опубликованной литературе недостаточное внимание уделяется исследованию тонкой структуры и сорбционных свойств материала для использования в альтернативной энергетике. Более того, вопрос об использовании алюминид титана с орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазой для хранения и транспортировки водорода остается все еще спорным.

Авторы (*Kyong-HoSim, GuofengWang, Ryong-CholSonb, Sang-LinChoe*) проводили исследования влияния параметров механического легирования и последующего спекания на микроструктуру и механические свойства порошков системы  $Ti-Al-Nb$ . Однако, сорбционные свойства материалов не изучались.

В работах наблюдается зависимость параметров  $Ti_2AlNb$  -фазы от температуры и содержания ниобия в сплаве на основе системы  $Ti-Al-Nb$  (Казанцева Н.В., Лепихин С.В., Демаков С.Л., Попов А.А.). Сорбционные свойства были также были изучены недостаточно.

### **Объект исследований**

Объектом исследования является смесь порошков титана, алюминия, ниобия в выбранных соотношениях компонентов для плазменного спекания.

### **Предмет исследований**

Предметом исследований являются состав, структура и функциональные свойства материалов, полученных  $SPS$ -спеканием на различных режимах порошковых смесей  $Ti-Al-Nb$ .

### **Цель и задачи исследований**

**Цель работы:** установить закономерности формирования структуры и свойств гетерофазных материалов интерметаллидного класса, полученных методом  $SPS$ -спекания из порошковых смесей  $Ti-Al-Nb$  с орторомбической фазой -  $Ti_2AlNb$ .

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

1. Определить технологические режимы процесса *SPS* для компактирования порошковой системы *Ti-Al-Nb* при формировании интерметаллидных соединений с орторомбической фазой и установить влияние режимов спекания на микроструктуру получаемых материалов.
2. Исследовать структуру, фазовый состав и морфологию интерметаллидов, полученных методом *SPS*
3. Исследовать изменения структурно-фазового состояния и тонкой структуры спеченной порошковой системы *Ti-Al-Nb* в процессах абсорбции-десорбции водорода.
4. Разработать практические рекомендации по использованию результатов исследования.

### **Научная новизна работы**

1 Разработаны режимы *SPS* обеспечивающие формирование интерметаллидных соединений  $Ti_3Al$ ,  $Nb_2Al$  и  $Ti_2AlNb$  (с орторомбической фазой). Установлено, что с увеличением температуры спекания от  $1100^\circ C$  до  $1550^\circ C$  происходит увеличение содержания орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы от 13 до 47 масс.%. При этом наблюдается уменьшение содержания свободных (непрореагировавших) частиц титана и ниобия до 4 масс.%.

2 В результате экспериментальных исследований фазового состава и структуры *SPS*-соединений системы *Ti-Al-Nb* установлены основные режимы образования орторомбической фазы  $Ti_2AlNb$  в материалах. Выявлены структурные типы фаз и уточнены температурные интервалы их существования. Определено, что водород эффективно поглощается в этом материале при температуре  $550^\circ C$ .

3 Изучены изменения структурно-фазового состояния спеченного состава на основе системы *Ti-Al-Nb* до и после наводороживания. Установлено, что процесс поглощения и выделения водорода материалом на

основе системы  $Ti-Al-Nb$  наиболее эффективен при низком давлении (45 Торр).

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1 Установлены режимы  $SPS$ , которые обеспечивают формирование материала, максимально приближенного по плотности к теоретической плотности композита ( $4,9 \text{ г/см}^3$ ).

2 Разработаны практические рекомендации применения метода  $SPS$  для получения материалов на основе интерметаллических соединений  $Nb_2Al$ ,  $Ti_3Al$ с орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазой.

3 Получен патент РК на изобретение «Способ получения материала геттера на основе титан-алюминий-ниобий», конечным результатом которого является получение интерметаллида с образованием  $Ti_2AlNb$ -фазы на основе орторомбической решетки, который перспективен для водородопоглощения.

Акты об использовании результатов диссертационной работы в ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» и Филиале «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК представлены в приложении В к диссертации.

4 Работа выполнялась в рамках: межгосударственного проекта по водородной энергетике при участии Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт «Прометей» (ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, РФ) и государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии» (ГНУ ИПМ, Минск, Республика Беларусь), Республиканского государственного предприятия «Национальный ядерный центр» РК, (РГП НЯЦ РК, г. Курчатов, РК); государственного Задания № 11.1085.2017/4.6 на НИОКР Министерства образования и науки Российской Федерации.

### **Методология и методы исследования**

Исследования проведены на высоком научном уровне с использованием широко известных, апробированных методов  $SPS$ , оптической, сканирующей



и просвечивающей электронной микроскопии, дифракционного рентгеноструктурного анализа и термодесорбции.

### **Положения, выносимые на защиту**

1 Технология получения орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы на основе системы  $Ti-Al-Nb$  и разработанные оптимальные технологические режимы  $SPS$ - метода.

2 Результаты исследования структурно-фазовых состояний материалов алюминидов титана системы  $Ti-Al-Nb$ , полученных методом  $SPS$ .

3 Разработанные режимы процесса абсорбции-десорбции водорода сплава на основе орторомбического алюминида титана  $Ti_2AlNb$ , обеспечивающие повышенные геттерные характеристики материалов.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов экспериментальных исследований обеспечена применением современного высокоточного испытательного и аналитического оборудования. Представленные в работе численные значения результатов экспериментов получены с использованием статистических методов оценки погрешности измерения. Структура и фазовый состав материалов изучены с использованием современных взаимодополняющих, апробированных, экспериментальных методов. Обоснованность выводов и рекомендаций работы подтверждена публикациями и обсуждениями результатов исследований на крупных научно-технических форумах.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Двенадцатой международной конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, 2016 г.); VII международной конференции «Семипалатинский испытательный полигон радиационное наследие и перспективы развития» (г. Курчатов, Казахстан, 2016 г.); V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов

«Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2016 г.); 10-м международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» (Минск, 2017 г.); 6-международном научном семинаре «Перспективные Технологии Консолидации Материалов с Применением Электромагнитных Полей» («Звенигородский» Московский обл. 2017 г.); «Всемирном Конгрессе ученых и инженеров *WSEC-2017*» (Астана, 2017 г.).

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследования, анализе литературных данных и патентном поиске проведении экспериментов и обработке экспериментальных данных. Формулировка выводов и положений, выносимых на защиту, оформление полученных результатов в виде диссертации выполнены совместно с научным руководителем.

### **Публикации**

По результатам диссертационной работы опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК России, 3 статьи в журналах, входящих в базу данных *Thomson Reuters* и *SCOPUS* и 6 докладов и тезисов в сборниках трудов и материалов Международных конференций, получен 1 патент Республики Казахстан на изобретение.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 168 наименований и трех приложений. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, включая 17 таблиц и 43 рисунка. Общий объем – 139 страниц.

# ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА И СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

## 1.1 Аллюминиды титана и материалы на их основе

Как известно, чистый титан имеет низкую прочность ( $\sigma_{\delta} \approx 250-450$  МПа), высокую пластичностью ( $\delta=50-60$  %,  $\psi=70-90$  %) и хорошую технологичность при обработке давлением, в том числе холодной штамповкой. По удельным прочностным характеристикам обладает значительными преимуществами перед многими материалами благодаря малой плотности ( $\rho \approx 4,5$  г/см<sup>3</sup>). Высокая коррозионная стойкость титана в естественных средах, в том числе морской атмосфере и морской воде, определяет важные области его применения. Применение же титана в некоторых специфических областях техники обусловлено рядом его теплофизических свойств [1; 2; 3].

Легирование и методы термической обработки повышают эффективность применения титана в различных направлениях. Эти факторы определяются полиморфизмом: как известно титан обладает ГПУ-структурой ( $\alpha$ -фаза) до температуры 882,5°C и ОЦК-структурой ( $\beta$ -фаза) выше 882,5°C и до температуры плавления.

По С.Г. Глазунову все легирующие элементы классифицируются на три группы по влиянию на полиморфизм:

- 1)  $\alpha$ -стабилизаторы, т.е. элементы, добавки которых приводят к увеличению температуры мартенситного превращения;
- 2)  $\beta$ -стабилизаторы, т.е. элементы, добавки которых приводят к понижению температуры мартенситного превращения;
- 3) нейтральные упрочнители, т.е. элементы, добавки которых мало влияют на изменение температуры мартенситного превращения.

Общая классификация легирующих элементов и примесей в титане приведена на рисунке 1.1, на котором показано их распределение по различным группам. Кроме того, элементы разбиты на две группы по типу растворов, которые они дают с титаном: элементы замещения и элементы внедрения.



Рисунок 1.1 – Классификация титановых материалов по типу легирующего элемента [1]

Почти все промышленные титановые сплавы содержат алюминий, и поэтому система титан-алюминий в материаловедении имеет такое же большое значение, как система железо-углерод для сталей. В более насыщенной титаном области в системе  $Ti-Al$  образуются две интерметаллидные фазы:  $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ -фаза) и  $TiAl$  ( $\gamma$ -фаза).

Растворимость алюминия в  $\alpha$ -титане уменьшается с понижением температуры и составляет при  $900^{\circ}\text{C}$  - 10 масс. %;  $700^{\circ}\text{C}$  - 9 масс. %;  $800^{\circ}\text{C}$  - 8 масс. % и  $600^{\circ}\text{C}$  - 7 масс. %.

Алюминий присутствует почти во всех титановых сплавах, так как обладает следующими преимуществами перед другими легирующими элементами:

- широкая распространенность, доступность и сравнительно низкая стоимость;
- повышает удельную прочность сплавов, ввиду малой плотности по сравнению с титаном;
- эффективно упрочняет сплавы, сохраняя удовлетворительную пластичность;
- увеличение содержания алюминия повышает жаропрочность сплавов;
- увеличивает модуль упругости;
- увеличение содержания алюминия в сплавах уменьшает их склонность к водородной хрупкости.

Ванадий и молибден также являются наиболее распространенными легирующими элементами. Помимо этих металлов в промышленных титановых сплавах в качестве легирующих элементов используются следующие элементы: *Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Sn, Nb, W, Ta, Ni, Co* и др.

Существуют различные классификации титановых сплавов. Классификация по фазовому составу является наиболее распространенной [1; 2; 3]:

- $\alpha$ -сплавы, структура которых представлена  $\alpha$ -фазой;
- псевдо- $\alpha$ -сплавы, структура которых представлена  $\alpha$ -фазой и небольшим количеством  $\beta$ -фазы или интерметаллидов (не более 5 %);
- ( $\alpha+\beta$ )-сплавы, структура которых представлена  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами, сплавы этого типа также могут содержать небольшое количество интерметаллидов;

- псевдо  $\beta$ -сплавы со структурой, представленной одной  $\beta$ -фазой после закалки или нормализации из  $\beta$ -области. Их химический состав превышает вторую критическую концентрацию. Структура этих сплавов в отожженном состоянии представлена  $\alpha$ -фазой и большим количеством  $\beta$ -фазы;

-  $\beta$ -сплавы, структура которых представлена термодинамической и стабильной  $\beta$ -фазой.

В последнее время активно проводятся работы по созданию материалов со специфическими свойствами интерметаллических соединений: на основе соединений  $Ti_3Al$ ,  $TiNi$  [4; 5].

Следует отметить, что существующая классификация титановых сплавов в определенной мере условна. Так, например, отсутствует четкая граница между  $\alpha$  - сплавами и двухфазными  $\alpha+\beta$  - сплавами.

Высокие жаропрочные характеристики интерметаллидов и сплавов на их основе позволяют использовать их в таких областях, как авиационная и аэрокосмическая техники и альтернативная энергетика [6]. Высокие прочностные характеристики интерметаллидов сохраняются при довольно высоких температурах. Более того, у ряда интерметаллидов прочностные характеристики повышаются с ростом температуры. Так же с повышением температуры модуль упругости интерметаллидов снижается менее интенсивно, по сравнению с аналогичным свойством материалов с неупорядоченной кристаллической структурой. При сопоставимых температурах коэффициент самодиффузии значительно меньше в интерметаллидах, чем в неупорядоченных материалах.

В работах [1; 7] показано, что интерметаллиды  $Ti_3Al$  и  $TiAl$ , образующиеся в системе  $Ti-Al$  в соответствии с диаграммой состояния со стороны титана, обладают значительными областями гомогенности. В связи с тем, что алюминиды титана  $Ti_3Al$  и  $TiAl$  обладают высокой жаростойкостью и жаропрочностью, малой плотностью и хорошими литейными свойствами, они могут быть использованы в качестве конструкционных материалов [7].

Область гомогенности алюминидов титана  $Ti_3Al$  при комнатной температуре варьируется от 22 до 35 % ат. и сохраняет упорядоченную структуру вплоть до температуры  $1090^\circ C$  [8]. Фаза  $\alpha_2(Ti_3Al)$  имеет ГПУ кристаллическую структуру типа  $DO_{19}$ , близкую к решетке  $\alpha$ -фазы, но отличается от нее упорядоченным расположением атомов титана и алюминия (рисунок 1.2). Период решетки  $\alpha_2$ -фазы:  $a_\alpha = 2a_a$ ;  $c_\alpha = c_a$  ( $a_{\alpha 2} = 0,557$  нм;  $c_{\alpha 2} = 0,460$  нм;  $c/a = 0,797$ ) [1; 7]; плотность алюминидов титана  $Ti_3Al$  равна  $4,20$  г/см<sup>3</sup>.

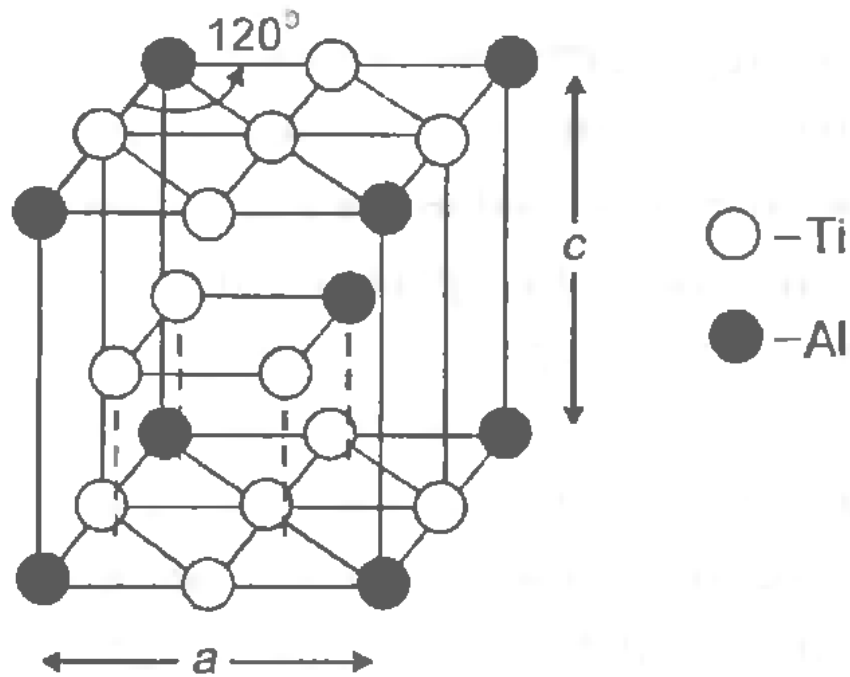


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура алюминидов  $\alpha_2(Ti_3Al)$  [7]

На свойства интерметаллида  $Ti_3Al$  оказывают влияние: чистота по примесям, тип параметров микроструктуры, величина и форма микрочастиц. Вследствие этого механические свойства интерметаллида  $Ti_3Al$  меняются в широких пределах [8; 9; 10]:  $\sigma_\delta = 220-600$  МПа,  $\delta = 0-0,5$  %.

## 1.2 Материалы на основе системы *Ti-Al-Nb* и их структурно-фазовые состояния

В последнее время интерес к интерметаллидам на основе титана (*Ti-Al* и *Ti-Al-Nb*) возрос. Наиболее развитые страны (Япония, США, Франция, Германия, Англия) с целью выхода на уровень опытно-промышленного применения проводят исследования по изучению их структурных особенностей и физико-химических свойств [11; 12].

Сложность решения задачи по синтезу водородопоглощающих материалов состоит в целенаправленном формировании из расплава воспроизводимой сбалансированной двухфазной ( $\gamma+\alpha_2$ ) структуры с оптимальными пространственно-размерными и ориентационными параметрами и не менее значительной дополнительной примесью *Nb* [12; 13]. Соединения на основе алюминидов титана имеют такие преимущества, как жаропрочность, модуль упругости и сравнительно низкую плотность (алюминий существенно понижает плотность материалов). Также, благодаря алюминию, обладают преимуществами по удельной прочности и по уровню рабочих температур над никелевыми сплавами и традиционными титановыми соответственно. Интерес к алюминидам титана системы *Ti-Al-Nb* обусловлен не только из-за их конструкционных свойств, но и из-за их функциональной способности поглощать водород в больших количествах [1].

Для улучшения свойств алюминид  $Ti_3Al$  можно легировать *Hf*, *Mo*, *Nb*, *Ta*, *V*, *W*, *Zr* и некоторыми другими элементами [14]. Превосходные результаты дает легирование алюминида  $Ti_3Al$  ниобием, поэтому система *Ti<sub>3</sub>Al-Nb* является фундаментальной при разработке материалов на его основе [15]. Из рисунка 1.3 видно, что ниобий снижает температуру перехода сплавов в  $\beta$ -область, при этом легирование  $\beta$ -фазы ниобием переводит неупорядоченный твердый раствор в упорядоченное состояние с кубической решеткой *B2*. При температурах ниже 1000°C образуется упорядоченная орторомбическая  $Ti_2AlNb$ -фаза на основе интерметаллида  $Ti_2AlNb$  [16]. Фаза



$Ti_2AlNb$  наблюдается в алюминиды титана в интервале концентраций от  $Ti-25Al-2,5Nb$  до  $Ti-25Al-30Nb$  [17].

Анализ литературного материала выявил, что наиболее устойчивые интерметаллидные фазы  $\gamma$ ,  $\alpha_2$  и  $\gamma + \alpha_2$  повышают физико-механические свойства алюминиды титана. Получение материалов с определенной структурой при комнатной температуре позволяет дополнительно увеличить пластичность этих сплавов. Например, наличие  $Nb$  повышает пластичность и снижает другую, не менее важную характеристику – вязкость материала. Полностью ламельная двухфазная ( $\gamma/\alpha_2$ ) структура с определенным количеством  $\gamma$ - и  $\alpha_2$ -фаз в сплаве является оптимальным вариантом [18].

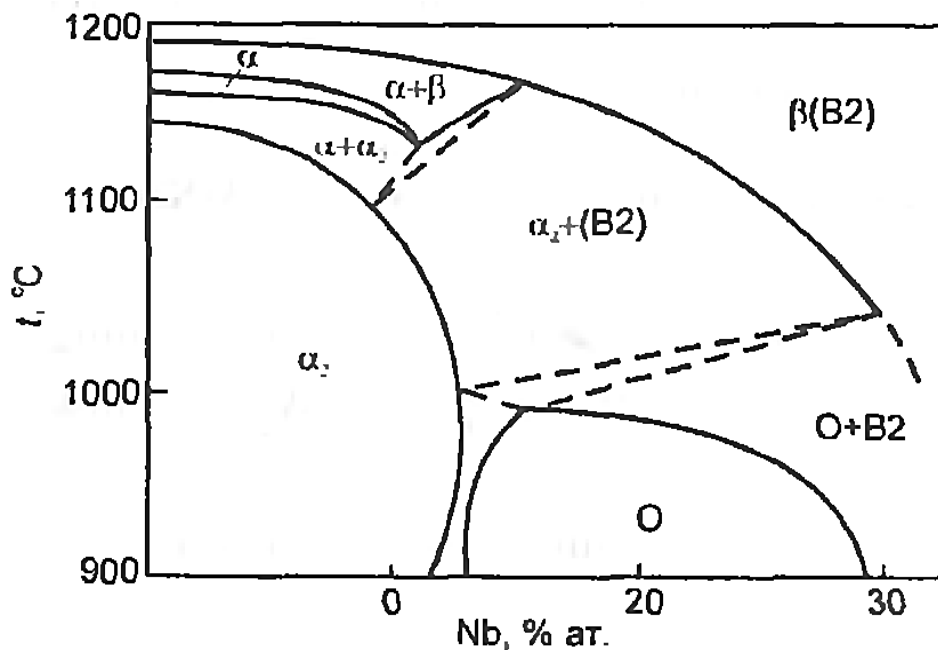


Рисунок 1.3 – Вертикальный разрез диаграммы состояния  $Ti_3Al-Nb$  [16]

Авторы работы [19] при исследовании срезов диаграмм состояния для различных температур установили, что при уменьшении температуры область необходимых фаз при различных легирующих элементах может как увеличиваться, так и уменьшаться. Например, на диаграмме  $Ti-Al-Nb$  область фазы  $\gamma$  увеличивается при температурах  $800^\circ \dots 1200^\circ C$ . При  $1100^\circ C$  начинают

образовываться фазы  $\alpha_2$  и  $\gamma + \alpha_2$ , и при дальнейшем снижении температуры области остаются стабильными.

Для прогнозирования фазового состава и формирования микроструктуры необходимо применять изотермические разрезы диаграммы состояния системы *Ti-Al-Nb*. На рисунке 1.4 представлены изотермические разрезы при температурах 900-1400 °C [1; 15; 20].

Однако, процессы, проходящие выше температуры 1200°C и до температур плавления, требуют дополнительных исследований. Авторы [21; 22; 23; 23; 25; 26] считают, что фазовое превращение  $B2 \rightarrow \beta$  относится к переходу первого рода и имеет двухфазную область.

Фаза  $B2$  ( $\beta_0$ ) обладает ОЦК-кристаллической решеткой и существует при температурах выше 1000°C, а также является упорядоченной по двум элементам фазой. Температура разрушения ближнего порядка составляет более 1600°C, а температура разрушения дальнего порядка ( $T_{\text{пдб}}$ ) ~ 870°C [27].

В зависимости от содержания *Al* и *Nb* при температурах ниже 1100°-1000 °C  $B2$ -фаза переходит в  $Ti_2AlNb$  (с орторомбической решеткой) и  $\alpha_2$ -фазы (с ГПУ-кристаллической решеткой).  $Ti_2AlNb$ -фаза является упорядоченной фазой. Ближний порядок определяется легированием: в сплаве *Ti-25Al-25Nb* ат. %  $T_{\text{пдб}} = 921$  °C, а в сплаве *Ti-22Al-22Nb* ат. %  $T_{\text{пдб}} = 875$  °C [28].

На изотермическом срезе диаграммы состояния *Ti-Al-Nb* при температуре 900 °C имеются обширные однофазные, двухфазные и трехфазные области. Область существования  $Ti_2AlNb$ -фазы составляет *Ti*-(25-32) *Al*-(14-31) *Nb* ат. %. Положение фазовых областей при достаточно низких температурах определить затруднительно ввиду малых коэффициентов диффузии элементов *Ti* и *Nb* в полученной упорядоченной структуре. Обнаружено [28; 29], что  $Ti_2AlNb$ -фаза может растворять значительные количества  $\beta$ -стабилизаторов, таких как *Mo*, *Ta*, *Cr* и *V*.

В работах [29; 30; 31] представлен изотермический разрез равновесной диаграммы состояния при температурах 900°-1400 °С и несколько квазибинарных разрезов для некоторых составов на основе *Ti-Al-Nb* на рисунке 1.4.

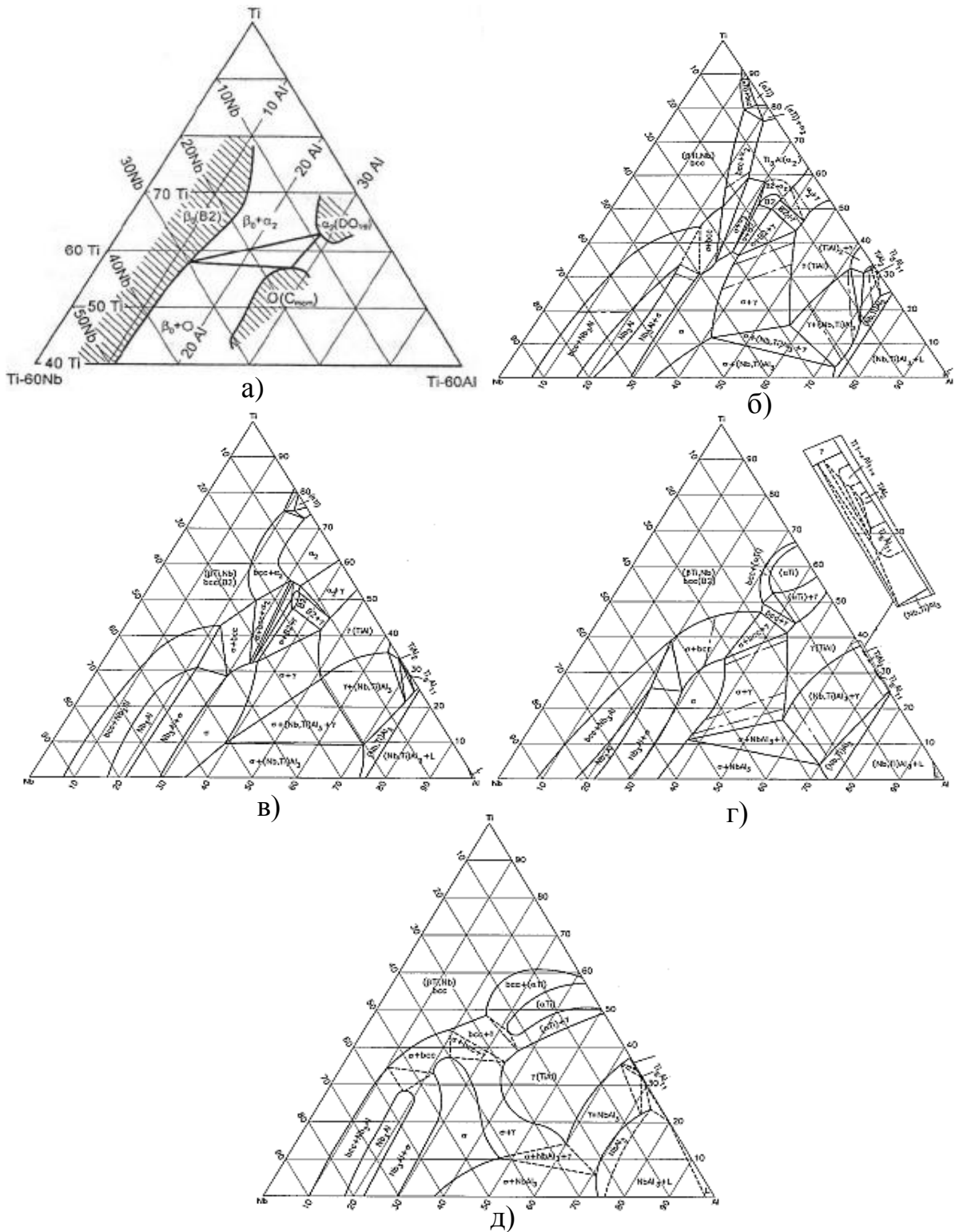


Рисунок 1.4 – Изотермический разрез диаграммы состояния *Ti-Al-Nb* при температурах: а) 900°, б) 1000°, в) 1100°, г) 1200°, д) 1400 °С [29; 30; 31]

Из рисунка 1.4 видно, что область необходимых фаз может увеличиваться с уменьшением температуры при различных составах легирующих элементах. Также можно увидеть присутствие нескольких равновесных  $Ti_2AlNb$ -фаз [16], образовавшихся в разных температурных диапазонах. Также можно на диаграмме  $Ti-Al-Nb$  видеть образование фазы  $TiAl$ ,  $Ti_3Al$  при температурах 900°-1400 °С.

Однако, для более полного описания структурных и фазовых изменений необходимо помимо изотермических срезов рассматривать политермические срезы системы  $Ti-(22-25)Al-(20-30)Nb$  ат. %. Политермические срезы позволяют установить порядок фазовых превращений и типы структур для последующего выбора матрицы материала и рациональной системы легирования.

С целью выявления фазовых областей и возможных структурных изменений, авторы работ [32; 33; 34; 36] исследовали сплавы  $Ti-(22-25)Al-(10-45)Nb$  ат.%. В таблице 1.1 приведены обобщенные результаты исследований.

Таблица 1.1 – Расположение фазовых областей при содержаниях 25, 23 и 22  $Al$  ат. % и 19, 29 и 30  $Nb$  ат. %

$Ti-25Al-19Nb$ (ат.%)		$Ti-23Al-29Nb$ (ат.%)		$Ti-22Al-30Nb$ (ат.%)	
Температура, °С	Фазовый состав	Температура, °С	Фазовый состав	Температура, °С	Фазовый состав
<625	$O$	<650	$O$	<670	$O$
625-950	$O+\beta(B2)$	650-875	$O+\beta(B2)$	670-930	$O+B2$
950-1020	$O+B2+\alpha_2$	875-1025	$O+\beta(B2)+\alpha_2$	930-1020	$\alpha_2+B2+O$
1020-1080	$\alpha_2+B2$	1025-1065	$\alpha_2+B2$	1020-1070	$\alpha_2+B2$
>1080	$B2$	>1065	$B2$	>1070	$B2$

Известно, что ниобий в значительной мере увеличивает пластичность интерметаллида  $Ti_3Al$ , которую можно объяснить уменьшением степени упорядочения и уменьшением доли ковалентной связи [17]. Более того, дополнительное введение ниобия в систему  $Ti-Al$  [3; 4; 5; 6] приводит к повышению свойств абсорбции-десорбции водорода за счет образования наноразмерных фаз, имеющих менее плотную упаковку по сравнению с ГПУ-решеткой  $Ti_3Al$  и орторомбической решеткой на основе  $Ti_2AlNb$ . Принципы легирования материалов на основе алюминидов  $Ti_3Al$  и  $Ti_2AlNb$  сводятся к следующим положениям [1; 27; 34]:

- предпочтительное содержание алюминия составляет 23-25 ат.%; увеличение содержания алюминия свыше 25 ат.% приводит к катастрофическому падению вязкости;
- необходимо легирование ниобием, который повышает прочность, пластичность, вязкость и характеристики жаропрочности;
- для повышения характеристик жаропрочности желательно легирование примерно 1 ат. % молибденом;
- содержание ниобия должно быть более 15 ат. % для стабилизации  $Ti_2AlNb$ -фазы, что обеспечит достаточную вязкость сплавов.

Фаза  $Ti_2AlNb$  обладает упорядоченной орторомбической структурой  $DO_{19}$ , в которой некоторые узлы, заполненные атомами титана в решетке алюминида  $Ti_3Al$ , замещены на атомы ниобия (рисунок 1.5) [14; 27].

Однофазные сплавы с упорядоченной  $Ti_2AlNb$  орторомбической структурой обладают более высокими удельными характеристиками прочности, вязкости разрушения и окалиностойкости по сравнению со сплавами на основе  $Ti_3Al$  со структурой  $\alpha_2$  или  $\alpha_2+\beta$  [14], особенно после термической обработки в  $\beta$ -области [47].

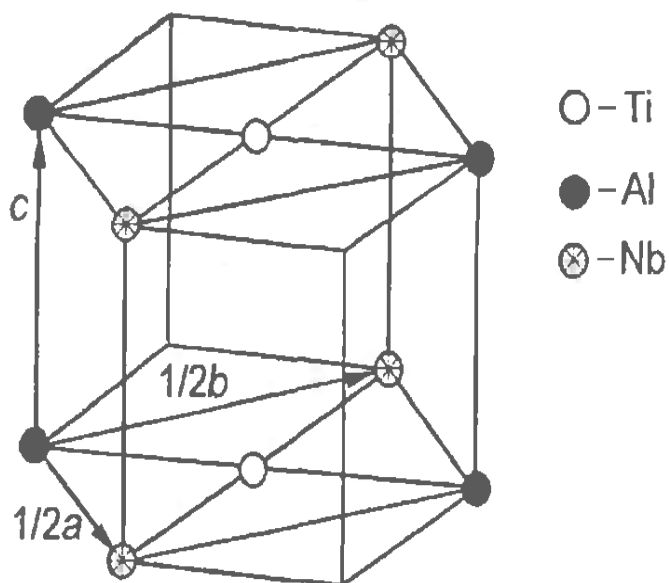


Рисунок 1.5 – Одна четвертая часть элементарной ячейки алюминиды  $Ti_2AlNb$  [27]

Двухфазные сплавы, например  $Ti-22Al-27Nb$ , со структурой  $O+\beta$  или  $O+\beta_2$  ( $\beta_2$ -упорядоченная  $\beta$ -фаза) обладают лучшими прочностными свойствами, более высокой пластичностью и вязкостью при комнатной температуре по сравнению с  $(\alpha_2+\beta)$ - и однофазными  $O$ -сплавами [33]. Показано, что в двухфазных  $O+\beta_2$ -сплавах методами термической обработки можно сформировать тонкую пластинчатую  $O+\beta_2$ -структуру, которая приводит к значительному упрочнению и повышению пластичности при комнатной температуре [34].

В работе [35] теоретически сделано предположение, что для тройной системы  $Ti-Al-Nb$  возможно существование трех фаз с ромбической сингонией:  $O$ -фаза ( $Cmcm$ , упорядоченная по трем элементам),  $B19$  ( $Pnma$ , орторомбическая фаза, упорядоченная по двум элементам) и  $A20$  ( $Cmcm$ , орторомбическая полностью разупорядоченная фаза).

В таблице 1.2 представлены температуры ликвидуса и солидуса для ряда сплавов [21; 36].

Таблица 1.2 – Экспериментальные значения температуры ликвидуса и солидуса орто-сплавов

Сплав, ат. %	Температура ликвидуса, $T_L$ , °C	Температура солидуса, $T_S$ , °C
<i>Ti-22Al-26,6Nb</i>	1737	1707
<i>Ti-23,5Al-21Nb</i>	1730	1703
<i>Ti-24,6Al-22Nb</i>	1728	1694

На равновесной диаграмме состояния *Ti-Al-Nb* [21; 36] в исследованном интервале концентраций составляющих компонентов присутствуют нескольких фаз: высокотемпературная разупорядоченная кубическая  $\beta$  (*Im3m*), граничащая с жидкостью с одной стороны, и с упорядоченной по двум элементам кубической  $\beta_0$  (*B2*, *Pm3m*, *CsCl*) - с другой стороны. Степень заполнения решетки атомами ниобия (атомы ниобия имеют больший размер по сравнению с атомами алюминия) изменяется в зависимости от стехиометрического состава. Поэтому наблюдается зависимость параметров *O*-фазы от температуры и содержания ниобия в сплаве [37].

Для многокомпонентной системы скорость роста новой фазы будет определяться скоростью диффузии самого медленного компонента (т.е. имеющего самую высокую энергию активации) [38].

Автор работы [39] обнаружил данные по значениям энергий активации диффузии для *Ti*, *Al*, и *Nb* в различных кристаллических решетках системы *Ti-Al*. К сожалению, литературных данных по диффузии атомов в орторомбической решетке *Ti<sub>2</sub>AlNb*-фазы нами не найдено.

Авторы [40] применили дифференциальный термический анализ [36] для определения температуры и энергии активации фазовых переходов в орторомбических сплавах с различным содержанием легирующих элементов.

Присутствие ниобия в тройной системе *Ti-Al-Nb* в значительной степени влияет на пластичность и на степень дальнего порядка согласно исследованиям работы [41].

Эффективность процесса механического легирования порошков этих материалов зависит от количества смешиваемых компонентов в одном акте смешения [35; 42]. Скорость механического синтеза по сравнению с аналогичным синтезом в результате механического легирования сразу трёх компонентов материала зависит от предварительного механического легирования порошков  $Ti$  с  $Al$ . Составы, полученные из предварительно механически легированных смесей, являлись трехфазными и состояли из  $Nb$ -твердого раствора  $Nb$ , интерметаллической фазы  $Nb_3Al$ . Перспективность разработки материалов исследуемой системы и методов их получения обусловлено достигнутым хорошим сочетанием ударной вязкости и высокой прочности.

Согласно проведенным в работе [34] исследованиям, обнаружено, что наличие ниобия в тройной системе  $Ti-Al-Nb$  в существенной мере оказывает влияние на пластичность и степень дальнего порядка (достаточно снижая степень дальнего порядка  $B2$ -фазы). Так, при построении квазибинарного разреза равновесной диаграммы  $Ti-25Al-X$  было указано на существование двухфазной области  $O+OЦК$  ( $O+\beta$ ) в диапазоне средних ( $\sim 600^\circ-700^\circ C$ ) температур [43]. Однако, по мнению авторов работы [34], обнаруженная фаза была  $B2$ -фазой с низкой степенью дальнего порядка, и не являлась разупорядоченной  $OЦК$ -фазой ( $\beta$ -фазой). Данный факт подтверждается наличием результатов работы [44], в которой авторы изучали сплав  $Ti-22Al-27Nb$  ат. % и указали на высокую пластичность ( $\sim 20\%$ ) при комнатной температуре однофазного ( $B2$ -фаза) образца толщиной 0,1 мм, обратив при этом внимание на микроструктурные особенности областей  $B2$ -фазы: отсутствие сверхструктурных рефлексов  $B2$ -фазы и тяжи на микроэлектронограммах в направлении выхода плоскостей  $\{110\}$ . И только благодаря специальной съемке и длительной экспозиции, они смогли получить сверхструктурные рефлексы  $B2$ -фазы на микродифракционных картинах.



В работе [45] приведены титановые сплавы с алюминием и ниобием следующих составов:  $Ti-24Al-11\%Nb$ ,  $Ti-25Al-25\%Nb$ ,  $Ti-37,5Al-12,5\%Nb$  и  $Ti-28,5Al-23,9\%Nb$ . Для данных материалов эволюция структур была следующей: на ранних стадиях размол формировался твердый раствор  $Al$ ,  $Ti$  и  $Nb$ , а завершался размол образованием фаз типа  $B2$  с ОЦК-структурой и фаз в аморфном состоянии. В результате термической обработки  $B2$ -фаза преобразовывалась в орторомбическую  $O$ -фазу типа  $Ti_2AlNb$  или в смесь этой фазы и  $Ti_3Al$ -фазы с ГПУ-решёткой. Соотношение последних зависело от состава смеси.

Авторы [46; 47; 48] установили, что данные интерметаллиды также взаимодействуют с водородом, образуя различные стабильные и нестабильные гидриды. Процесс абсорбции/десорбции водорода в алюминиды титана происходит в результате фазовых превращений между гидридами, которые содержат различное количество водорода.

Поскольку, морфология структуры влияет в существенной мере на механические свойства материала, то понимание характера и причин образования определенных структурных единиц является необходимым для правильного выбора, как режимов термомеханической обработки материала, так и условий эксплуатации полученного из этого материала изделия [49]. В структуре выделения  $O$ -фазы наблюдают либо в виде зерен, либо в виде областей с характерной полидоменной структурой, состоящей из пакетов тонких доменов, находящихся в двойниковой ориентации. При некоторых режимах обработки возможно появление смешанной структуры (зерна и двойники) в одном материале. Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных исследованиям орторомбических сплавов, механизм образования  $O$ -фазы до сих пор остается спорным. Существует несколько различных точек зрения на характер фазовых превращений как  $B2 \rightarrow O$ , так и  $\alpha_2 \rightarrow O$ .

Кроме того, в литературных источниках имеются различные взгляды по поводу существования промежуточной фазы при превращении  $\alpha_2 \rightarrow O$ . Так,

по мнению авторов работ [35; 50], данный переход происходит без образования промежуточных фаз - только благодаря двойникованию по плоскостям (110) и (130) орторомбической *O*-фазы.

Таким образом, необходимо указать, что знание процессов структурообразования и кинетики протекающих превращений позволяет оптимизировать составы, прогнозировать температурные параметры изготовления полуфабрикатов и уровень их свойств. Апеллируя полученными знаниями, при определенных условиях (в процессе отжига или при интенсивной деформации) можно добиться снижения степени дальнего порядка упорядоченных фаз, что позволит повысить пластические свойства интерметаллидного материала на основе фазы  $Ti_2AlNb$ .

### 1.3 Интерметаллиды, полученные методом *SPS*

Метод *SPS*, как электро-разрядное спекание [51], является многообещающей технологией консолидации порошковых материалов. Данный метод, также известный под названиями *Field Assisted Sintering Technology (FAST)*, *Plasma Assisted Sintering (PAS)*, *Electroconsolidation*, *High Energy High Rate Processing (HEHR)*, *Electric Discharge Compaction (EDC)* [52] – это новая технология спекания, используемая для получения наноструктурных, композитных и градиентных материалов. Технология заключается в пропускании электрического тока непосредственно через пресс-форму и прессуемую заготовку, а не через внешний нагреватель. Вследствие этого возникает «эффект плазмы искрового разряда» ("*spark plasma effect*") и достигается очень резкий нагрев и соответственно малая продолжительность рабочего цикла. Указанный факт позволяет подавить рост зерна и получить равновесное состояние. В связи с этим открываются возможности для создания новых материалов с ранее недоступными композициями и свойствами, материалов с субмикронным или

наномасштабным зерном, а также композитных материалов с уникальными или необычными композициями.

В 1933 году впервые описано применение постоянного электрического тока для нагрева порошка твердого сплава в процессе горячего прессования [52]. В 1944 году *G.D. Cremer* для спекания порошков меди, латуни, бронзы и алюминия впервые использовал переменный ток промышленной частоты (60 Гц) совместно с механическим давлением [52]. *SPS* привлекает особое внимание в связи с уникальными возможностями обработки трудно деформируемых материалов, которые, как правило, требуют длительной консолидации при значительно более высоких температурах в условиях обычного прессования или спекания порошков.

Данная технология существенно сокращает время обработки и повышает качество конечных изделий. В частности, она несет в себе потенциал сохранения нано - и субмикронных структур в нано-порошковых материалах после их высокотемпературной консолидации. Данная способность весьма важна при консолидации подобных материалов, для которых рост зерен является одной из основных проблем. Однако, практическая реализация высокого потенциала *SPS* ограничена отсутствием теоретических концепций, без которых невозможна предсказуемость процесса и его оптимизация. В целом, отличительные факторы *SPS* можно отнести к двум группам физических явлений: (I) тепловой и (II) нетепловой природы. Первая группа факторов принимает во внимание то, что *SPS* осуществляется с чрезвычайно высокой скоростью нагрева и вызывает весьма неоднородные локальные распределения температуры, которые инициируют ускоренные скорости диффузии в процессе спекания и, в том числе, влияние термодиффузии. Вторая группа относится к прямому воздействию электромагнитного поля на диффузионный массоперенос посредством электромиграции, механизмов электропластичности и диэлектрического пробоя оксидных пленок на границах зерен.

Быстрый нагрев является одним из обязательных условий успешной консолидации при *SPS*. Для непроводящих порошков высокая скорость нагрева является главным отличительным фактором между *SPS* и традиционным горячим прессованием. Известно, что быстрый нагрев ускоряет уплотнение при свободном спекании из-за ранней активации диффузионных механизмов (зернограничной и объемно-решеточной диффузии) и сокращения низкотемпературной стадии спекания, при которой поверхностная диффузия доминирует. С другой стороны, сокращенное время консолидации позволяет сохранить мелкозернистую структуру в материалах, что, в свою очередь, также способствует высокому уровню уплотнения.

Процесс *SPS* осуществляется в вакууме, либо в среде инертного газа – аргоне или гелии [53]. В тех случаях, когда требуются высокие температуры нагрева (до 1300 К), обычно используют графитовые пресс-формы, тогда как пресс-формы из карбида вольфрама или нержавеющей стали имеют преимущества при более низких температурах, поскольку выдерживают более высокие давления. В работах [54; 55] авторами экспериментально установлено, что фактическая температура спекаемого образца на 120 ... 160 °С выше температуры наружной стороны матрицы, а температурные различия между центром образца и его внешней стороной составляют ~ 30 °С. Обусловлено это быстрым нагревом порошковой смеси в процессе *SPS*.

Предполагая, что высокоскоростное спекание контролируется теми же самыми диффузионными процессами, что и обычное спекание, «экспериментально наблюдаемые скорости усадки соответствуют диапазону действия диффузии, инициируемой капиллярными силами» [56]. Качественно, то же самое объяснение влияния скорости нагрева остается в силе и для традиционного спекания под действием внешнего давления, и для *SPS*. Экспериментально в нескольких исследованиях было показано, что возрастание скорости нагрева ведет к значительному росту скорости консолидации проводящих и непроводящих порошков в ходе *SPS*. Так, для

порошка оксида алюминия [57] было показано, что возрастание скорости нагрева от 50 до 300°C/мин при той же максимальной температуре и соответствующем шестикратном сокращении времени спекания позволило получить ту же самую конечную плотность. Это означает, что в рассматриваемом интервале скоростей нагрева скорости усадки им прямо пропорциональны. Физически это может быть объяснено, как результат существования дополнительных дефектов в материале, имеющих прямое отношение к высоким скоростям нагрева и короткому времени процесса. Эти дефекты могут быть начальными «биографическими» дефектами, возникшими в результате процесса синтеза порошка [58] или зернограницными дефектами в межчастичных контактах [59]. Было установлено, что долговременная высокотемпературная обработка существенно изменяет внутреннюю структуру границ зерен: доля высокоугловых границ, обладающих большой диффузионной способностью уменьшается во времени [60].

К настоящему времени механизм *SPS* не является до конца изученным. До сих пор существуют разногласия относительно возникновения плазмы между частицами. В частности, авторы работ [60; 61] существование плазмы не смогли зафиксировать, в том числе и при сверхбыстрых измерениях электрического напряжения.

Вместе с тем, в течение последнего десятилетия опубликовано большое количество научных трудов, посвященных применению метода спекания порошков в искровой плазме. В современной литературе представлены результаты исследования широкого спектра материалов, полученных указанным методом, а именно: металлов [62; 63], сплавов [64; 65; 66], аморфных материалов [67; 68; 69], тонких керамик [70], нанокompозитов [71; 72], функционально-легированных материалов и полимерных соединений [60]. При реализации этой технологии возможно получение материалов с улучшенными свойствами, а также формирование совершенно новых материалов [61].

Таким образом, интенсификация процесса консолидации частиц порошка за счёт воздействия импульсного тока позволяет уменьшить время процесса спекания до нескольких минут. Высокие скорости нагрева приводят к сокращению общего времени нахождения материала при повышенных температурах. Относительно низкие температуры нагрева и малая длительность процесса обработки материала позволяют надёжно контролировать структурные изменения в материале [71].

Главное преимущество *SPS*-технологии перед традиционным горячим прессованием заключается в высоких значениях локальной температуры в зонах контакта частиц. Большие скорости спекания материала могут явиться причиной формирования в нём структуры метастабильного типа. Электрический разряд, возникающий между частицами порошка, приводит к удалению с их поверхности плёнок оксидов и адсорбированных примесей и тем самым активирует их для последующего спекания [73].

На *SPS*-процесс, структуру и свойства получаемых материалов оказывают влияние следующие параметры спекания: скорость нагрева, среда спекания, величина электрического тока (количество энергии «закаченной» в порошковый материал), давление прессования, температура и длительность изотермической выдержки [52; 60: 119].

Поскольку наиболее значимым отличием *SPS* от горячего прессования является высокая скорость нагрева, вопрос о её влиянии на итоговую плотность спечённых материалов представляет большой интерес. Длительность процесса спекания сокращается из-за быстрого нагрева, ограничивая рост частиц порошка при консолидации. В процессе *SPS* становится возможным спекание в широком интервале скоростей нагрева и, в частности, высокоскоростной нагрев (со скоростью до  $10^3$  °C/мин), что имеет принципиальное значение для создания наноматериалов [52].

Последующее влияние внешнего давления на очищенный разогретый порошковый материал приводит к практически полному уплотнению. Твердофазные диффузионные механизмы, присущие спеканию, мало влияют

на процесс консолидации. Наглядным примером этому является непродолжительность процесса. Возможно, процессы жидкофазной диффузии или ускоренной поверхностной диффузии на очищенной поверхности порошковых частиц приводят к полному уплотнению для данного случая. К сожалению, эксперименты, однозначно подтверждающие, или опровергающие эту гипотезу до сих пор не были осуществлены.

При проведении сравнительного анализа методов обычного горячего прессования и *SPS* [74] выяснилось, что при спекании смеси чистых порошков *Al* и *Nb* с использованием *SPS*, образование  $Nb_3Al$  происходит в значительной мере быстрее, чем при горячем прессовании. Следует отметить, что при любом из этих двух методов консолидации использование механически легированных смесей позволяло получать более плотный материал при более низкой температуре и за более короткое время, по сравнению с порошковыми сплавами того же состава, полученными методом газового распыления из жидкой фазы.

Обобщая литературные источники [75; 76] по некоторым другим сплавам с ниобием, синтезированным в сочетаниях дисперсного упрочнения с *SPS* и механического легирования с *SPS*, можно сделать заключение, что в дисперсно-упрочненных материалах прочность возрастала с увеличением доли упрочняющих фаз, а вязкость разрушения падала.

Большая твердость и высокая ударная вязкость у механически легированных материалов резко снижались при температурах выше 1400°-1500 °C. Так, например, согласно исследованиям [75; 77]: сплав *Nb-15ат.%Al-40ат.%Mo* обладал прочностью  $\sigma_c$  на сжатие в интервале от комнатной температуры до 1000 °C на уровне ~1250 МПа. Сплав *Nb-36 ат.%Al-36 ат.%N*:  $\sigma_c(1500\text{ °C}) \approx 800$  МПа.

Смесь ниобия с 47ат.%*Si* и 20ат.%*Al*, синтезированная механическим легированием с последующим *SPS*, имела высокую жаростойкость при 1100°-1200 °C. Это объясняется наличием тонкого оксидного слоя  $Al_2O_3$  на поверхности композита, препятствующего диффузии кислорода. Однако

жаростойкость этого материала значительно ухудшалась при легировании хромом в количестве более 10 ат.%, в связи с тем, что хром диффундирует к поверхности и образует летучие оксиды [76; 78].

В работе [79] методом *SPS* была получена керамика на основе *SiC* (при температуре спекания 1830 °C),  $SiC+3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  (при температуре спекания 1760 °C).

В работе [80] также изучен *SPS*-процесс получения керамики  $B_4C$ . Высокая относительная плотность (> 95%) образцов была получена при температуре спекания 1900 °C. Основными фазами карбидной керамики оказались  $B_4C$  и  $B_{13}C_2$  с небольшим количеством непрореагировавшего свободного углерода, размер зерен был примерно 500 нм.

В работе [81] были проведены исследования консолидации наноразмерных порошков чистого карбида вольфрама *WC* и твердых сплавов на его основе методом *SPS*. Исследованы режимы спекания чистого карбида вольфрама в интервале температур от 1400° до 1950 °C, при скоростях нагрева от 25 до 2400 °C/мин; получены образцы с наноразмерной структурой с твердостью *HV* 3180 при удовлетворительных характеристиках трещиностойкости. Определены зависимости плотности, твердости и зеренной структуры сплавов *WC*-8 вес.% *Co* с ингибиторными добавками *VC* и *TaC* от температуры спекания, скорости подъема температуры и времени выдержки в режиме твердофазного спекания.

В работе [82] были исследованы рациональные режимы *SPS* порошка алюминида никеля. Был произведен синтез материалов при варьировании температуры спекания от 1000°C до 1150 °C. Давление прессования и время выдержки во всех сериях экспериментов оставались неизменными и составляли 40 МПа и 5 мин соответственно. Нагрев образцов проводили со скоростью, равной 100 °C/мин. В результате рентгенофазового анализа спечённого при температурах 1000°C, 1100°C и 1150 °C порошка ПН85Ю15 установлено, что фазовый состав полученных материалов идентичен друг другу и соответствует фазовому составу исходного порошка. В исследуемых



образцах основная фаза представлена соединением  $Ni_3Al$ . Наряду с этим в структуре полученных материалов содержится  $\sim 5\%$  (мас.) фазы  $NiAl$ .

В работе [83] были исследованы физико-механические свойства и микроструктура образцов керамики, полученных из промышленного порошка карбида бора методом индуктивно связанной плазмы (ИСП). Авторами этой работы были определены режимы нагрева для порошка  $B_4C$ , при которых достигается наилучшее сочетание свойств керамики по критериям плотности и прочности. Температура и время нагрева для получения высокоплотной керамики  $B_4C$  в выбранных режимах уменьшаются относительно соответствующих значений при традиционном горячем прессовании.

При изучении кинетики усадки и микроструктуры компакта из порошков  $TiN$  полученных методом *SPS*, было выявлено, что основными параметрами, контролирующими кинетику и микроструктуру, являются давление прессования, максимальная температура и время выдержки [84]. Авторами было установлено, что скорость нагрева, в изученном интервале  $100-400\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , почти не влияет на микроструктуру компонентов и их плотность.

В работе [85] были исследованы мелкозернистые материалы на основе  $Ti_2AlNb$ , полученные механическим легированием с последующим *SPS*-спеканием. Было исследовано влияние параметров механического легирования и последующего спекания на микроструктуру и механические свойства порошков системы  $Ti-Al-Nb$ . Однофазный твердый раствор  $53Ti$ ,  $22Al$  и  $25Nb$  (мольная доля, %) был получен путем механического легирования со скоростью  $400\text{ об}/\text{мин}$  в течении  $40\text{ ч}$ . Механически легированный порошок затем синтезировали *SPS*-методом при температуре  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $35\text{ МПа}$  в течение  $10\text{ мин}$  с последующим охлаждением в печи. Микроструктура спеченного сплава состояла из мелкозернистой  $B2$ -матрицы, ультратонкой игольчатой  $O$ -фазы внутри  $B2$ -матрицы и сверхтонкой равноосной  $\alpha_2$ -фазы вдоль края  $B2$ -матрицы.

Однако, на сегодняшний день, как следует из анализа литературы, структурно-фазовые состояния и морфология сплавов на основе системы *Ti-Al-Nb*, полученных методом *SPS*, не изучены в достаточной степени.

#### **1.4 Технология хранения водорода в форме гидридов интерметаллических соединений**

Как известно, в настоящее время в качестве наиболее компактного и безопасного способа хранения водорода является хранение в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений [83; 86; 87]. Взаимодействие водорода с металлами является одной из актуальных задач материаловедения [88; 89; 90; 91]. Основной проблемой применения водорода на практике, в настоящее время, является высокая стоимость перевозки и хранения водорода. Это связано с очень низкой плотностью водорода в газообразном состоянии. [88; 92; 93; 94]. Серьезной альтернативой традиционным баллонным методам хранения и транспортировки водорода является металлогидридная технология. Чтобы решить эту проблему требуются материалы, поглощающие и выделяющие водород при определенных давлении и температуре.

Начало химии гидридов переходных металлов было положено работой Грэма, открывшего в 1866 г. поглощение палладием значительного количества водорода [95]. Позже, для многих других металлов и сплавов также были получены их соединения с водородом. Металлы принято называть гидридообразующими, если происходит образование стехиометрических гидридов при технически достижимых условиях  $T < 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2} < 100\text{ атм}$ . В общем же случае, практически любой металл способен образовывать гидрид при повышенных температурах и высоких давлениях [96].

Исследование гидридов металлов в 1969 году обнаружило способность интерметаллида *LaNi<sub>5</sub>* с высокой скоростью взаимодействовать с водородом

при комнатных температурах и давлениях водорода порядка 0,1 МПа. Вскоре было обнаружено, что данная способность присуща многим интерметаллическим соединениям на основе титана, магния, циркония, кальция и некоторых других металлов. В итоге было создано большое число материалов – накопителей водорода [97].

Описанию структуры и свойств интерметаллидов посвящено множество монографий [20; 90; 98], справочников [99; 100]. Также встречается информация в периодической литературе и трудах международных конференций [101; 102; 103; 104], с описанием проблем различных гидридов, металлгидридных устройств, водородной технологии и техники, водородной энергетики, в целом.

Интерметаллиды, в состав которых входят металлы, способные к образованию устойчивых бинарных гидридов, наиболее эффективны для аккумуляирования водорода [105]. Содержание водорода в бинарных гидридах, в первую очередь в гидридах легких металлов, таких как *Be*, *Al*, *Mg*, *Ti*, достаточно высоко. Однако, они не могут быть использованы в качестве аккумуляторов водорода в связи с тем, что кинетика абсорбции-десорбции для них очень чувствительна к наличию малых примесей в водороде и в металлах, а равновесие синтез-диссоциация устанавливается весьма медленно даже при высоких температурах и давлениях.

Разработанные к настоящему времени материалы-накопители водорода состоят из различных металлов, образующих стабильные соединения с водородом (*Mg*, *Ti*, *Zr*, *Nb*, РЗМ и др.), и металлов, выполняющих роль катализаторов в химических реакциях (*Cr*, *Fe*, *Mn*, *Co*, *Ni*, *Cu* и др.), но имеющих слабое сродство к водороду [97; 99]. Интерметаллид  $LaNi_5$  (соединение типа  $AB_5$ ) является основой ряда материалов, использующих редкоземельные металлы [100]. Для увеличения абсорбции водорода в сплавах типа  $LaNi_5$ , необходимо увеличить стабильность параметров в ходе эксплуатации. Данные сплавы легируют различными элементами (*B*, *Zn*, *Al*, *Ti*, *Cr*, *Mn*, *V*, *Co*, *Si*, *Cu*, *Fe*). Большое количество исследований,

направленных на совершенствование свойств данных материалов, осуществляются и в текущий момент [94; 106].

Ввиду небольшой стоимости, материалы на основе титана имеют хорошие шансы, чтобы стать заменой соединений типа  $LaNi_5$ . Исследование материалов на основе титана, главным образом, направлены на совершенствование обратимости процессов абсорбции/десорбции водорода, повышения термодинамических характеристик, а также увеличения их водородной емкости [100; 109].

Основной задачей исследования интерметаллидов является поиск легирующих элементов, снижающих температуру абсорбции и десорбции водорода. В последние десятилетия наблюдался значительный прогресс в решении проблемы безопасного хранения и транспортировки водорода, а именно в разработке новых интерметаллидных систем. Были исследованы различные интерметаллические соединения и их модификации, тем не менее, установить определенные закономерности сорбционных свойств материалов достаточно сложно. Изменения термодинамических характеристик этих соединений можно добиться, варьируя состав и технологию получения.

Материалы на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , как гидридная система для хранения водорода, имеют ряд достоинств. Во-первых, все элементы, являются гидридообразующими. Во-вторых, алюминиды титана имеют низкую удельную плотность.

Изучению диаграммы состояния системы титан-водород посвящено достаточно много работ [см., например, 110]. Водород, внедряясь в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы титана и материалы на его основе, образует твердые растворы в титане. Положение фазовых областей в диаграмме состояния системы  $Ti-H$  существенно зависит от чистоты титана. Кроме того, гидрирование титана вызывает ряд существенных изменений в его структурном и фазовом строении и приводит к изменению физико-механических свойств материалов на основе титана. С увеличением температуры или длительности влияния водородосодержащей среды в материалах на основе титана образуются

гидриды. В системе  $Ti-H$  находили несколько гидридов, но их существование не подтвердилось последующими исследованиями [99]. В настоящее время предполагают возможность образования стабильных гидридов с большей областью гомогенности от  $TiH$  до  $TiH_2$  [152]. Атомы водорода размещаются в тетраэдрических пустотах, но при повышении температуры выше некоторого значения путем перескока через октаэдрические пустоты происходит диффузионный перенос атомов газа. В зависимости от состава гидрида плотность гидрида титана меньше на 13-17 % плотности титана. В связи с этим происходит увеличение объема металла в процессе поглощения титаном водорода.

При взаимодействии алюминия с водородом образуется стабильный гидрид  $(AlH)_x$  ( $x = 1,2$ ), содержание водорода - 3,7 мас.%. Образование такого гидрида возможно только в вакууме при низких температурах в реакции атомарного водорода с парами алюминия. Другой гидрид алюминия, аморфный гидрид  $AlH_3$ , стабильный в отсутствие влаги при комнатной температуре, максимальное содержание водорода в гидриде - 10,3 мас.%, получают в растворе безводного эфира:  $AlCl_3 + LiH \rightarrow AlH_3 + 3LiCl$ . Тригидрид алюминия ( $AlH_3$ ) метастабильно устойчив при нормальных условиях, но разлагается на алюминий и водород при нагреве до 400-450 К [111].

Ниобий хорошо поглощает газы ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ). Их поглощение образцом сопровождается структурными и фазовыми изменениями в металле [112]. Особенно активно ниобий сорбирует водород. Особый интерес к системе  $Nb-H$  вызван тем, что ниобий может образовывать в зависимости от количества поглощенного водорода различные фазы, а его способность сорбировать большие объемы водорода открывает перспективу использования ниобия не только в ядерной энергетике, но и в качестве потенциальных материалов для водородных генераторов [113]. Также ниобий связывается с водородом в твердый раствор внедрения до 10 ат. % водорода и гидриды состава от  $NbH_{0,7}$

до  $NbH$ . Поглощение водорода ниобием при нагревании обратимо, особенно в вакууме [114].

Интерметаллиды на основе системы  $Ti-Al-Nb$  при взаимодействии с водородом образуют различные стабильные и нестабильные гидриды [115; 116; 117]. Предположительно процесс абсорбции/десорбции водорода в интерметаллидах на основе системы  $Ti-Al-Nb$  происходит в результате фазовых превращений между гидридами, в которых содержание водорода различно.

Таким образом, сравнительный анализ результатов приведенных работ позволяет утверждать, что основное направление получения и исследования структурно-фазовых состояний интерметаллидов на основе системы  $Ti-Al$  связано с изучением содержания легирующих элементов, в том числе ниобия. На наш взгляд, недостаточно изученным остается вопрос, насколько могут быть повышены сорбционные свойства сплава на основе системы  $Ti-Al-Nb$ . Также не изучены структурно-фазовые состояния интерметаллидов на основе системы  $Ti-Al-Nb$  после процесса абсорбции-десорбции водорода.

### 1.5 Выводы. Цель и задачи исследований

#### **Выводы:**

1 Порошковые системы  $Ti-Al-Nb$  обладают целым рядом преимуществ. Соединения на основе алюминидов титана имеют высокую жаропрочность, модуль упругости и сравнительно низкую плотность. Интерес к этим материалам обусловлен еще и из-за их функциональной способности, поглощать водород в больших количествах.

2 Одной из задач синтеза водородопоглощающих материалов состоит в целенаправленном формировании из расплава воспроизводимой сбалансированной двухфазной ( $\gamma+\alpha_2$ ) структуры с оптимальными пространственно-размерными и ориентационными параметрами.

3 Перспективной технологией консолидации порошковых материалов является метод *SPS*. Этот метод позволяет создать новые материалы с ранее

недоступными композициями и свойствами, материалы с субмикронным или наномасштабным зерном, а также композитные материалы с уникальными, необычными квазикристаллами.

4 На сегодняшний день, как следует из анализа литературы, структурно-фазовые состояния и морфология сплавов на основе системы *Ti-Al-Nb*, полученных методом *SPS*, требует дальнейших исследований.

5 Основное направление получения и исследования структурно-фазовых состояний интерметаллидов на основе системы *Ti-Al* связано с изучением содержания легирующих элементов, в том числе ниобия, насколько могут быть повышены сорбционные свойства материала порошковой системы *Ti-Al-Nb*. Также остается открытым вопрос об изменении структурно-фазового состояния интерметаллидов после процесса абсорбции-десорбции водорода.

**Цель работы:** получить гетерофазный материал интерметаллидного класса из порошковой смеси *Ti-Al-Nb* с орторомбической фазой -  $Ti_2AlNb$  при компактировании его методом *SPS*-спекания путем установления закономерностей формирования структуры и свойств.

На основании вышеизложенного в настоящей работе определены следующие **задачи исследования:**

- экспериментально обосновать оптимальные режимы *SPS* порошков на основе системы *Ti-Al-Nb*;
- исследовать микроструктуру материалов, полученных на основе системы *Ti-Al-Nb* при различных режимах *SPS*;
- исследовать структурно-фазовые состояния и морфологии материалов на основе системы *Ti-Al-Nb*, образующихся при разных температурах *SPS*;
- исследовать изменения структурно-фазового состояния материала на основе системы *Ti-Al-Nb* до и после наводороживания.

## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Исходные материалы и состав шихты

Для получения материалов системы *Ti-Al-Nb* методом *SPS* использовали следующие исходные материалы: порошок титана ПТК-1 (ТУ 14-22-57-92); основные примеси:  $N < 0,1$ ;  $O < 0,01$ ;  $H < 0,001$ ;  $C < 0,01$ ;  $Si < 0,005$ ;  $Ta < 0,1$ ;  $Ti < 0,005$ ;  $Fe < 0,005$  с размером частиц 20...30 мкм; порошок ниобия НБП-1а (ГОСТ 26252-84); основные примеси:  $Ni < 0,001$ ;  $Al < 0,002$ ;  $Mg < 0,001$ ;  $Mn < 0,001$ ;  $Co < 0,001$ ;  $Cu < 0,003$ ;  $Zr < 0,001$  с размером частиц 10 - 63 мкм; порошок алюминия с размером частиц 5 мкм (*Hongwu International Group Ltd*, Китай) доля примесей не более 0,001. На рисунке 2.1 показаны исходные порошки.



Рисунок 2.1 –Исходные порошки: а) титан, б) алюминий, в) ниобий

Результаты визуального осмотра образцов после спекания и после механической полировки приведены на рисунке 2.2. После спекания образцы имеют правильную цилиндрическую форму диаметром 20 мм, толщиной от 5,2 мм до 6,4 мм. Поверхность образцов была отполирована механическим методом.



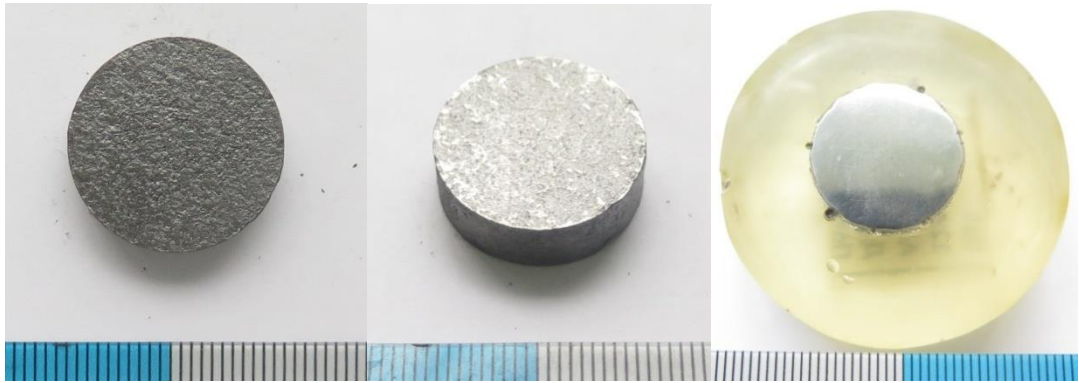


Рисунок 2.2 – Внешний вид образцов после спекания и после механической полировки

## 2.2 Экспериментальное оборудование и режимы SPS

Эксперименты по получению компактированных порошковых смесей были проведены в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН на установке *SPSLabox-1575* (*SinterLandInc*, Япония). Технические характеристики данной установки представлены в таблице 2.1. Схема установки представлена на рисунке 2.3.

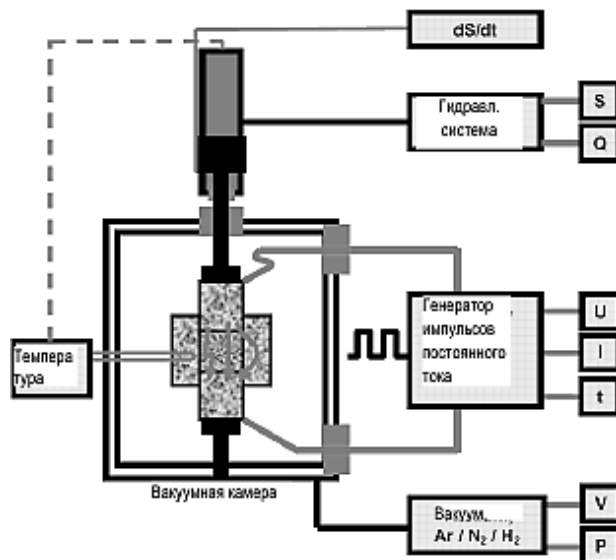


Рисунок 2.3 – Схема установки SPS [52]

Таблица 2.1– Технические характеристики установки *SPSLabox-1575*

Характеристика	Значение
Максимальное усилие сжатия, МПа	150
Максимальная температура, °C	2500
Максимальный импульсный ток, А	7500
Максимальный ход по оси Z, мм	150
Рабочая атмосфера	Инертный газ, вакуум, воздух

Процесс спекания порошков осуществляли следующим образом. Порошковую смесь заданного состава засыпали в токопроводящую графитовую пресс-форму. Внутренний диаметр пресс-формы составляет 30 мм. Загруженную пресс-форму помещали в вакуумную камеру установки ( $10^{-2}$  Па). Для улучшения электрического контакта подвижных частей пресс-формы (пуансонов и матрицы), а также для облегчения извлечения полученного материала из матрицы внутрь пресс-формы помещали графитовую обечайку. Графитовые пуансоны также были изолированы от обрабатываемой заготовки дисками, выполненными из графитовой бумаги толщиной 0,2 мм. Для теплоизоляции наружной боковой поверхности матрицы использовали графитовый войлок. Для создания более надёжного контакта между матрицей и пуансонами-электродами проводили предварительную подпрессовку порошковых смесей с усилием 4 кН. При помощи программируемого контроллера задавали программу прессования и спекания образцов. Процесс спекания контролировали в режиме реального времени с интервалом записи данных 0,5...5 с. Исходные данные для анализа процессов, происходящих во время спекания, были получены в текстовом формате и обрабатывались при помощи программы *Microsoft Excel*.

Температуру спекания контролировали термопарой (при нагреве пресс-формы до 600 °C) и пирометром (если температура нагрева превышала 600 °C). Термопара и пирометр измеряют температуру стенки графитовой

пресс-формы, поэтому в зависимости от природы исследуемого материала температура заготовки может быть на 50...160 °C выше зафиксированных значений [61; 153]. Для определения истинной температуры образца в работе [153] были проведены расчёты с использованием метода конечных элементов. Полученные результаты показали, что разница температуры между центром образца и его внешней стороной составляет 30 °C. В зоне контакта частиц порошка из-за повышенного сопротивления температура существенно превышает температуру внутри самих частиц.

### 2.3 Механическое смешивание порошков в шаровой мельнице

Для получения порошка любого металла в порошковой металлургии используется механическое измельчение. Как известно, наиболее целесообразно применять механическое измельчение при производстве порошков хрупких металлов и сплавов, таких как кремний, бериллий, сурьма, хром, марганец, ферросплавы, сплавы алюминия с магнием и др. При использовании в качестве сырья отходов, образующихся при обработке металлов, достигается наибольшая экономическая эффективность [35].

В настоящей работе измельчение проводили в шаровой вибрационной мельнице *FRITSCH PULVERISETTE 0*, так как вибрационные мельницы, обеспечивают быстрое и тонкое измельчение материалов. Это достигается путем передачи частых импульсов от стенок корпуса содержимому мельницы (размольные тела и измельчаемый материал). Большое число импульсов, воспринимаемых размольными телами в единицу времени, и их сложное движение определяют характер их воздействия на измельчаемый материал. Размольные тела подбрасываются, соударяются, вращаются и скользят по стенкам мельницы, оказывая на частицы измельчаемого материала во всех зонах мельницы в различных направлениях ударные, сжимающие и срезающие усилия переменной величины.

Ударный импульс отдельного размольного тела по сравнению с таковым в обычной шаровой мельнице относительно невелик. Однако большое число размольных тел в единице объема и высокая частота вибраций обеспечивают интенсивное измельчение и смешивание обрабатываемого материала.

## 2.4 Измерение микротвёрдости

При стандартном измерении по Виккерсу [120] в поверхность образца вдавливают алмазный индентор в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$ . После удаления нагрузки  $P=10\div 1000$  Н, действовавшей определенное время (10-15 с), измеряют диагональ отпечатка  $d$ , оставшегося на поверхности образца. Число твёрдости определяют делением нагрузки в килограммах на площадь боковой поверхности полученного пирамидного отпечатка  $HV = 1,854 P/d_2$  [121].

Измерение микротвердости образцов осуществляли на приборе типа ПМТ-3М в Институте атомной энергии НЯЦ РК. Принцип действия прибора основан на вдавливании алмазной пирамиды в исследуемый материал под нагрузкой равной 0,98 Н и измерении линейной величины диагонали полученного отпечатка. При исследовании металлического предмета расстояние от центра отпечатка до края предмета или между центрами соседних отпечатков составляло не менее двух диагоналей отпечатка. Диагональ отпечатка измеряли при помощи окулярного микроскопа. Микротвердость определяли по трём отпечаткам, результаты измерений усреднялись. Значение микротвердости вычисляли по формуле [121]:

$$H = \frac{1,8544 \cdot P}{C^2}, \quad (2.1)$$

где  $H$  – значение микротвердости ( $\text{Н}/\text{мм}^2$ );  $P$  – усилие (Н);  $C$  – диагональ отпечатка (мкм).

## 2.5 Металлографический и электронно-микроскопический анализы

Этапы изготовления металлографических шлифов изложены в работах [122 - 131].

Подготовка образцов для металлографического анализа включала известные операции и оборудование в следующей последовательности:

- вырезка образцов из пакетов на электроэрозионном станке;
- заливка образцов в эпоксидную или акриловую смолу;
- шлифовка поверхности образцов с применением абразивных шкур;
- полировка поверхности шлифов с использованием паст и суспензий;
- промывка и очистка в ультразвуковой ванне.

Шлифование образцов осуществляли на шлифовально-полировальном станке *FORCIPOL 1V*. На следующем этапе с применением алмазных паст зернистостью 14/10 и карбидокремниевых суспензий зернистостью 3 и 1 мкм на полировочных кругах производили полировку поверхности [122; 123; 124].

Завершающим этапом является промывка и очистка образцов с применением этилового спирта, которая осуществляется в ультразвуковой ванне. После очистки и высушивания на воздухе образцы хранились в эксикаторе. Контроль качества поверхности образцов в процессе шлифования и полировки производили на оптическом микроскопе *Olympus BX41M*.

Травление материалов на основе *Ti-Al-Nb* проводили в реактиве 50 % плавиковой кислоты (концентрированной) + 50% дистиллированной воды. Время травления составляло от 2 до 5 с.

Наблюдение и фотографирование микроструктуры объектов в настоящей работе проводили на световом металлографическом микроскопе *Olympus BX41M* в диапазоне увеличений от x50 до x1000. Съемка изображений выполнялась камерой *AxioCam MRc5*.

Исследования микроструктуры и распределения элементов по всей поверхности проводили с помощью растрового электронного микроскопа *JSM-6390* с энергодисперсионным анализатором *JED-2300*.

## 2.6 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре *PANalytical Empyrean* использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения в центре коллективного пользования на основе договора на оказание услуг при Томском государственном университете.

Как известно, рентгеноструктурный анализ решает такие задачи, как определение фазового состава материала по дифрактограммам, картинам, получаемым в результате интерференции рентгеновских лучей (обычно с длиной волны  $\lambda \sim 0,1$  нм), рассеянных электронами атомов облучаемого объекта [132]. Каждой фазе, обладающей своей кристаллической структурой, соответствует определенный набор межплоскостных расстояний, характеризующийся на рентгенограмме определенной системой линий (дифракционных максимумов) различной интенсивности. Зафиксировав зависимость интенсивности рассеяния  $I$  от угла дифракции  $\theta$ , и, зная длину волны излучения  $\lambda$ , при которой была записана рентгенограмма, можно определить значения межплоскостных расстояний  $d_{HKL}$ , а по ним – атомно-кристаллическую структуру вещества, то есть период, число и расположение атомов кристаллической структуры. Основной формулой для определения  $d_{HKL}$  во всех случаях является формула Вульфа-Брегга:  $2d_{HKL}\sin\theta = \lambda$ . Параметры кристаллической решетки вычисляются по «квадратичным формам» для разных сингоний. Для этого определяют индексы интерференции ( $HKL$ ) каждой линии рентгенограммы (проводят индицирование рентгенограммы). Индексы интерференции равны произведению миллеровских индексов семейства плоскостей ( $hkl$ ), отражение от которых дает данную линию на рентгенограмме, на порядок отражения  $n$ :

$H = nh; K = nk; L = nl$ . Определив местоположение линий на рентгенограмме (значение угла  $\theta$ ), по формуле Вульфа-Брегга рассчитывается набор межплоскостных расстояний  $d_{HKL}$ , соответствующих определенным значениям индексов  $HKL$ , которые позволяют установить с использованием специальной таблицы, какую фазу представляет исследуемый материал. После индирования рентгенограммы определяют размер (период) элементарной ячейки по известным из кристаллографии соотношениям. Для материала с кубической решеткой, например, период последней определяется из формулы:

$$a^2 = (d_{HKL})^2(H^2 + K^2 + L^2), \quad (2.2)$$

Обработку экспериментальных данных проводили методом полнопрофильного анализа с использованием компьютерной программы *Powder Cell 2.4*.

## 2.7 Просвечивающая электронная микроскопия

Известно, что одним из эффективных методов исследования в материаловедении является просвечивающая электронная микроскопия, позволяющая получать изображения с высоким разрешением (вплоть до  $\sim 1 \text{ \AA}$ ) и определять фазовый состав, кристаллическую структуру исследуемого материала благодаря микродифракционным картинам рассеяния электронов, аналогичным картинам при рассеянии рентгеновских лучей.

Для проведения ПЭМ-исследований модифицированных слоев материала толщина образцов не должна превышать  $1000 \text{ \AA}$ . Принимая во внимание требования к толщине образцов, были изготовлены фольги. Процедура приготовления фольг заключается в вырезке на электроискровом станке параллельно исследуемой поверхности пластинки толщиной  $\sim 300 \text{ мкм}$ ; из пластин с помощью штампа выбивали диски диаметром  $3 \text{ мм}$ ; далее эти диски полировали методом струйной электрополировки в

электролите, представляющем собой 10 % уксусно-хлорной раствор, а затем утоняли в царской водке.

Исследования проводили на микроскопе типа *FEI Tecnai G2 20 TWIN* в лаборатории микроскопии Новосибирского государственного технического университета по договору №30-05-15/16 от 20 сентября 2016 года. С целью определения химического состава локальных микрообъемов использовали приставку для микрорентгеноспектрального анализа. Для определения фаз использовался дифракционный анализ с использованием темнопольной методики и последующим индицированием микроэлектроннограмм [133; 134; 135].

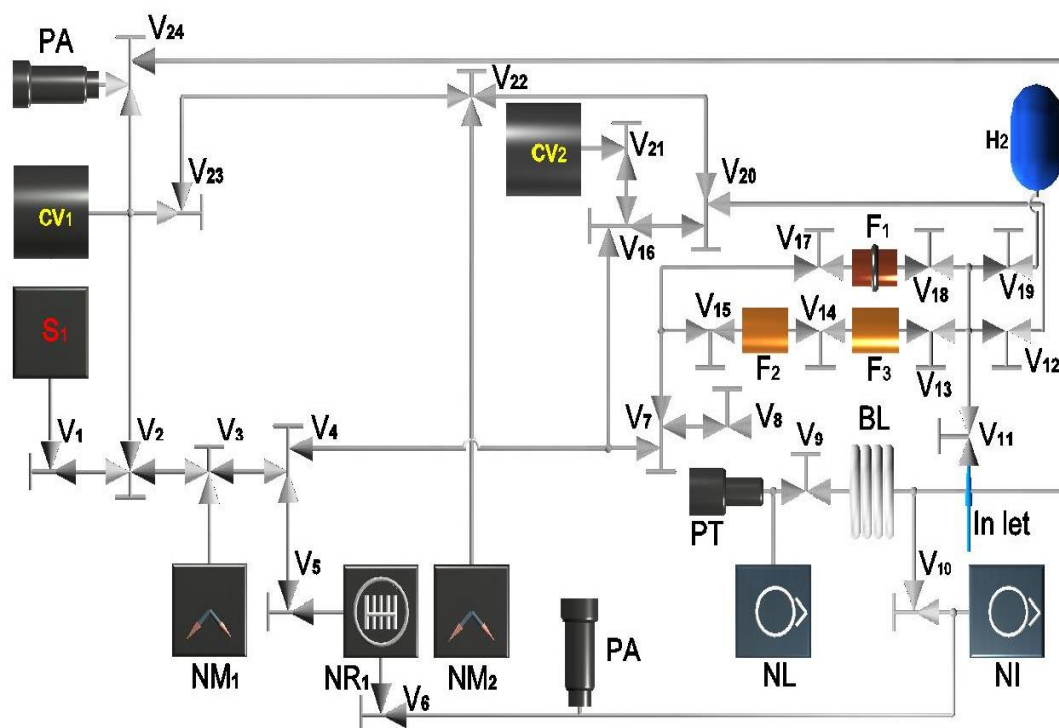
## **2.8 Исследования термодесорбции (ТДС) водорода в порошковых материалах**

ТДС-эксперименты материалов на основе *Ti-Al-Nb* проводили на экспериментальной установке ВИКА, ИАЭ НЯЦ РК, позволяющей проводить эксперименты по исследованию газовой выделению из различных материалов методом температурно-программируемой десорбции в интервале температур от 300 до 1800 К с масс-спектрометрической регистрацией выделяющихся газов [136]. На рисунке 2.4 представлена принципиальная схема экспериментальной установки ВИКА. Технические характеристики установки представлены в таблице 2.2.

Установка состоит из рабочей камеры, системы откачки и информационно-измерительной системы (ИИС). Дифференциальная система откачки, используемая для обеспечения требуемого давления в рабочей камере установки, состоит из форвакуумного безмасленного насоса *nDXSi10*, двух магниторазрядных насосов НОРД-100 и НОРД-250 и турбомолекулярного насоса *EXT 75DX*. Форвакуумный насос предназначен для предварительной откачки газов из рабочей камеры после загрузки образца в тигель. Магниторазрядные насосы НОРД-250 и НОРД-100



необходимы для откачки рабочей камеры и измерительного тракта в процессе отжига после загрузки образцов; а турбомолекулярный насос *EXT 75DX* служит для создания высокого вакуума в камере и измерительной части экспериментальной установки непосредственно в процессе эксперимента.



*PT, PA* – датчики давления; *NM1* – магниторазрядный насос НОРД – 100; *NM2* – магниторазрядный насос НОРД-250; *NR1* – турбо-молекулярный насос *EXT 75DX*; *NL* – насос *HBP 5 ДМ*; *BL* – азотная ловушка; *Ni* – спиральный насос *nDXSi10*; *S1* – квадрупольный анализатор остаточных газов (*RGA-100*); *CV1* рабочая камера для ТДС экспериментов; *CV2* – рабочая камера для насыщения образцов из газовой фазы; *V1,24* – вакуумные вентили; *F1* – палладий-серебряный фильтр; *F2, F3* – блок очистки инертных газов

Рисунок 2.4 – Принципиальная схема экспериментальной установки  
ВИКА

Таблица 2.2 – Технические характеристики установки ВИКА

Параметр	Значение
Интервал рабочих температур	от 300 до 1800 К
Давление в измерительном тракте при температуре тигля 1500 °С	$10^{-5}$ Па
Точность автоматического поддержания температуры относительно заданной	$\pm 0,5$ К
Диапазон скоростей нагрева образца	от 2 до 50 К/мин

Экспериментальная установка ВИКА автоматизирована. Изменение парциального давления газов в рабочей камере при нагреве исследуемого образца непрерывно регистрируется квадрупольным масс-спектрометром RGA-100, имеющим свое программное обеспечение. Аналоговый сигнал термопары, регистрирующей температуру образца, после аналого-цифрового преобразования поступает в виде цифрового кода в ПК *IBM-PC*, где обрабатывается и записывается в файл в виде таблицы. Система управления нагревом образца представляет собой комплект программных и аппаратных средств, предназначенных для ввода сигналов первичных преобразователей (датчиков) в виде напряжения, регистрации и представления данных в виде физических величин (мВ); подачу управляющего сигнала на высокоточный регулятор температуры (ВРТ-3). Система управления нагревом регулирует скорость нагрева образца в интервале от 2 до 50 К/мин; обеспечивает сбор и регистрацию информации с частотой 1 Гц в режиме реального времени; отображает полученную информацию на экране монитора; записывает измерительную информацию на накопитель ПЭВМ.

### ГЛАВА 3 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ *Ti-Al-Nb*, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ *SPS*

В данном разделе представлены результаты влияния температуры спекания на механические свойства, микроструктуру и структурно-фазовое состояние материалов на основе *Ti-Al-Nb*, полученных *SPS*-методом. Также приведены результаты распределения элементов в микроструктуре и химический состав интерметаллических соединений в материалах на основе *Ti-Al-Nb*, полученных при разных температурах [125; приложение А].

Для исследования возможности получения образцов со структурой орторомбической  $Ti_2AlNb$  -фазы методом *SPS* были выбраны порошковые смеси системы *Ti-Al-Nb* [126]. В результате исследования были определены оптимальные температуры спекания порошков на основе *Ti-Al-Nb* в указанном соотношении смеси.

На основании анализа литературных данных и рекомендаций, разработанных сотрудниками Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН нами был выбран диапазон режимов спекания. Спекание шихты на основе *Ti-Al-Nb* было проведено при температурах от 800° до 1550 °С. Средняя скорость нагрева была равна 100 °С/мин. Во время спекания к образцам была приложена осевая нагрузка 12 кН с самого начала эксперимента. После достижения максимальной температуры спекания образец выдерживался в течение 5 мин, после чего ток выключался. Изменение параметров режима в процессе спекания при 1100 °С представлено на рисунке 3.1. Данный режим был применен для проведения экспериментов по получению образцов при выбранных температурных интервалах. Технологические режимы спекания и свойства материалов на основе системы *Ti-Al-Nb* в процессе *SPS* приведены в таблице 3.1.

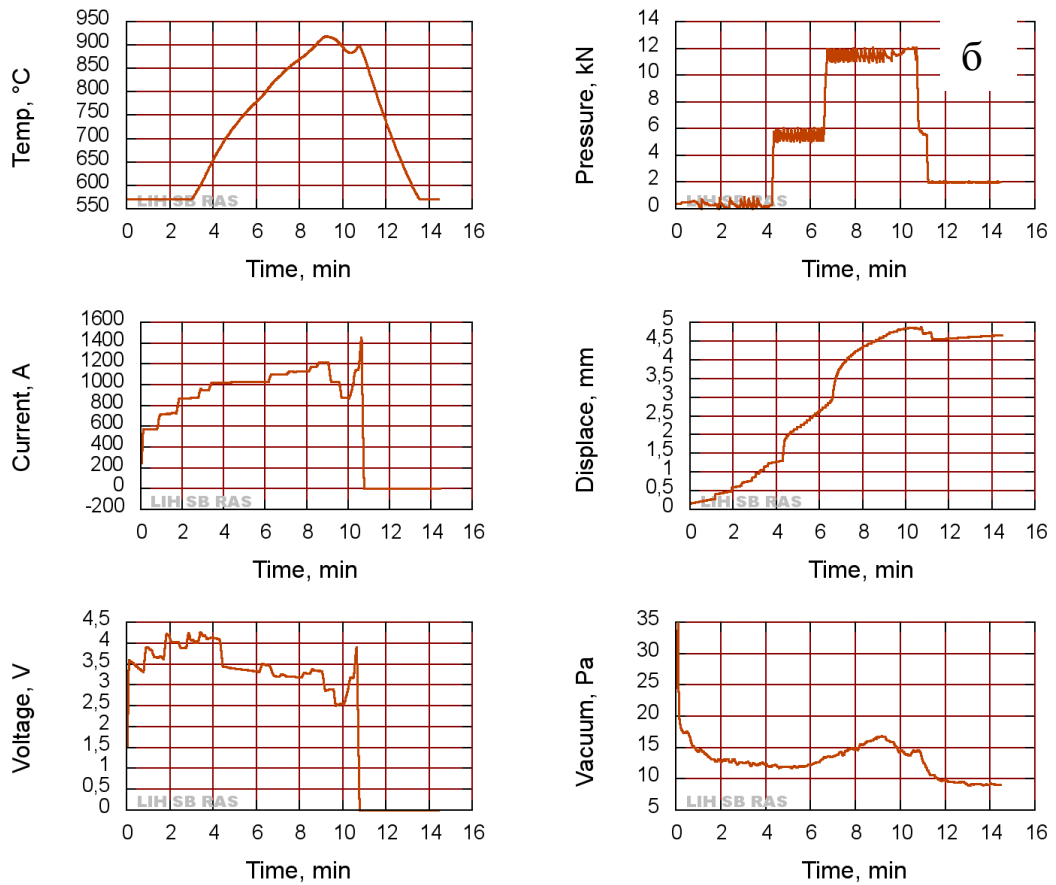


Рисунок 3.1 – Параметры спекания образцов, а) общие параметры в одном окне, б) параметры в раздельном виде

Таблица 3.1 – Технологические режимы *SPS* для получения материала на основе системы *Ti-Al-Nb*

Состав шихты	Температура спекания, °C	Время выдержки, мин	Скорость нагрева, °C/мин	Нагрузка, кН
<i>Ti-Al-Nb</i>	800	5	100	12
	900	5	100	12
	1000	5	100	12
	1100	5	100	12
	1200	5	100	12
	1300	5	100	12
	1550	5	100	12

### 3.1 Влияние температуры спекания на структуру материала на основе системы *Ti-Al-Nb*, полученного при разных температурах спекания

Результаты металлографических исследований микроструктуры материалов на основе системы *Ti-Al-Nb*, спеченных при температурах 800°C и 900 °C представлены на рисунках 3.2 и 3.3, соответственно. Неоднородная структура, содержащая частицы серого и светло серого цвета размером от 10 до 28 мкм, является основной структурной составляющей. Также наблюдается значительное количество выделений черного цвета, размером от 10 до 60 мкм [127].

Для определения элементного состава фаз, спеченных при температурах 800°C и 900°C было проведено картирование (рисунки 3.4 и 3.5). Степень взаимодействия характеризуется образованием соединения *TiAl* и, как минимум, твердого раствора алюминия в титане. Результаты анализа показывают наличие довольно обширных областей с усредненным составом *TiAl*. Косвенно это предположение подтверждается уменьшением

содержания алюминия в композиционной структуре материала до 17 ат. %. Если наложить карты распределения химических элементов на микроструктуру, то получим, что зеленная область состоит из ниобия, красная область из титана, синяя область состоит из алюминия.

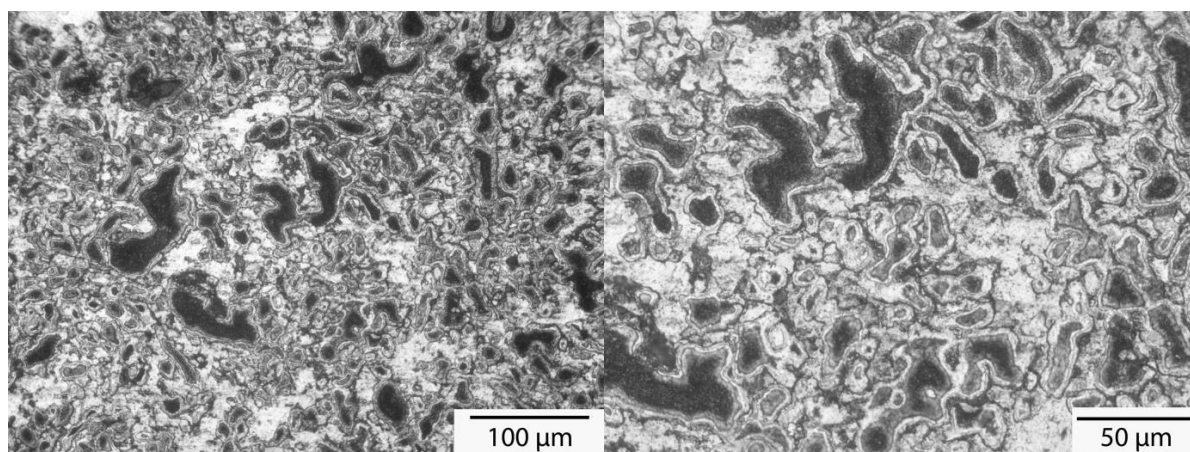


Рисунок 3.2– Микроструктура материала, спеченного при температуре 800 °C

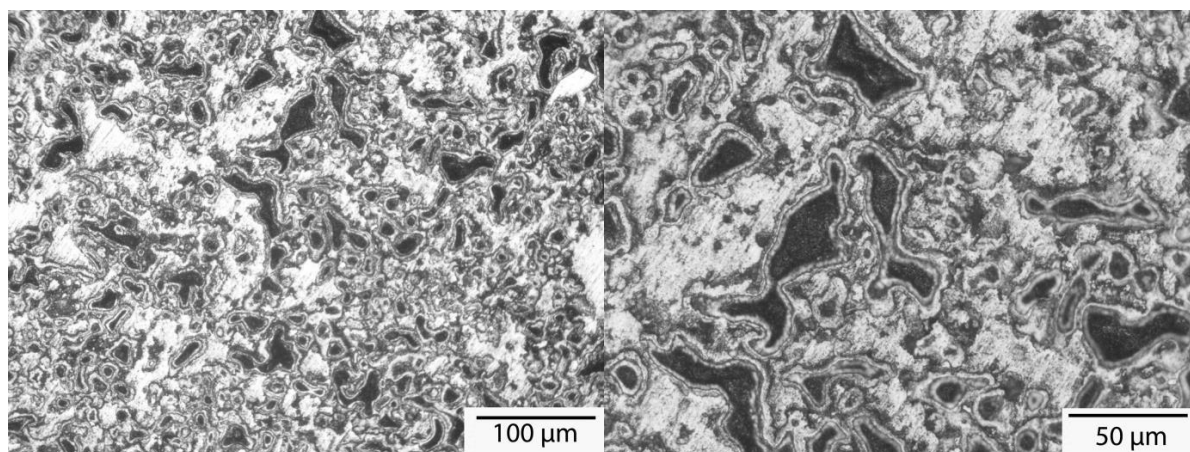


Рисунок 3.3 – Микроструктура материала, спеченного при температуре 900 °C

В таблицах 3.2 и 3.3 приведены результаты локального распределения элементов в массовых и атомных соотношениях [126; 127]. При температуре плавления алюминия 660°C, когда значительная часть алюминия уже расплавилась, в системе *Ti-Al*, в отличие от систем с легкоплавкой

эвтектикой, начинается интенсивная экзотермическая реакция [1; 2; 3]. При температуре ниже 1027 °C происходит одностороннее растворение жидкого алюминия в твердом титане, а при повышении температуры растворимость твердого титана в расплаве заметно увеличивается, что является особенностью системы *Ti-Al*. На этой стадии происходит основное превращение продукта, а именно, в расплаве алюминия кристаллизуются зерна новой фазы *TiAl* и *Ti<sub>3</sub>Al*. Реакция тормозится с сокращением доли расплава. Изотермическое сечение диаграммы состояния *Ti-Al-Nb* при температуре 900 °C представлено обширными однофазными, двухфазными и трехфазной областями [29]. Область существования *Ti<sub>2</sub>AlNb*-фазы расширяется и занимает площадь *Ti-(25-32)Al-(14-31) Nb* ат. %. При более низких температурах, положение фазовых областей определить затруднительно вследствие низких коэффициентов диффузии элементов *Ti* и *Nb* в образовавшейся упорядоченной структуре. О-фаза может растворять значительные количества  $\beta$ -стабилизаторов, таких как *Mo*, *Ta*, *Cr* и *V* [137]. Из анализа приведенных данных видно, что полученные нами результаты анализа картирования соответствуют вышеуказанным известным результатам.

Результаты металлографического анализа свидетельствуют о том, что изменение температурного режима спекания приводит к заметному изменению микроструктуры полученного материала на основе системы *Ti-Al-Nb*. Как видно из рисунка 3.6, микроструктура образца, спеченного при температуре 1000 °C становится более однородной по сравнению с образцами, спеченными при температурах 800° и 900 °C. Размер выделенной черным цветом области уменьшился до 11-15 мкм, а область светло серого цвета имеет размер 18-27 мкм [138].

На рисунке 3.7 представлены результаты оценки содержания элементов в композиционной структуре материала на основе системы *Ti-Al-Nb*, спеченного при температуре 1000 °C.

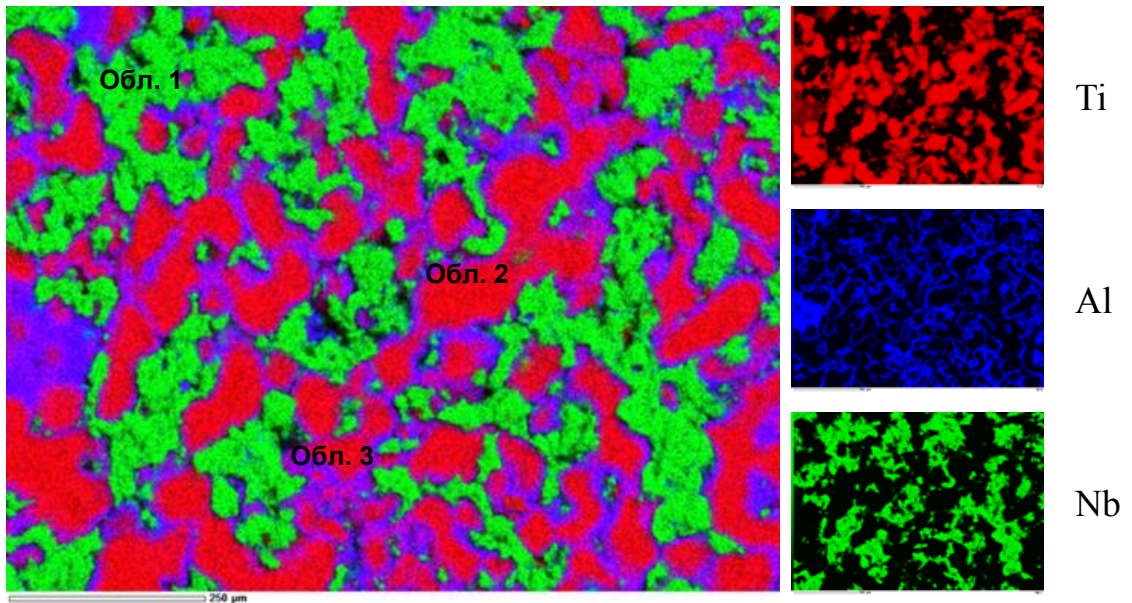


Рисунок 3.4—Результаты ЭДС-анализа материала ,спеченного при температуре 800 °С

Таблица 3.2— Химический состав локально выделенной области материала, спеченного при температуре 800 °С

	<i>Ti</i>		<i>Al</i>		<i>Nb</i>	
	<i>Mass. %</i>	<i>Atom%</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>
Обл. 1	0,58	1,09	1,04	3,47	98,38	95,44
Обл. 2	96,98	94,74	2,99	5,20	0,03	0,01
Обл. 3	54,12	47,66	28,4	44,4	17,48	7,94



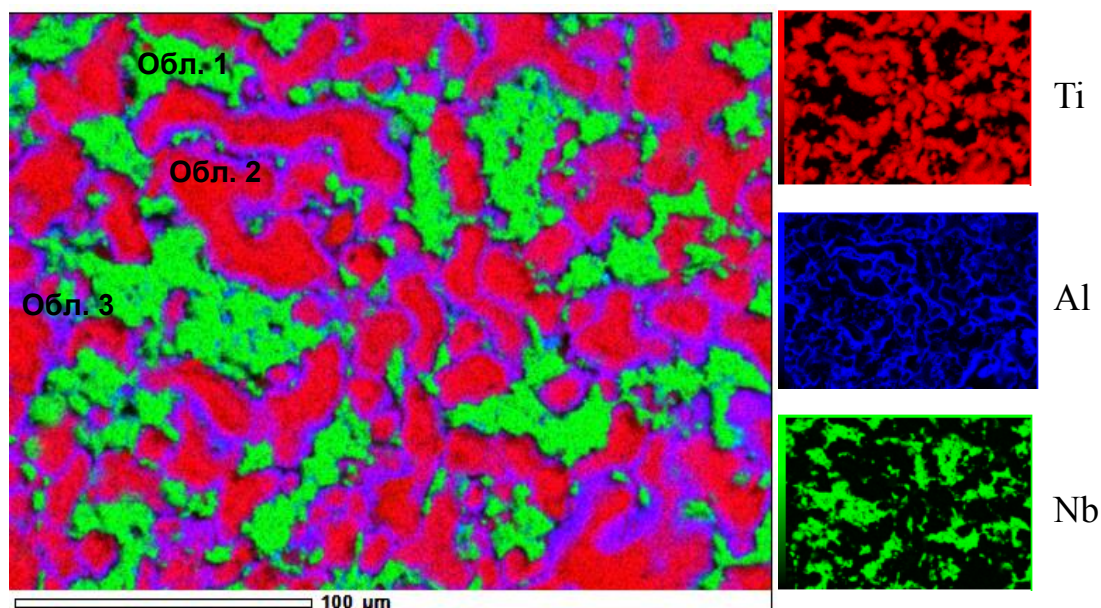


Рисунок 3.5–Результаты ЭДС-анализа материала, спеченного при температуре 900 °С

Таблица 3.3–Химический состав локально выделенной области материала, спеченного при температуре 900 °С

	<i>Ti</i>		<i>Al</i>		<i>Nb</i>	
	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>
Обл. 1	1,15	2,18	0,55	1,84	98,3	95,99
Обл. 2	96,04	93,96	3,28	5,70	0,68	0,34
Обл. 3	66,72	53,74	31,97	45,71	1,31	0,54

По полученным картам распределения можно сделать выводы о наличии существенно обедненных и обогащенных тем или иным элементом областях. Наибольшая неоднородность наблюдается в областях с содержанием ниобия 93,34 ат. %, выделенных зеленым цветом (область 1). Остальные выделенные области показывают разные соотношения элементов *Ti*, *Al*, *Nb*. По

результатам распределения элементов по областям, особенно по границам каждой области, приведенным в таблице 3.4, можно заключить, что спекание при  $1000^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию фазы взаимодействия ниобия с алюминием и титаном по границам ниобия окружающей сплошным слоем шириной 2...3 мкм. Элементный состав этих структурных составляющих материала, возможно, соответствует интерметаллидным соединениям типа  $Nb_3Al$  с частично замещенными титаном атомами ниобия и  $Nb_2Al$  растворенным в структуре титана. Результаты картирования в элементных соотношениях, приведенные в таблице 3.4, соответствуют составу интерметаллидной фазы  $Ti_2AlNb$ . Известно из литературных данных [135], что изотермическое сечение диаграммы состояния  $Ti-Al-Nb$  при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  представлено обширными однофазными, двухфазными и трехфазными областями. Область существования  $Ti_2AlNb$ -фазы расширяется и занимает площадь  $Ti-(25-32)Al-(14-31)Nb$  ат.%. При более низких температурах положение фазовых областей определить затруднительно вследствие низких коэффициентов диффузии элементов  $Ti$  и  $Nb$  в образовавшейся упорядоченной структуре.

В работе [139] была изучена эволюция состава, микроструктуры и свойств материалов на основе  $Ti_3Al$  в различных температурно-временных условиях. Авторы установили, что интерметаллиды начинают образовываться при  $1000^{\circ}\text{C}$  и имеют сложное многофазное строение: идентифицированы исходные компоненты ( $Ti$ ) и новые интерметаллидные фазы  $Ti_3Al$ ,  $Ti_2Al$ .

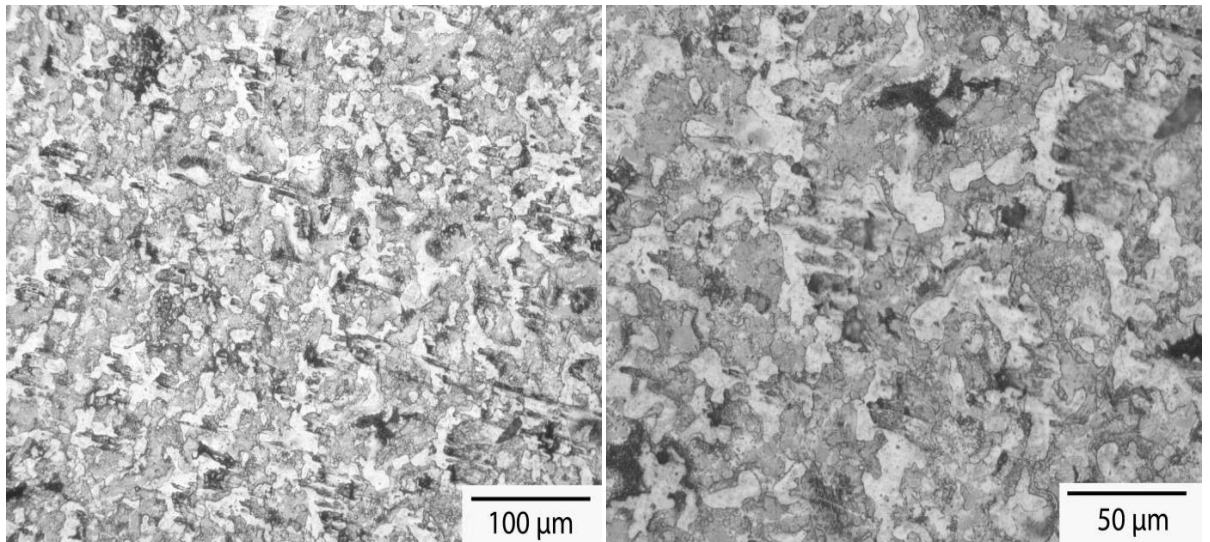


Рисунок 3.6–Микроструктура материала, спеченного при температуре 1000 °С

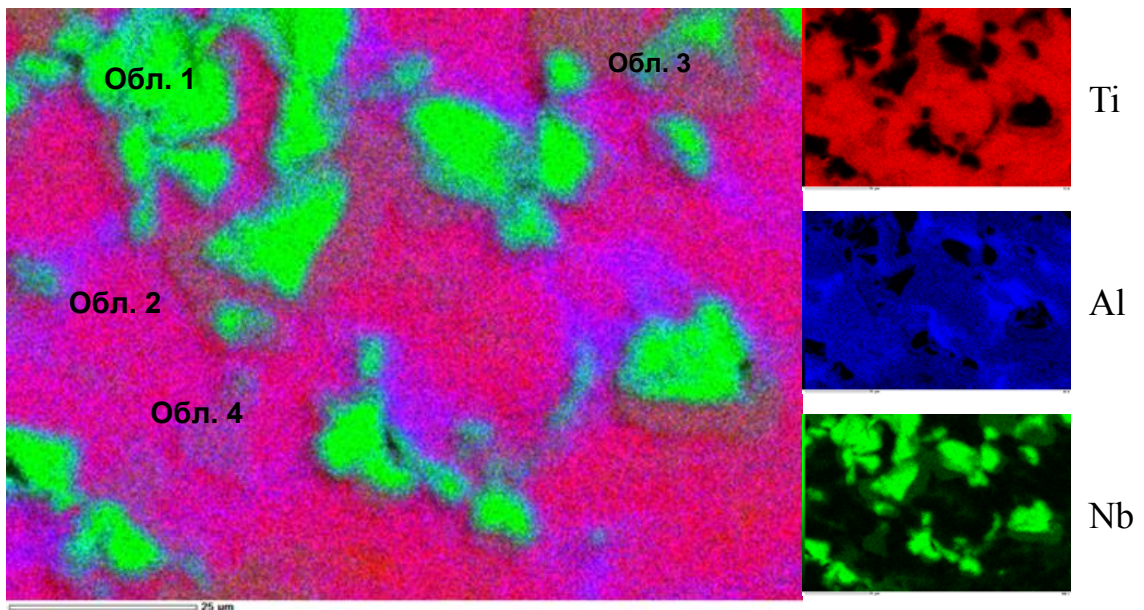


Рисунок 3.7–Результаты энергодисперсионного анализа материала, спеченного при температуре 1000 °С

Таблица 3.4– Химический состав локально выделенных областей материала, спеченного при температуре 1000 °С

	<i>Ti</i>		<i>Al</i>		<i>Nb</i>	
	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>
Обл. 1	0,66	1,22	1,65	5,44	97,69	93,34
Обл. 2	77,49	69,23	18,13	28,75	4,38	2,02
Обл. 3	53,43	58,22	11,38	22,01	35,2	19,77
Обл. 4	58,06	60,12	13,41	24,64	28,53	15,23

Металлографический анализ поверхности образцов, спеченных при температурах 1100°, 1200 °С, показал смешанную неоднородную микроструктуру, состоящую из мелких и крупных зерен с нерегулярной пластинчатой структурой предполагаемых интерметаллидных фаз –  $Ti_3Al$ ,  $Nb_2Al$  и дисперсных выделений фазы –  $Ti_2AlNb$  [127]. На рисунках 3.8 и 3.9 приведены обнаруженные достаточно крупные участки непрореагировавшего ниобия и титана. Следует обратить внимание на низкую скорость растворения частиц титана и ниобия при данных температурах. Нерастворившиеся частицы окружены сосредоточенной зоной мелких пор, которые возникают, вероятно, в результате неравенства коэффициентов диффузии элементов. Очевидно, диффузионный поток в основном направлен от алюминия и титана к ниобию. Атомы, которые не успевают диффундировать в алюминий и титан образуют поры.

В работе [140] был проведен анализ микроструктуры алюминидов титана, спеченных при 1200 °С. Результаты показали особенности формирования структуры при спекании композиций на основе  $Ti-Al-Nb$ ,

который содержит повышенное содержание  $\beta$ -стабилизирующего элемента и микроструктуру из тонких ламелей  $Ti_2AlNb$ -фазы.

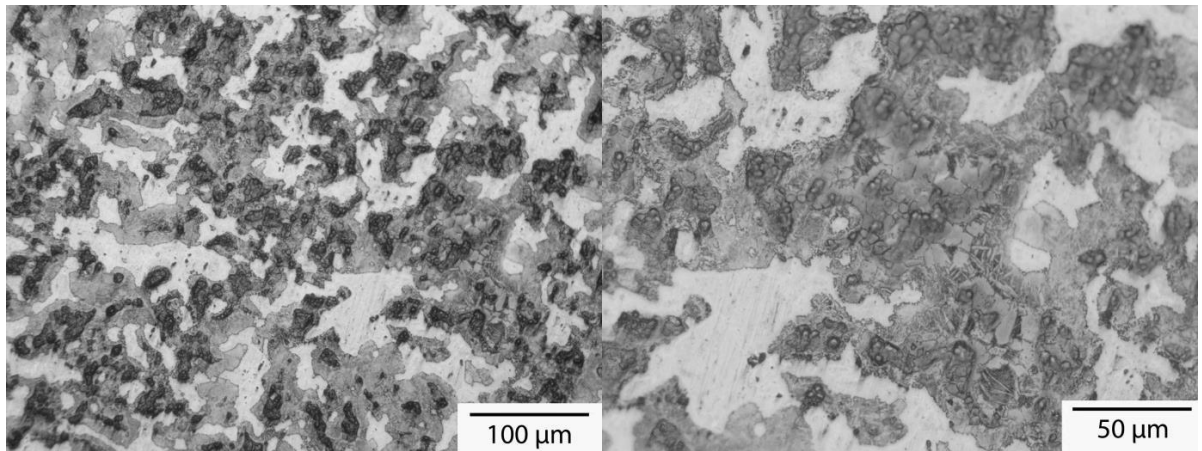


Рисунок 3.8–Микроструктура материала, спеченного при температуре 1100 °C

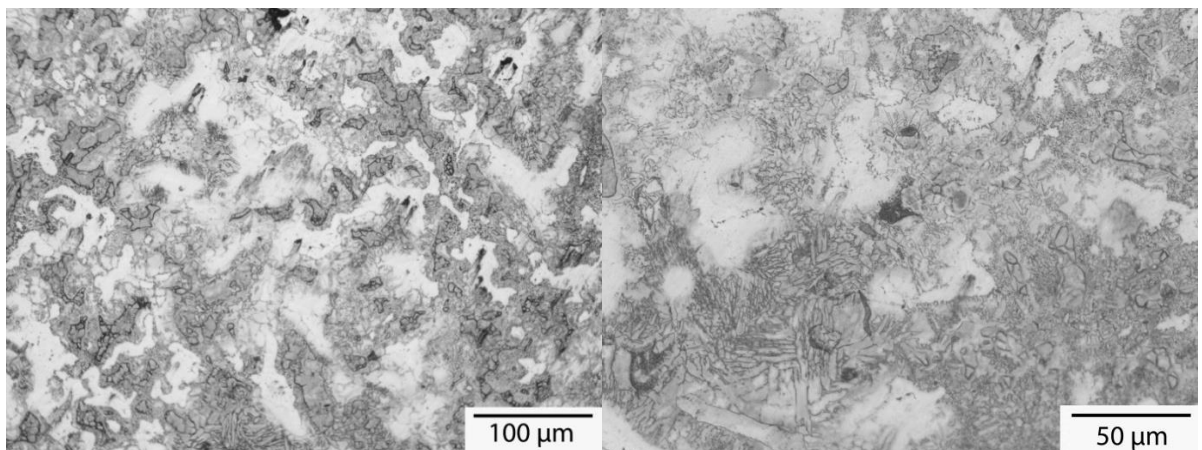


Рисунок 3.9–Микроструктура материала, спеченного при температуре 1200 °C

Полученные результаты показывают, что увеличение температуры спекания приводит к формированию обширной структурной составляющей, полностью заполняющей микроструктуру между образованиями с высоким содержанием титана и ниобия. При анализе полученных данных электронной микроскопии и локального элементного анализа выявлена объемная неоднородность формирования идентифицированных фаз ( $Ti_3Al$ ,  $Nb_2Al$ , и

$Ti_2AlNb$ - фазы) в исследуемых образцах. Полученные карты распределения элементов (рисунки 3.10, 3.11) указывают на неравномерность диффузии компонент по объему образцов. В образцах, полученных при относительно низких температурах спекания ( $1100^{\circ}C, 1200^{\circ}C$ ), присутствуют области преимущественного скопления ниобия. Поскольку температура плавления ниобия составляет  $2468^{\circ}C$ , отсутствие его растворения при *SPS* объяснимо. Анализ распределения элементного состава область 3, рисунок 3.10, область 2, рисунок 3.11, идентифицированные как частицы  $\alpha_2$ -фазы, показывает повышенное содержание титана и алюминия в соотношении 3:1. Выделенные область 2 (рисунок 3.10) и область 1 (рисунок 3.11) [127] представляют собой предполагаемую  $Ti_2AlNb$ -фазу. Также по распределению элементного состава наблюдалось совпадение соотношения элементов  $Nb_2Al$ -фазы. Элементный состав всех указанных областей приведен в таблицах 3.5 и 3.6. Видно, что при температурах  $1100^{\circ}C, 1200^{\circ}C$  процессы диффузии ниобия в титане медленнее, чем диффузия алюминия в титан. Равновесные концентрации ниобия, содержащиеся в системе  $Ti-Al-Nb$ , не позволяют получить однородного распределения при данной температуре. Как следует из результатов распределения элементного состава, основными соединениями интерметаллидов при спекании являются фазы- $Ti_3Al, Nb_2Al, Ti_2AlNb$ .

Исследование морфологии поверхности образцов материала, спеченных при температурах  $1300^{\circ}C$ , показало образование однородной ламельной структуры, состоящей из крупных и мелких пластин [141]. По результатам исследования микроструктуры можно сказать, что образцы состоят из трех интерметаллидных фаз, которые представляют собой:  $Ti_3Al$ -фаза, темная –  $Nb_2Al$  и орторомбическая  $Ti_2AlNb$  – фаза, которая позволяет повысить пластические свойства материала (рисунок 3.12). Ламельная структура представляет собой полностью сдвойникованные пластины  $\gamma$ -фазы, по границам которых расположены тонкие прослойки фазы  $Ti_3Al$ . Как известно, в зависимости от скоростей кристаллизации и охлаждения толщина  $\gamma$  -

пластин и  $\alpha_2$ - прослоек может колебаться от десятых долей до нескольких микрометров [100].

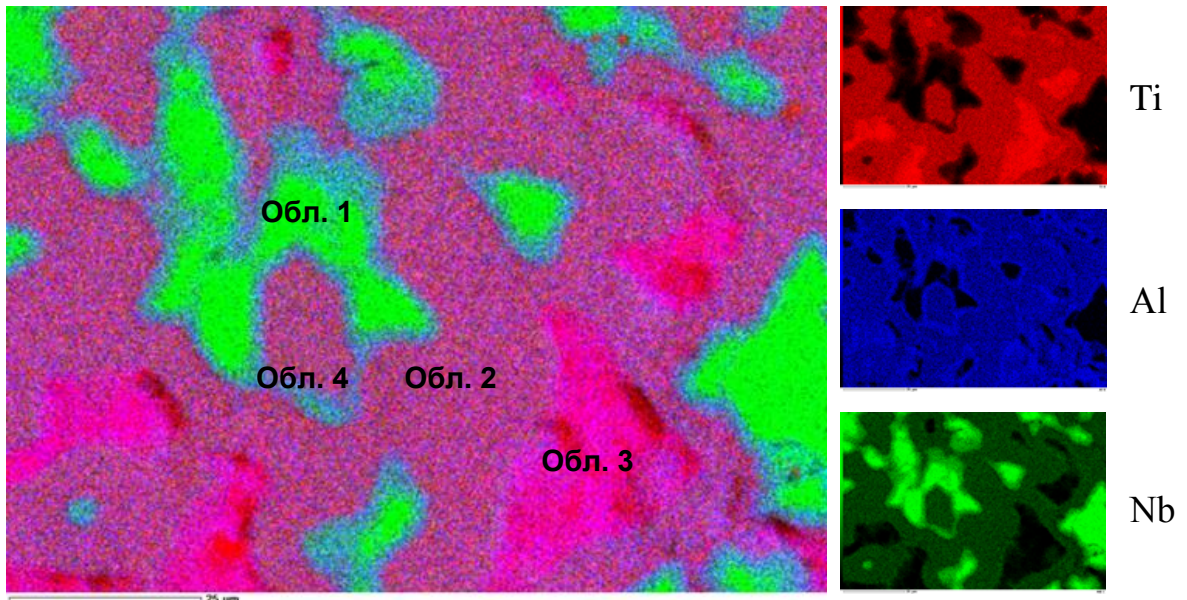


Рисунок 3.10 –Результаты карттирования материала, спеченного при температуре 1100 °С

Таблица 3.5–Химический состав локально выделенных областей материала, спеченного при температуре 1100 °С

	<i>Ti</i>		<i>Al</i>		<i>Nb</i>	
	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>
Обл. 1	0,16	0,32	0,10	0,35	99,73	99,34
Обл. 2	51,82	56,97	11,35	22,15	36,83	20,87
Обл. 3	76,35	70,56	15,61	25,61	8,04	3,83
Обл. 4	26,19	33,62	10,84	24,70	62,97	41,68

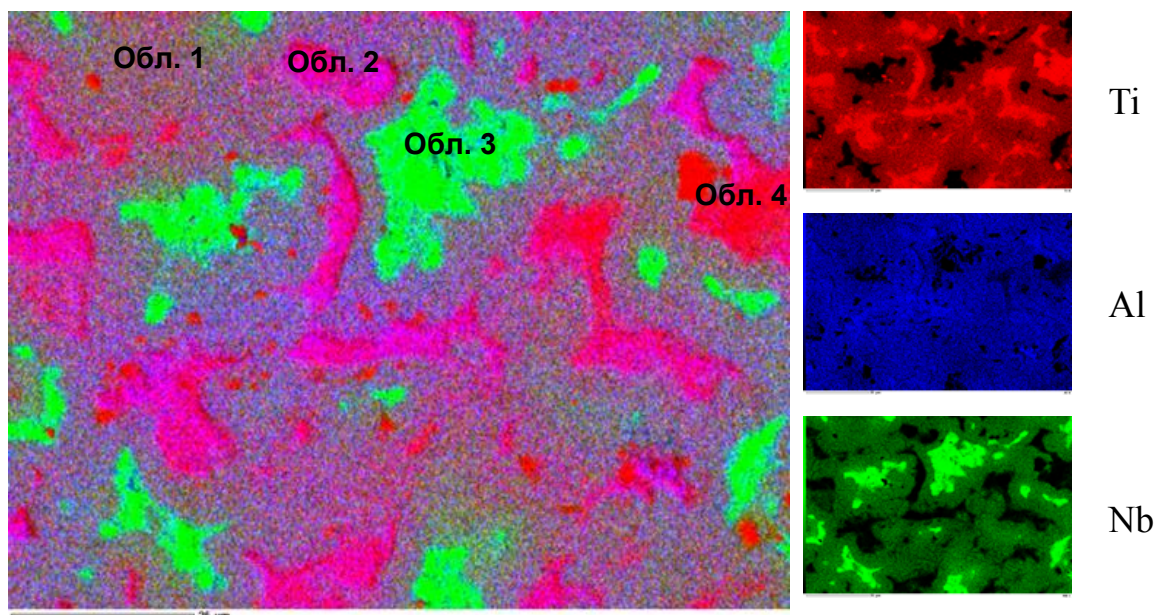


Рисунок 3.11 –Результаты карттированияматериала, спеченного при температуре 1200 °С

Таблица 3.6– Химический состав локально выделенных областей материала, спеченного при температуре 1200 °С

	<i>Ti</i>		<i>Al</i>		<i>Nb</i>	
	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>
Обл. 1	47,77	53,66	11,37	22,68	40,86	23,66
Обл. 2	75,50	68,78	17,17	27,48	7,32	3,44
Обл. 3	0,94	1,70	2,68	8,58	96,38	89,72
Обл. 4	86,34	81,93	9,52	16,04	4,14	2,03

На рисунке 3.13 представлены результаты оценки содержания элементов в структуре материалов, спеченных при температуре 1300 °С. По данным картированияна поверхности образцов уже наблюдается однородное распределение элементов в структуре сплава. Результаты анализа



элементного содержания выделенной области приведены в таблице 3.7. На основе анализа результатов картирования можно заключить, что материал, спеченный при температуре  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  содержит интремаллические соединения  $Ti_3Al$ ,  $Nb_2Al$  и  $Ti_2AlNb$  [126; 140].

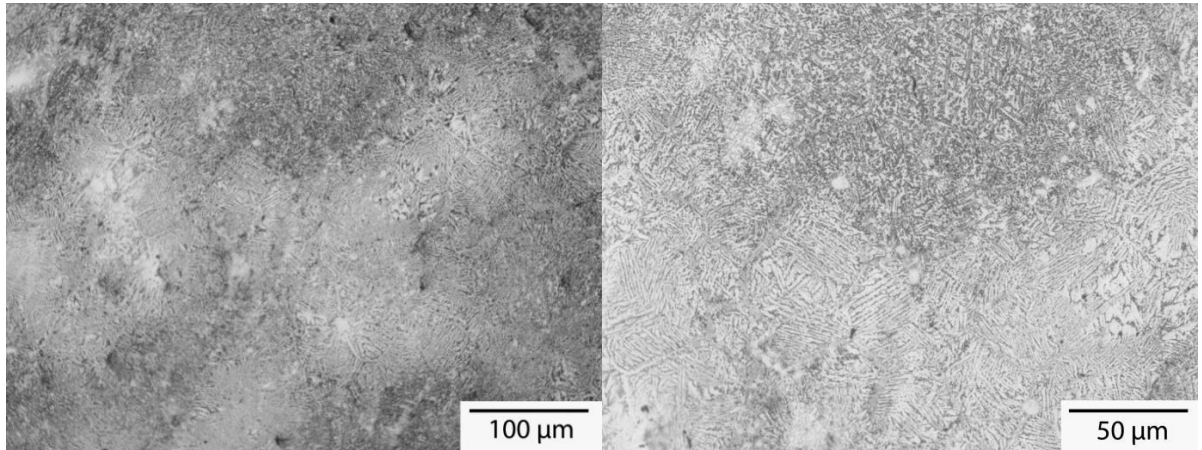


Рисунок 3.12 – Микроструктура материала, спеченного при температуре  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

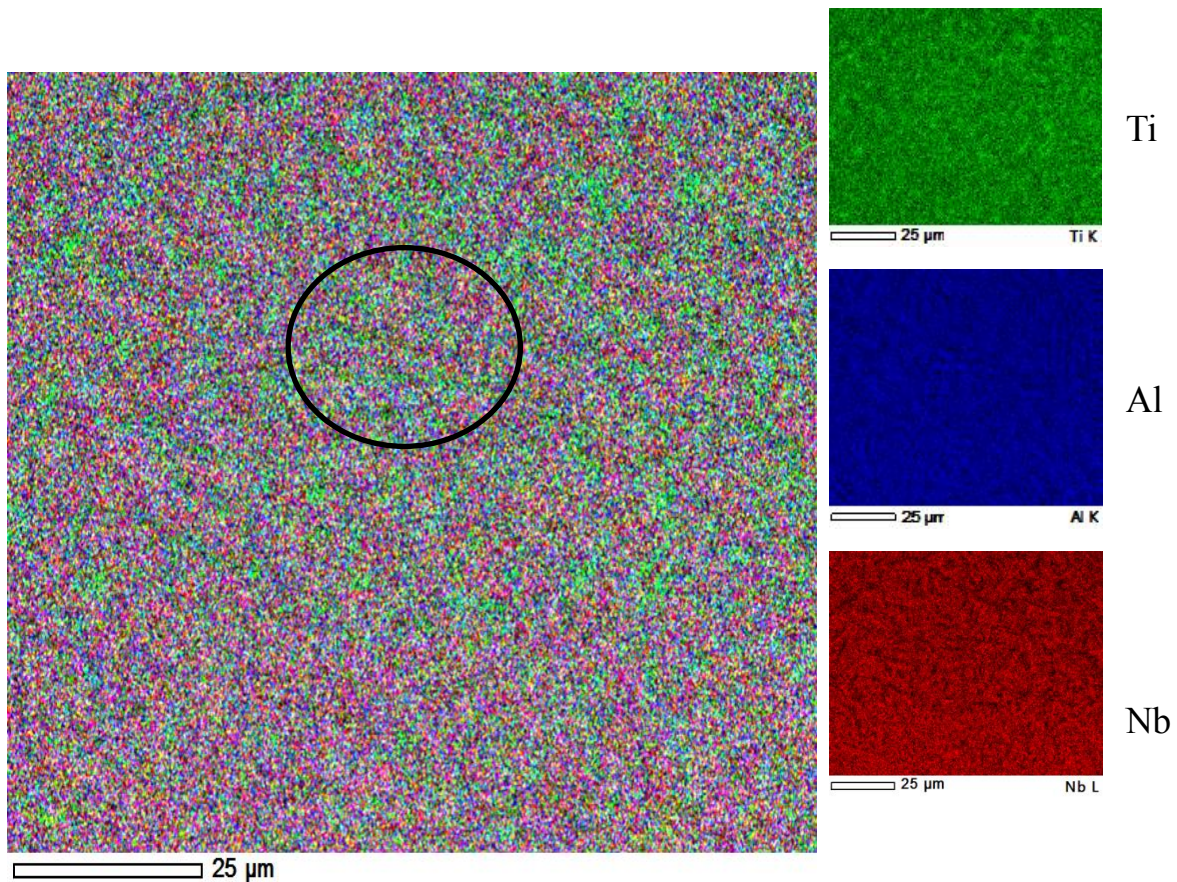


Рисунок 3.13 – Результаты картирования материала, спеченного при температуре  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 3.7– Химический состав локально выделенных областей материала, спеченного при температуре 1300 °С

	<i>Ti</i>		<i>Al</i>		<i>Nb</i>	
	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Mass. %</i>	<i>Atom %</i>
Обл. 1	44,95	50,80	12,03	24,03	43,02	25,07

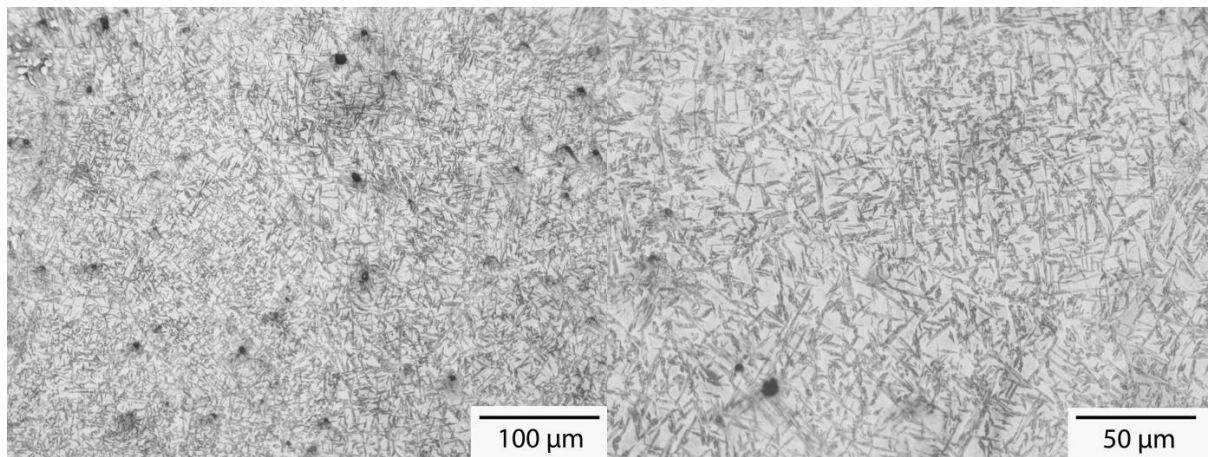


Рисунок 3.14 –Микроструктура материала, спеченного при температуре 1550 °С

Как известно, при термической обработке возможно образование трех основных типов структур интерметаллида на основе титана: lamellarную, рекристаллизованную и бимодальную [143]. Исследованиями кроструктуры материала на основе системы *Ti-Al-Nb*, спеченного при температуре 1550 °С, показали образование однородной lamellarной микроструктуры, состоящей из крупных и мелких пластин, как видно из рисунок 3.14. С увеличением температуры происходит уменьшение усредненных размеров структурных составляющих.

На рисунке 3.15 представлены результаты анализа картирования материала на основе системы *Ti-Al-Nb*, спеченного при температуре 1550 °С.

Полученный результат исследования распределения элементов в структуре материала показывает гомогенное распределение элементов в образце. Таким образом, результаты микрорентгеноспектрального анализа подтверждают образование интерметаллидов  $Nb_2Al$ ,  $Ti_3Al$  и орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы, наблюдаемые в структуре материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$  после спекания при  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  [141].

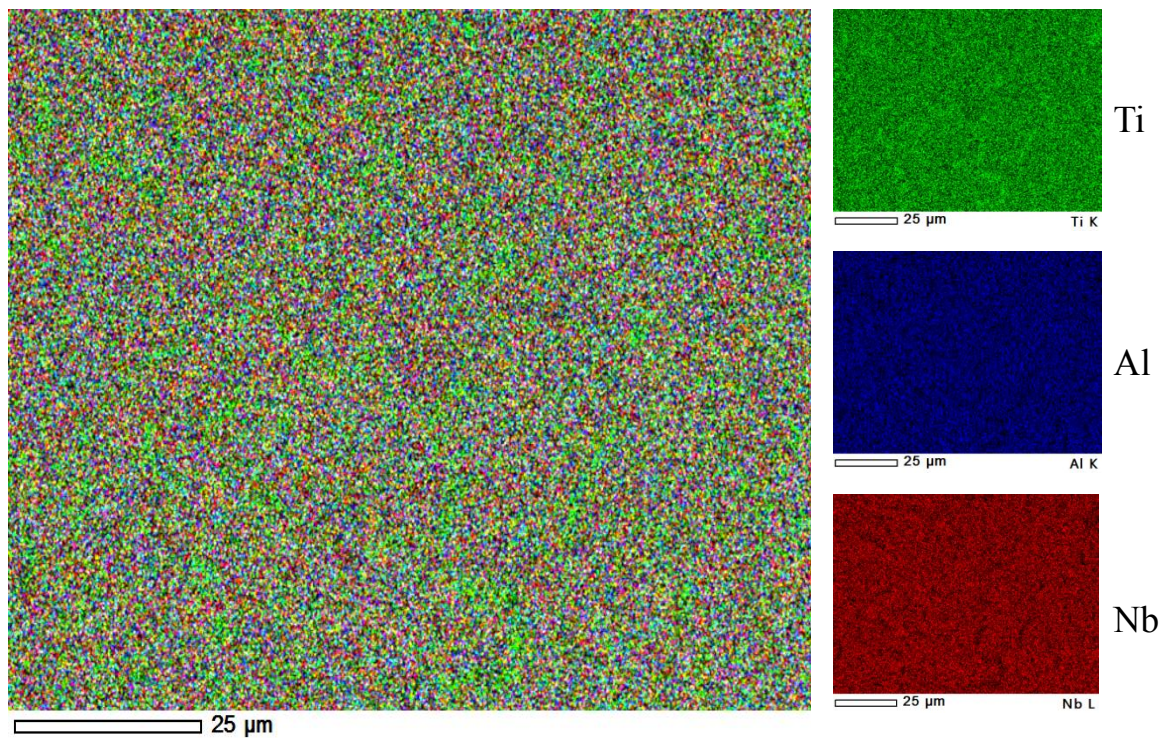


Рисунок 3.15 –Результаты карттирования материала при температуре  $1550\text{ }^\circ\text{C}$

Проведенные исследования микроструктуры материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$  показывают образование ламельной микроструктуры при температурах выше  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Также результаты анализа карты распределения элементов указывают на активные процессы диффузии в системе  $Ti-Al-Nb$  выше температуры  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , которые приводят к образованию более однородной микроструктуры по всему объему образцов.

### 3.2 Исследование структурно-фазового состояния материала на основе системы $Ti-Al-Nb$ , полученного при разных температурах спекания

Рентгеноструктурный фазовый анализ шихты, полученной с помощью шаровой мельницы в течение 80 мин (рисунок 3.16), показал, что основными фазовыми составляющими являются  $\alpha-Ti$  с гексагональной кристаллической решеткой пространственной группы  $P63/mmc$ ,  $\beta-Nb$  с объемноцентрированной кубической решеткой пространственной группы  $Im\bar{3}m$  и металлический алюминий с гранецентрированной кубической решеткой пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ . Также на дифрактограмме видно, что в процессе механоактивации образовалось интерметаллическое соединение  $AlNb_2$ . Можно с уверенностью говорить о присутствии интерметаллидных соединений  $Al$ ,  $Ti$  и  $Nb$  различной стехиометрии, т.к. на дифрактограмме присутствуют линии, близкие к наборам линий других интерметаллических соединений.

Результаты исследования структурно-фазового состава материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$  в зависимости от режимов спекания показаны на рисунке 3.17. Рентгенофазовый анализ образцов, полученных при температурах спекания  $800^\circ \dots 1000^\circ C$ , довольно схож и характеризуется идентификацией следующих фаз: 1) металлического ниобия  $\beta-Nb$  с параметром решетки 0,330 нм; 2) интерметаллидной фазы  $Ti_3Al$  с гексагональной решеткой (пространственная группа  $P63/mmc$ ); интерметаллидной фазы  $TiAl$  с тетрагональной решеткой (пространственная группа  $P4/mmm$ ) с параметрами решетки  $a = 0,400$  нм и  $c = 0,408$  нм. Положения большей части дифракционных линий такой решетки совпадают с линиями ГЦК-решетки алюминия, что делает затруднительной идентификацию твердого раствора на основе металлического алюминия в случае соответствия параметра его решетки этим значениям. Идентифицировать интерметаллид  $TiAl$  удалось по наличию

самостоятельных пиков этой фазы, не совпадающей с линиями указанных твердых растворов и других идентифицированных фаз.

Похожая ситуация обстоит с идентификацией линий интерметаллидной  $Ti_3Al$ -фазы, совпадающей по положению основных сильных линий с линиями твердого раствора на основе  $\alpha-Ti$ . Параметры решетки  $a$  и  $c$   $Ti_3Al$ -фазы в образцах по результатам измерений составили  $a = 0,580$  нм и  $c = 0,467$  нм, соответствующие параметрам решетки для раствора на основе  $\alpha-Ti$ с вдвое меньшим параметром решетки  $a = 0,290$  нм, и таким же параметром решетки  $c = 0,467$  нм [142].

На дифрактограммах образцов после спекания при  $800^\circ\text{C}$  обнаруживаются пики  $\alpha-Ti$  со значением параметра решетки  $a = 0,295$  нм, соответствующим исходному состоянию этой фазы в смесях. Интенсивность пиков  $\alpha-Ti$  в образцах более чем в 10 раз ниже, чем у линий фазы, идентифицируемой как  $Ti_3Al$ , что указывает на значительную степень взаимодействия  $Ti$  и  $Al$ . Результаты локального элементного анализа выявили наличие структурных составляющих (в виде узких областей вокруг границ зерен титана) с составом  $AlTi_{2+x}Nb_y$ , где  $x$  варьируется в пределах от -1 до 4 при значениях  $y$  на уровне 0,05. Увеличение ( $\times 500$ ), при котором проводилось исследование, к сожалению, не позволяло сделать уверенное утверждение об однофазности указанных областей. При этом, усредненный состав в пределах границ областей с высоким содержанием титана соответствовал  $Al_xTi_{1-x}$  со значениями  $x$  на уровне 0,1. Объемная доля таких областей по оценке составляет не менее 20 %, что вынуждает приписать соответствие этих областей фазе неупорядоченного твердого раствора на базе  $\alpha-Ti$  с уменьшенными параметрами решетки.

Известно [144], что взаимодействие в системе  $Ti-Al$  начинается с плавления алюминия. Далее характер процесса фазообразования зависит от соотношения компонентов смеси. Ниобий смещает линию  $\alpha$ -перехода (температуру  $T_\alpha$ ) в сторону алюминия и уменьшает протяженность  $(\alpha+\gamma)$ -области. При постоянном содержании алюминия это приводит к увеличению

доли  $\alpha_2$ -фазы в  $(\gamma+\alpha_2)$ -сплавах и измельчению микроструктуры [145]. Как видно из дифрактограммы (рисунок 3.17), при температуре 1000 °С наблюдается двукратное уменьшение содержания  $\beta$ -Nb и увеличение интенсивности линий фазы  $Ti_3Al$  на 30 %. Значение параметров решетки этой фазы несколько изменяется в сторону увеличения параметра  $c$ . Линии интерметаллида  $TiAl$  практически исчезают. Значительно возрастает интенсивность линий  $Nb_3Al$ , и появляется новая фаза, соответствующая интерметаллиду  $Nb_2Al$  с тетрагональной решеткой (пространственная группа  $P4_2/mnm$ ). Значения параметров решетки, определенные по дифрактограмме, составили  $a = 0,996$  нм и  $c = 0,518$  нм, что достаточно близко к значениям базы данных ( $a = 0,9943$  нм и  $c = 0,5186$  нм). Исследование микроструктуры на поверхности образца выявило наличие преимущественно четырехфазной структуры, состоящей из двух относительно крупных «островных» образований с преимущественными составами  $AlTi_{2+x}Nb_y$  и  $(Al_zTi_{1-z})Nb_{2+x}$ , где варьируется в пределах от 0,2 до 1 значения  $y$  находятся на уровне 0,05, значения  $z$  варьируются в пределах 0,5 до 0,7. В структуре областей с высоким содержанием ниобия удается выделить подструктуры с составами  $(Al_zTi_{1-z})Nb_{5+x}$  в центрах областей и близких к  $(Al_zTi_{1-z})Nb_2$  на их перифериях. Третья структурная составляющая обнаружена в обеих композициях и имеет фазу с описанным выше составом  $(Al_yNb_{1-y})_2Ti_3$ , наиболее приближенным к составу орторомбической фазы  $Ti_2AlNb$ . На дифрактограммах образцов присутствуют линии, которые могли бы соответствовать фазе  $Ti_2AlNb$ , однако они имеют малую интенсивность. Одним из вариантов формирования фазы состава  $(Al_yNb_{1-y})_2Ti_3$  является образование фазы вида  $(Al,Nb)(Ti,Nb)_3$  с гексагональной решеткой  $Ti_3Al$  или  $(Al,Ti)(Ti,Nb)_2$  на базе тетрагональной решетки типа  $Nb_2Al$ . Соответствующие смещения профилей и общее увеличение интенсивности пиков указанных фаз на дифрактограммах имеются. На дифрактограммах было обнаружено образование интерметаллидов  $Nb_2Al, Al_2TiTi_3Al$  и орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы, а также были зафиксированы линии  $Ti, Nb$ .

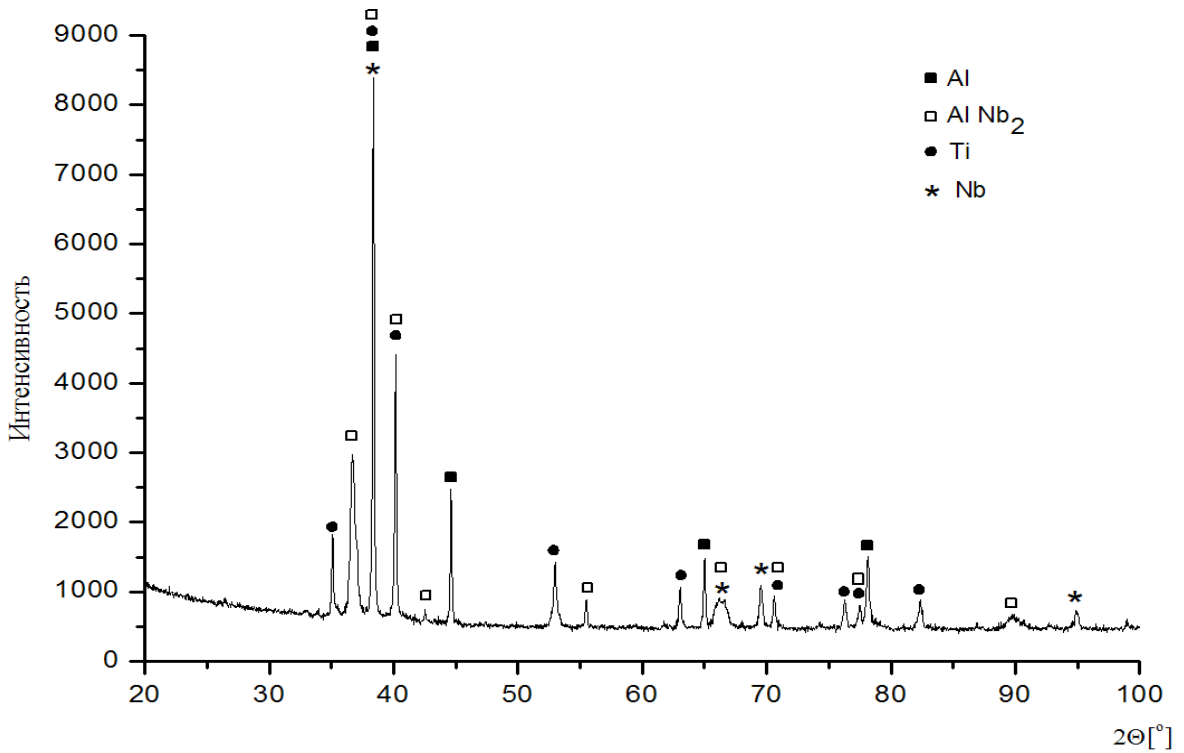


Рисунок 3.16 –Результаты рентгенофазового анализа исходной шихты после механоактивации в шаровой мельнице в течение 80 мин

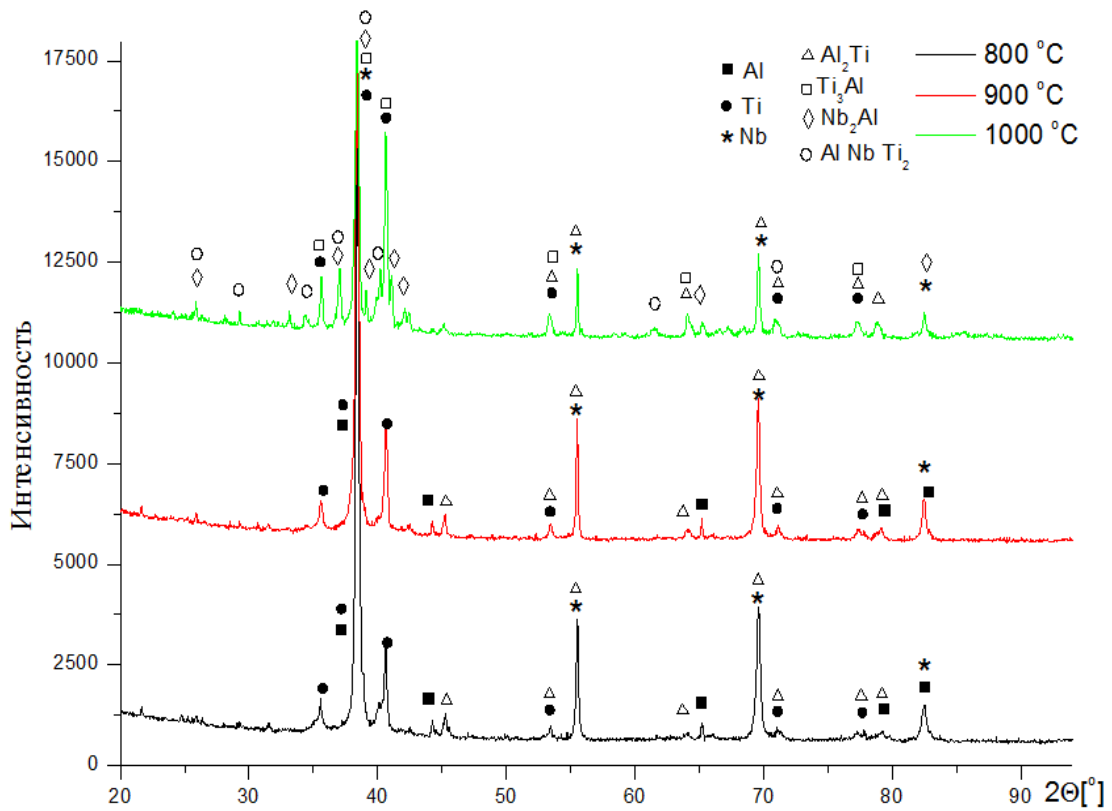


Рисунок 3.17 –Результаты рентгенофазового анализа материалов на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , полученных при температурах спекания  $800^{\circ}$ - $1000^{\circ}C$

Следует отметить, что температура недостаточна для полного протекания процесса фазообразования. Эти интерметаллиды имеют область гомогенности на изотермическом разрезе диаграммы состояния системы *Ti-Al-Nb* [29; 65; 146]. Интерметаллид имеет упорядоченную орторомбическую решетку (тип *Cmnn*) с параметрами:  $a = 0,6125$  нм,  $b = 0,955$  нм,  $c = 0,467$  нм, в которой некоторые узлы, занятые атомами титана в решетке алюминида  $Ti_3Al$ , замещены атомами ниобия [14].

Фазовый состав образцов после спекания при  $1100$  °C характеризуется еще двукратным уменьшением содержания  $\beta-Nb$  при сохранении уровня интенсивности линий фазы  $Ti_3Al$  [138; 142]. Значения параметров решетки этой фазы несколько изменяются в сторону увеличения параметра  $c$ . Интенсивность дифракционных линий интерметаллида  $Nb_2Al$  с тетрагональной решеткой возрастает, при этом наблюдается уширение линий и смещение в сторону меньших углов. Детальный анализ всех линий этой фазы позволил выявить начало формирования твердого раствора на базе  $Nb_2Alc$  оценочными увеличенными значениями параметров решетки  $a = 1,00$  нм и  $c = 0,520$  нм при сохранении линий, соответствующих фазе с параметрами решетки  $a = 0,996$  нм и  $c = 0,518$  нм.

Наиболее значительным изменением в фазовом составе образцов, является появление линий фазы, которую с хорошим соответствием удастся идентифицировать как фазу типа  $Ti_2AlNb$  с орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа *CmCm*). Параметры решетки фазы в образцах составили  $a = 0,606$  нм ;  $b = 0,969$  нм;  $c = 0,468$  нм. В то же время, основные линии этой фазы совпадают по положениям со смещенными линиями фаз типа  $(Al,Nb)(Ti,Nb)_3$  с гексагональной решеткой или  $(Al,Ti)(Ti,Nb)_2$  о которых упоминалось ранее. Пики линий фазы, не совпадающие с линиями орторомбической фазы  $Ti_2AlNb$ , имеют характерные уширения, свидетельствующие о присутствии фаз трансформированных составов. Параметры решетки гексагональной фазы  $(Al,Nb)(Ti,Nb)_3$



трансформированы до значения  $a = 0,580$  нм и  $c = 0,472$  нм. Положение интенсивной линии (212) указанной фазы совпадает с положением линии максимальной интенсивности (221) фазы  $Ti_2AlNb$ .

При температуре спекания  $1100^\circ\text{C}$  преобладающими фазами также становятся  $Nb_2Al$ ,  $Ti_3Al$  и  $Ti_2AlNb$  и идентифицированы исходные компоненты  $Ti$  и  $Nb$  (рисунок 3.18).

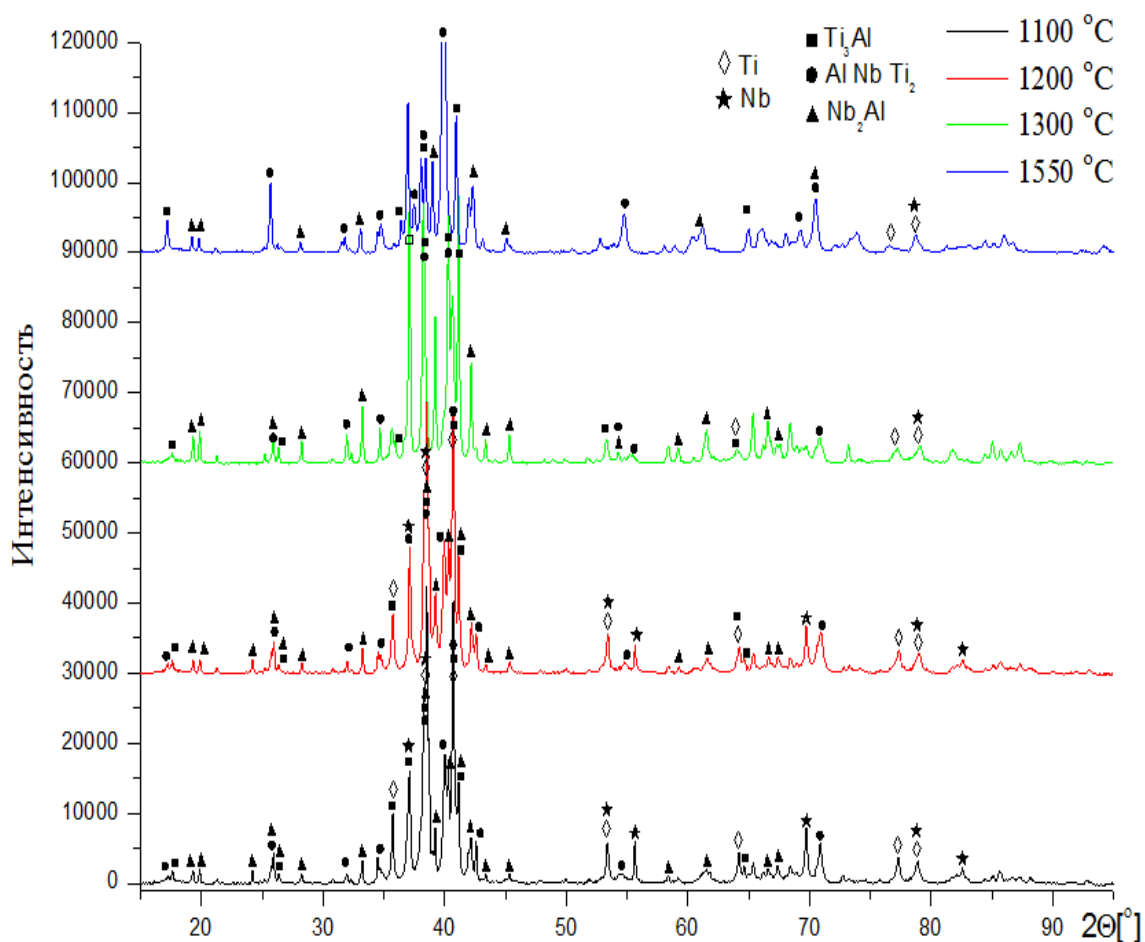


Рисунок 3.18 – Результаты рентгенофазового анализа материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , полученного при температурах спекания  $1100^\circ \dots 1550^\circ\text{C}$

Согласно данным [147] при температуре  $1125^\circ\text{C}$  по реакции  $(\beta Ti) \leftrightarrow Ti_3Al$  образуется соединение  $Ti_3Al$ . По данным дифференциального термического и электронно-микроскопического анализов соединение  $TiAl$  образуется при упорядочении  $(\alpha Ti)$  в интервале температур  $850^\circ \dots 1180^\circ\text{C}$ .

Возможно существование двух модификаций фазы  $TiAl_2$ . При температурах выше  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  образуется высокотемпературная  $\delta$ -фаза по перитектической реакции, которая распадается по эвтектоидной реакции при температурах выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  на смесь  $TiAl_2$  и  $Ti_3Al$ . Рентгенофазовый анализ показал (рисунок 3.18), что материалы, полученные в диапазоне температур  $1100^\circ\text{...}1550\text{ }^\circ\text{C}$ , содержат одни и те же интерметаллические фазы  $Nb_2Al$ ,  $Ti_3Al$  и  $Ti_2AlNb$  [148].

Из рисунка 3.18 видно, что дифрактограмма образца после спекания при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  оказалась близка к дифрактограмме образца после спекания при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  с некоторыми отличиями. Отличия заключаются в отсутствии уширения пиков, соответствующих смещенным линиям фаз типа  $(Al,Nb)(Ti,Nb)_3$  с гексагональной решеткой, о которых упоминалось ранее. Соответственно, на дифрактограмме удалось с большей достоверностью идентифицировать линии фазы типа  $Ti_2AlNb$  с орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа  $CmCm$ ). По результатам структурного анализа получены следующие значения параметров решетки:  $a = 0,610\text{ нм}$ ;  $b = 0,960\text{ нм}$ ;  $c = 0,468\text{ нм}$ .

В микроструктуре образцов после спекания при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  имеются области с ламельной структурой в виде сетки выделений пластинчатых или игольчатых фаз в однородной матрице (см. рисунок 3.8 и 3.9). Средний элементный состав в этих областях очень близок к  $Ti_2AlNb$ , причем анализ матрицы и пластинчатых выделений не дает значительного различия в их составах. Сравнение интенсивностей линий на дифрактограммах образца, микроструктура, которой представлена на рисунке 3.9, выявило сохранение уровня интенсивности линий фазы  $Nb_2Al$ . Визуальная оценка микроструктур выявляет приблизительно одинаковую долю пластинчатых выделений в них. В этом случае матрице следует присвоить содержание орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы.

Фазовый состав образцов после спекания при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  характеризуется практически исчезновением фазы  $\beta-Nb$  и  $\alpha-Ti$ . В образце происходит более

чем двукратное увеличение интенсивности линий фазы  $Nb_2Al$ . Параметры решетки тетрагональной фазы составляют  $a = 0,998$  нм и  $c = 0,5175$  нм. Основным результатом по фазовому составу образца после спекания при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  является окончательная трансформация исходных фаз с образованием равномерно распределенной трехфазной структуры, состоящей из выделений фаз типа  $Nb_2Al$ ,  $Ti_3Al$  и  $Ti_2AlNb$ , близких по стехиометрическому составу.

Фазовый состав образца после спекания при  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  характеризуется преимущественно трехфазностью. Основными фазами в композициях являются гексагональная фаза  $Ti_3Al$ , тетрагональная фаза типа  $Nb_2Al$  и орторомбическая фаза типа  $Ti_2AlNb$ . Параметры решетки фазы  $Ti_2AlNb$ , рассчитанные из угловых положений максимумов пиков составили  $a = 0,612$  нм;  $b = 0,9595$  нм;  $c = 0,468$  нм. Пики, соответствующие этой фазе, характеризуются увеличенной полушириной при сохранении общей симметричности. Общее повышение уровней интенсивности линий  $Ti_2AlNb$ -фазы произошло в 2 раза по сравнению с состоянием при температуре спекания  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Увеличение температуры спекания до  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к изменениям линейных параметров кристаллической решетки основных фаз, однако относительное их соотношение меняется с изменением температуры спекания (рисунок 3.19). Авторами работы [149] были исследованы сплавы на основе титана, алюминия и ниобия:  $Ti-24Al-11\%Nb$ ,  $Ti-25Al-25\%Nb$ ,  $Ti-37,5Al-12,5\%Nb$  и  $Ti-28,5Al-23,9\%Nb$ . Фазовые структуры этих сплавов содержали, в основном, орторомбическую фазу типа  $Ti_2AlNb$  или смесь этой фазы и фазы  $Ti_3Al$  с ГПУ-решёткой. Соотношение этих фаз зависело от состава шихты. Из литературных данных [15; 16] известно, что данные фазы являются основными компонентами сплавов  $Ti-Al-Nb$ . Фазовый состав сплавов, определенный путем анализа дифрактограмм методом Ритвельда, приведен в таблице 3.8. Видно, что с увеличением температуры спекания от

1000° до 1550 °C значительно увеличивается содержание  $Ti_2AlNb$ -фазы в сплаве от 13 до 47 масс.% [150].

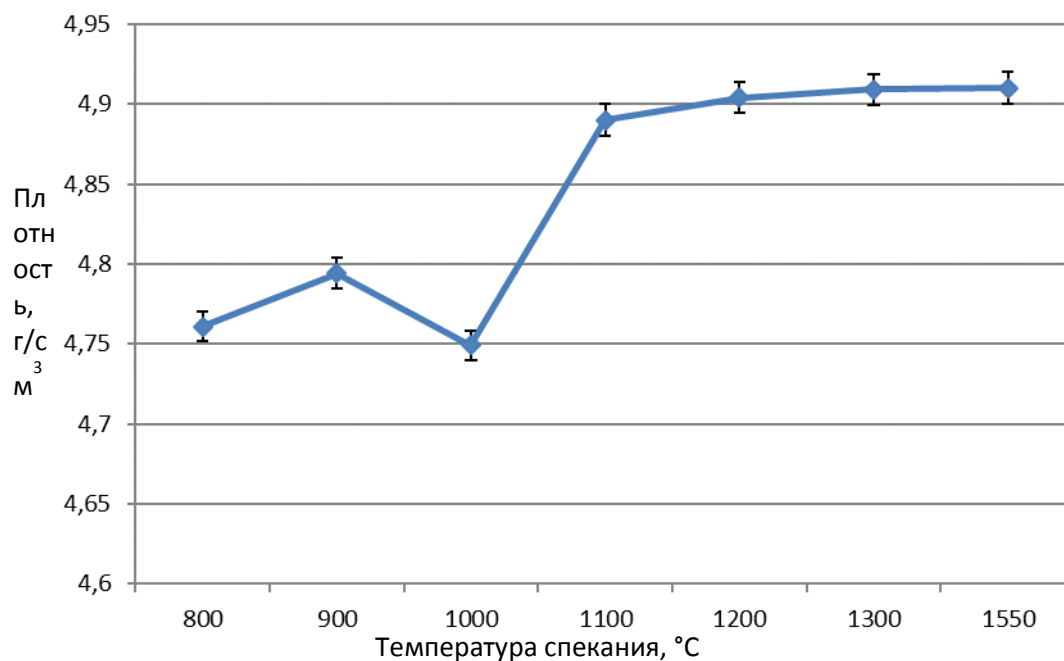


Рисунок 3.19 – Зависимость плотности материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$  от температуры спекания

Таблица 3.8 – Плотность и фазовый состав материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$  при разных температурах спекания

Температура спекания, T, °C	Фаза, масс.%				
	$Ti_3Al$	$Nb_2Al$	$Ti_2AlNb$	$Ti$	$Nb$
1000	12	5	13	42	17
1100	16	6	25	38	11
1200	16	5	24	31	11
1300	18	12	20	12	6
1550	24	8	47	-	4

Таким образом, рентгенофазовый анализ полученного при разных температурах материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$  показал наличие фаз  $\beta-Nb$ ,  $\alpha-TiNb_2Al$ ,  $Ti_3Al$  и  $Ti_2AlNb$ . Подтверждающими фактами наличия вышеуказанных фаз в образцах являются результаты локального

микроанализа и элементного картирования, полученных методами СЭМ-ЭДС, которые показали соответствующее содержание элементов выявленных фаз в структуре образца.

### 3.3 Плотность и микротвердость материала на основе системы *Ti-Al-Nb*, полученного методом *SPS*

Как известно, материалы на основе *Ti-Al-Nb* имеют свойства материалов накопителей водорода, так как все элементы, составляющие данную систему, входят в состав группы гидридообразующих элементов [151]. Материалы на основе титана обладают высоким сопротивлением к коррозии и окислению [7; 83]. Также алюминид титана представляет собой материал низкой плотности (4,5 - 5 г/см<sup>3</sup>) [3]. Плотность материалов нами определена методом гидростатического взвешивания при нормальных условиях окружающей среды. Полученные материалы на основе системы *Ti-Al-Nb* имели плотность равную от 4,861 до 4,922 г/см<sup>3</sup> в зависимости от температуры спекания. Как видно из рисунка 3.19, с увеличением температуры спекания плотность образцов увеличилась за счет образования интерметаллических соединений. Как известно из литературных данных [3; 27; 152], образование фаз *TiAl*, *Ti<sub>3</sub>Al* и *Ti<sub>2</sub>AlNb* в системе *Ti-Al-Nb* начинается при температурах выше 1000 °С.

Пористость образцов рассчитывали по закону аддитивности (формула 3.1) [152]. В расчетной формуле была использована теоретическая плотность (плотность материала, не содержащего поры) исследованных составов, взятая из справочных данных: титана - 4,5 г/см<sup>3</sup>, алюминия - 2,7 г/см<sup>3</sup>, ниобия - 7,19 г/см<sup>3</sup>.

$$D_{\text{теор}} = \frac{1}{\sum_i^n \frac{C_{\text{век},i}}{D_i}}, \quad (3.1)$$

где  $C_{\text{вес},i}$  – весовая масса  $i$ -того компонента (вес.%),  $D_i$  – справочная плотность  $i$ -того компонента (г/см<sup>3</sup>).

С увеличением температуры спекания порошковой смеси до 1550 °С теоретическая плотность сплава возрастает до 88 %.

Как известно, микротвердость в значительной степени зависит от содержания в основном металле различных примесей и легирующих элементов, и от искаженности кристаллической решетки. В результате проведенных исследований нами установлено, что микротвердость по Виккерсу спеченных образцов напрямую зависит от режимов SPS. Как видно из рисунка 3.20, увеличение температуры спекания от 800° до 1550 °С приводит к увеличению значений микротвердости спеченных образцов, что косвенно связано с ростом плотности образцов. Максимальные значения микротвердости (до 7,3 ГПа), выявлены в системах, спеченных при температуре 1550 °С.

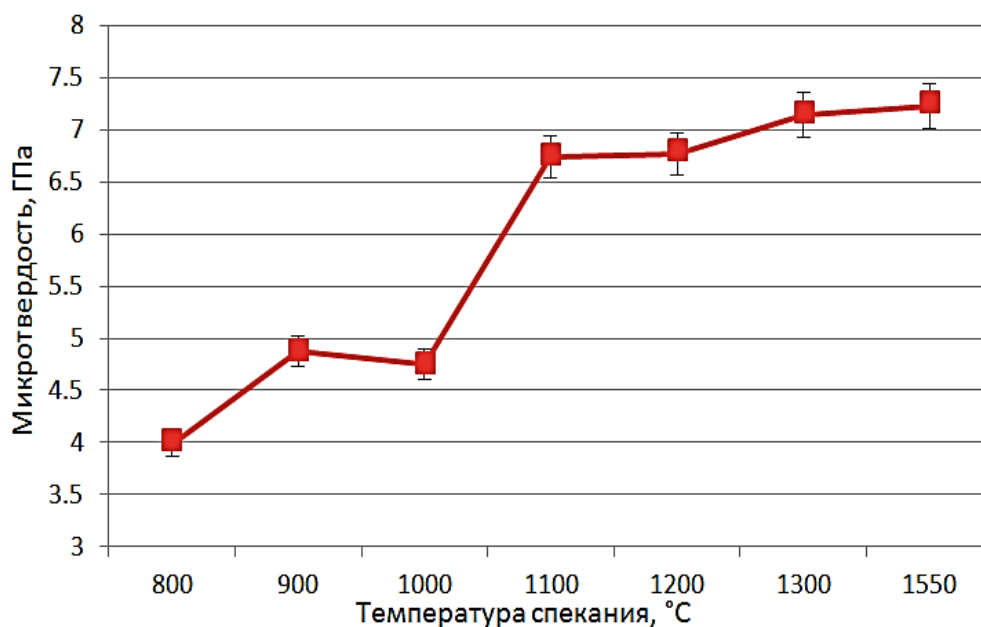


Рисунок 3.20 – Влияние температуры спекания на микротвердость на основе системы *Ti-Al-Nb*

Как известно из диаграмм состояния [29; 144 - 147; 153], интерметаллидные фазы ( $Ti_3Al$ ,  $TiAl_2$  и  $Ti_2AlNb$ ) начинают формироваться при

1100 °C. Очевидно, что повышенная микротвердость при температуре спекания 1550 °C связана с формированием интерметаллических соединений, обладающих высокой микротвердостью.

Таким образом, методами структурно-фазового анализа доказано, что повышенное значение микротвердости образцов, спеченных при температурах 1300, 1550 °C, связано с образованием ряда интерметаллидных фаз  $Ti_3Al$ ,  $Ti_2AlNb$ .

### 3.4 Выводы по главе 3

1 Разработаны способ и технология получения материала-геттера на основе системы  $Ti-Al-Nb$ . Определены оптимальные температурные режимы спекания образцов на основе системы  $Ti-Al-Nb$ .

2 Выявлено, что значения плотности образцов на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , полученных методом  $SPS$ , находятся в диапазоне от 4,701 до 4,922 г/см<sup>3</sup>. С увеличением температуры спекания было обнаружено увеличение плотности и микротвердости образцов исследуемого материала.

3 В спеченных образцах при температурах 800°-900 °C не обнаружено образование интерметаллидов, так как взаимная растворимость в системе  $Ti-Al-Nb$  начинается при температуре выше 900 °C. По результатам исследования микроструктуры образцов выявлено образование интерметаллидов при температуре 1000 °C. Определено, что микроструктура образцов, спеченных при температурах 1100° и 1200 °C неоднородна: состоит из зерен  $Ti_3Al$ -фазы,  $Nb_2Al$  и дисперсных выделений  $Ti_2AlNb$ -фазы, кроме того, в структуре обнаруживаются непрореагировавшие частицы ниобия и титана. При увеличении температуры от 1300° до 1550 °C образцы приобретают lamellarную микроструктуру. По результатам карты распределения элементов обнаружено, что с увеличением температуры  $SPS$  наблюдаются активные процессы диффузии в системе  $Ti-Al-Nb$ , которые

приводят к образованию более однородной микроструктуры по всему объему образцов.

4 Исследования фазового состава материалов, полученных *SPS* смесей порошков состава на основе системы *Ti-Al-Nb*, показали, что спеченные материалы содержат: фазы  $Ti_3Al$ ,  $Nb_2Al$ ,  $Ti_2AlNb$  - фазу и остаточные металлы *Ti* и *Nb*. Установлено, что с увеличением температуры от  $1000^{\circ}C$  до  $1550^{\circ}C$  происходит увеличение содержания  $Ti_2AlNb$ -фазы в спеченных образцах от 13 до 47 %, при этом наблюдается уменьшение содержания свободных (непрореагировавших) частиц титана и ниобия до 4 %.



## ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЕЧЕНОГО МАТЕРИАЛА $Ti-Al-Nb$ ПОСЛЕ НАВОДОРАЖИВАНИЯ

Введение ниобия в систему  $Ti-Al$  приводит к повышению пластичности интерметаллида  $Ti_3Al$  и к изменению свойств абсорбции-десорбции водорода материала за счет образования наноразмерных фаз, имеющих менее плотную упаковку по сравнению с ГПУ-решеткой  $Ti_3Al$  и орторомбической решеткой на основе  $Ti_2AlNb$ .

Настоящая глава посвящена определению режимов абсорбции-десорбции водорода и исследованию структурно-фазового состояния материала после процесса абсорбции-десорбции [162].

### 4.1 Влияние термической обработки на фазовый состав спеченного материала

После спекания *SPS*-методом при температуре  $1550^{\circ}C$  образцы подвергались термической обработке (отжигу) [162]. Образцы нагревались в среде аргона до температуры  $800^{\circ}C$  с выдержкой при данной температуре в течение 2 ч с последующим охлаждением в печи. После отжига был проведен процесс абсорбции-десорбции водорода при температурах  $450^{\circ}$ ,  $500^{\circ}$  и  $550^{\circ}C$ . Фазовый состав материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$  после спекания при  $1550^{\circ}C$  характеризовался преимущественно трехфазностью  $Ti_3Al$ ,  $Nb_2Al$ ,  $Ti_2AlNb$  (глава 3). Результаты рентгеноструктурного фазового анализа выявили присутствие хорошо определяемых линий орторомбической фазы  $Ti_2AlNb$ , (см. рисунок 4.1). Данное обстоятельство свидетельствует о хорошей степени упорядоченности структуры по трем элементам, а значит хорошей гомогенности и равновесности состава в пределах структуры. Существенным отличием фазового состава образца после отжига являлось отсутствие пиков

фазы типа  $Nb_2Al$  с тетрагональной кристаллической решеткой и с гексагональной решеткой  $Ti_3Al$ -фазы.

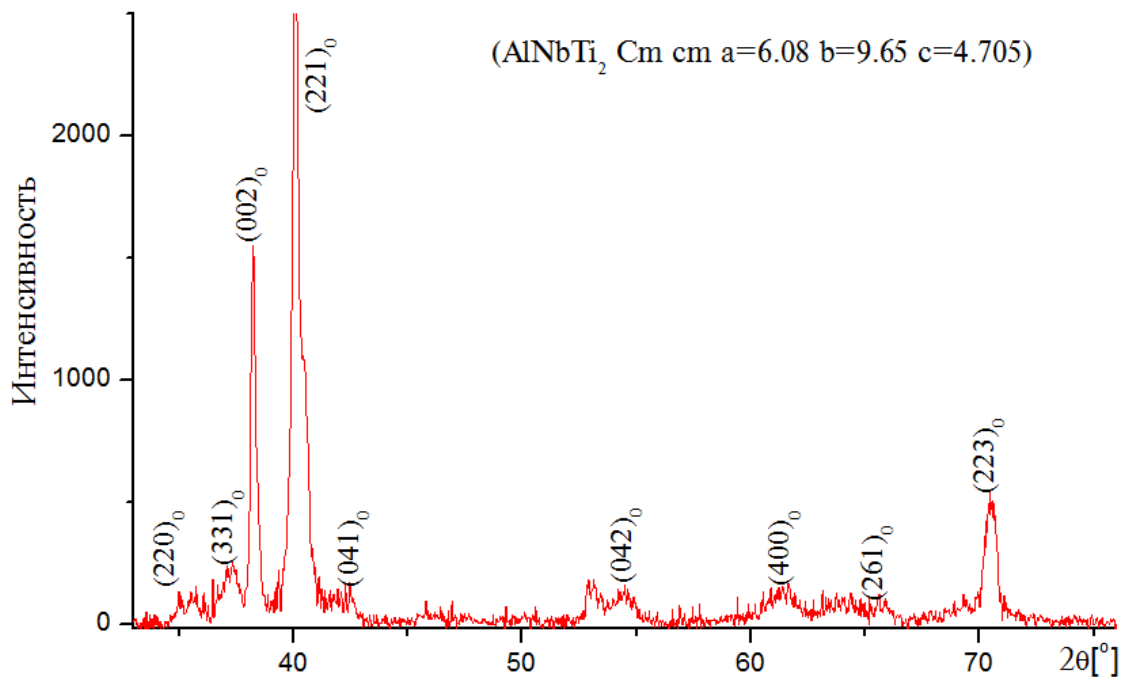


Рисунок 4.1 - Результаты рентгенофазового анализа образца после отжига при 800°C в течение 2 ч

Особенностью дифракционной картины образца после отжига является существенное перераспределение интенсивности пиков, соответствующих орторомбической фазе. Пик с максимальной интенсивностью (с индексом Миллера  $\langle 221 \rangle$ ) показал низкую интенсивность на 25-50 %, что отличает от дифракционной картины этой фазы до отжига (рисунок 4.1). Рентгеноструктурные исследования материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$  после отжига при 800°C в течение 2 ч с последующим охлаждением в печи дали возможность сделать заключение об идентичном состоянии  $Ti_2AlNb$ -фазы. Таким образом, отжиг спеченного материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$  позволяет достичь однородной структуры.

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе предоставили дополнительную информацию об изменениях структуры спеченного сплава системы  $Ti-Al-Nb$  после отжига при 800 °C. По

результатам ПЭМ-анализа образцов было выявлено, что после отжига при 800 °С формируются две фазы:  $Ti_3Al$  и  $Ti_2AlNb$ . Однако, пластинчатая структура в этом случае не выражена, и отдельные области разных фаз представляют собой вытянутые области со средним отношением сторон 2:1 или немного больше. Очевидно, что некоторое повышение температуры будет приводить к удлинению сформированных областей. Внутреннее строение областей обычно неоднородно. В ряде случаев структура области представляет собой набор пластин, толщина которых не превышает десятков нанометров. Это видно по удлинению рефлексов на электронограммах (рисунки 4.2– 4.5). Такое тонкопластинчатое строение встречается в обеих обнаруженных фазах.

Фаза  $Ti_2AlNb$  представляет собой соединение на основе титана, алюминия и ниобия с орторомбической решеткой (параметры:  $a = 6,0893$  А,  $b = 9,5694$  А,  $c = 4,6666$  А) [3; 27; 152]. Пространственная группа этой фазы – 63. На рисунке 4.6 показана элементарная ячейка соединения, позиции атомов приведены в таблице 4.1.

Другой структурной составляющей сплава является  $Ti_3Al$ -фаза – соединение титана и алюминия, кристаллическая решетка которого основывается на решетке  $\alpha-Ti$  с атомами алюминия, упорядоченно расположенными в гексагональной ячейке (пространственная группа – 194) с параметрами ячейки:  $a = 5,743$  А,  $b = 5,743$ ,  $c = 4,984$  А,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 120$ .

На рисунке 4.7 показана элементарная ячейка этого соединения, позиции атомов приведены в таблице 4.2.

Результаты отжига в течение 2 ч при температуре 800 °С с последующим охлаждением в печи до комнатной температуры показали, что в образце присутствует как пластинчатая структура, так и структура, которую условно можно назвать полиэдрической (рисунки 4.8 и 4.9). Средняя ширина пластин составляет 250...500 нм. Длина пластин не менее чем в 10 раз превышает ширину. Пластины в основном соответствуют

$Ti_2AlNb$ -фазе. На микроэлектронограммах этих областей присутствуют рефлексы двойников  $Ti_2AlNb$ -фазы, плоскость двойникования  $(110)_0$ .

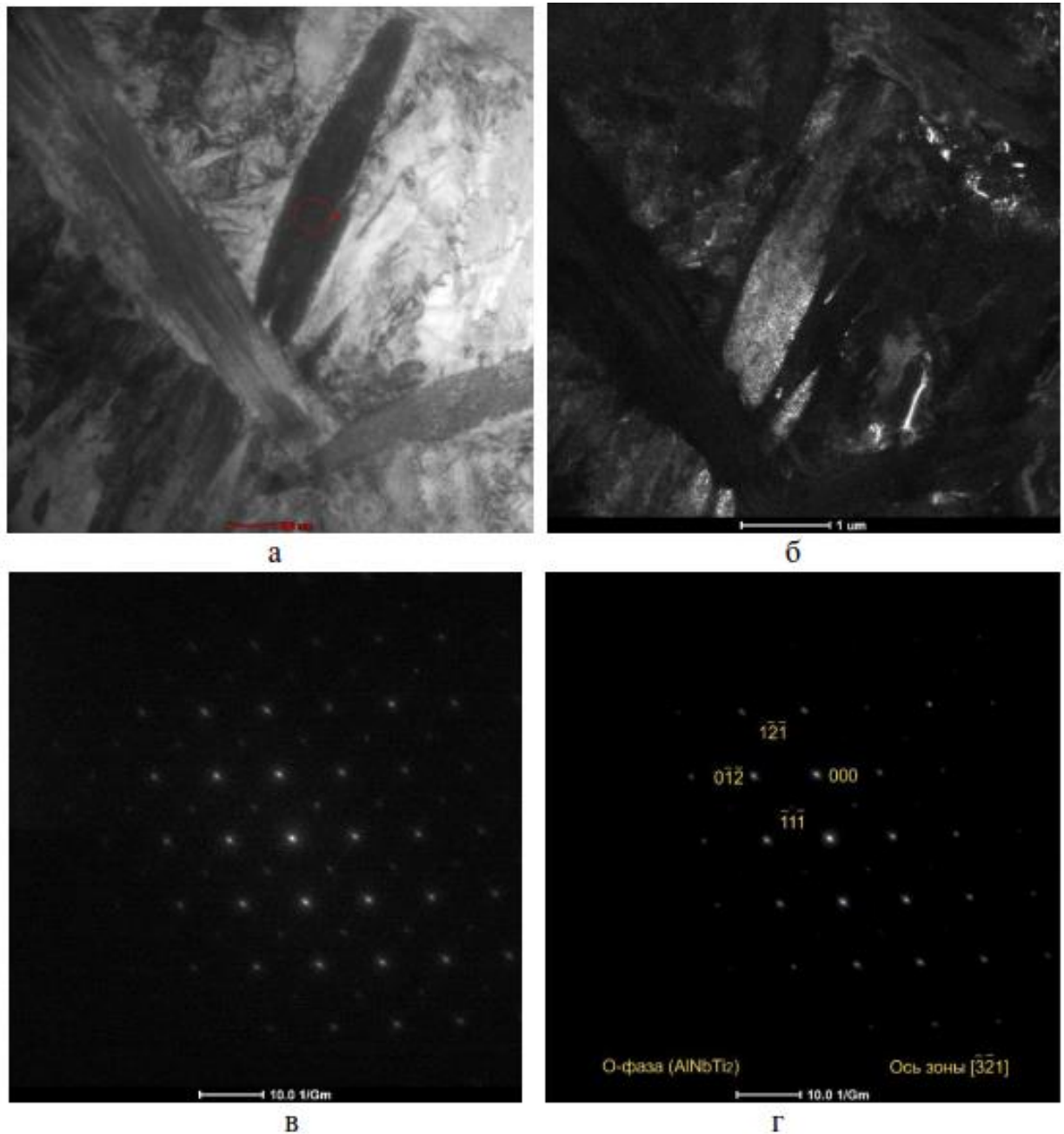


Рисунок 4.2 – ПЭМ-изображения в светлом поле и участка, с которого была снята дифракция (а); микрофотография в темном поле (б); электронограмма (в); расшифрованная электронограмма (г) после отжига 2 ч, при температуре 800 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры в печи (участок 1)

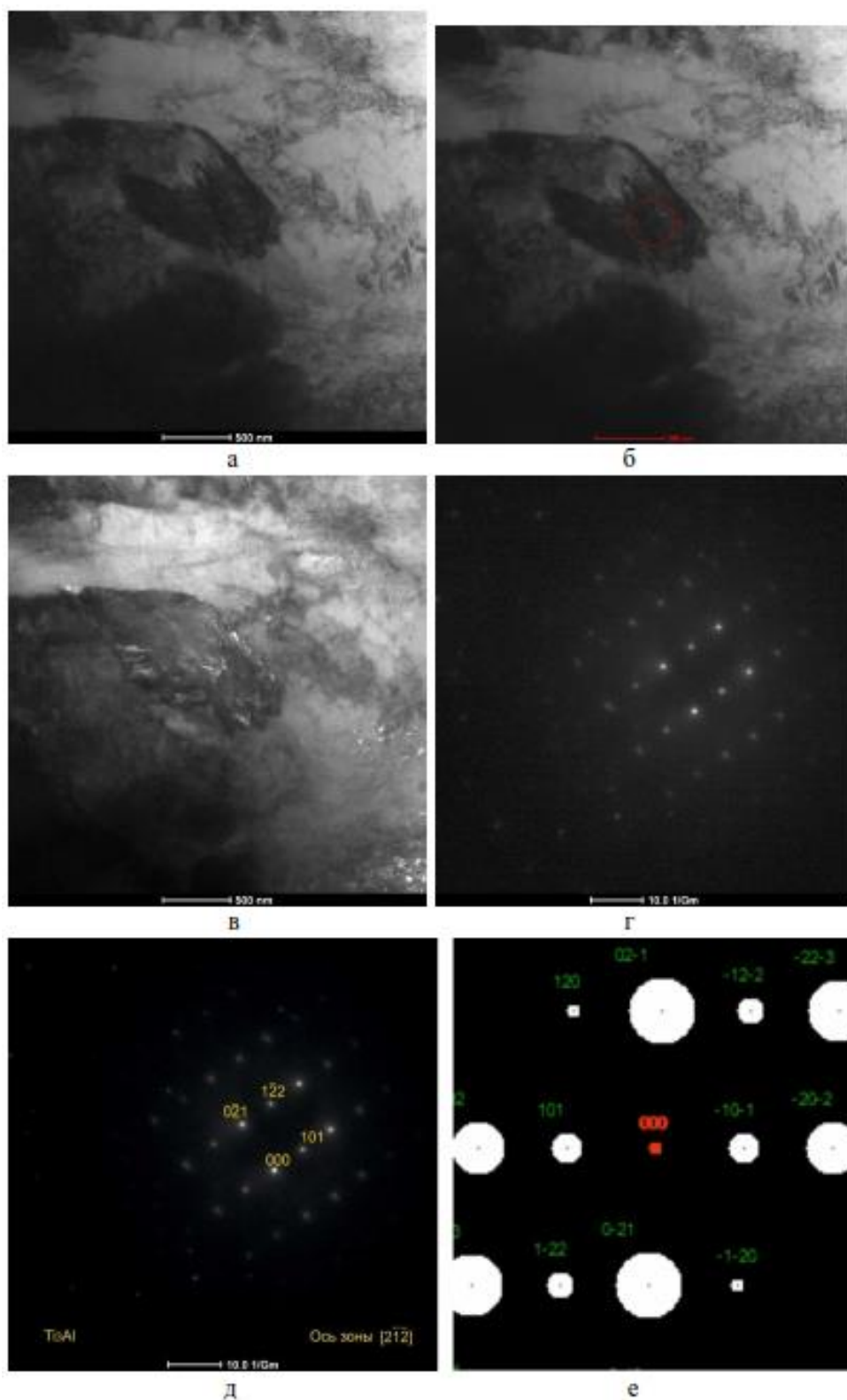


Рисунок 4.3 – ПЭМ-изображения в светлом поле (а); участок, с которого была снята дифракция (б); микрофотография в темном поле (в); электронограмма (г); расшифрованная электронограмма (д); теоретическая электронограмма (е) после отжига 2 ч, при температуре 800 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры в печи (участок 2)

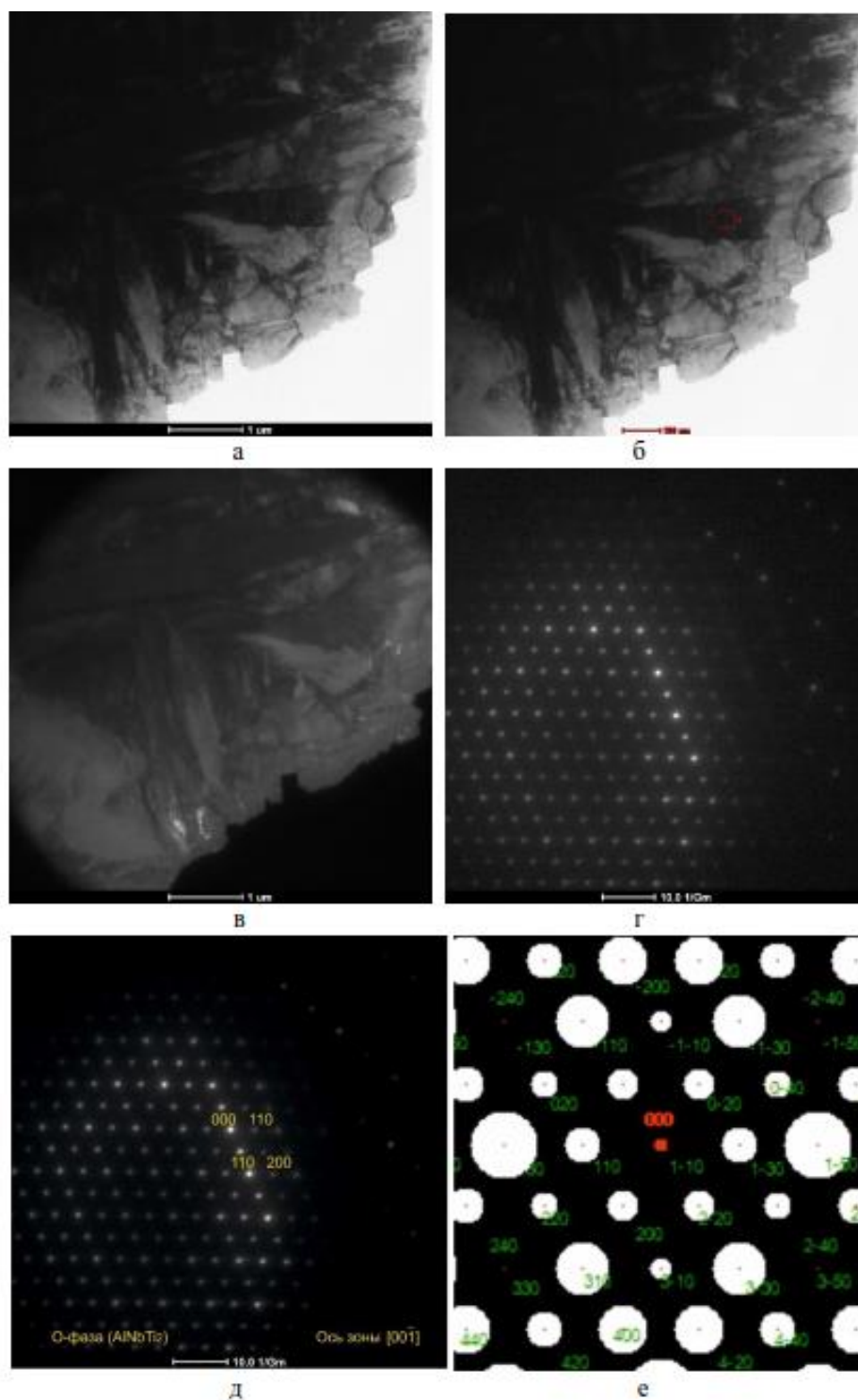


Рисунок 4.4 – ПЭМ-изображения в светлом поле (а); участок, с которого была снята дифракция (б); микрофотография в темном поле (в); электронограмма (г); расшифрованная электронограмма (д); теоретическая электронограмма (е) после отжига 2 ч, при температуре 800 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры в печи (участок 3)

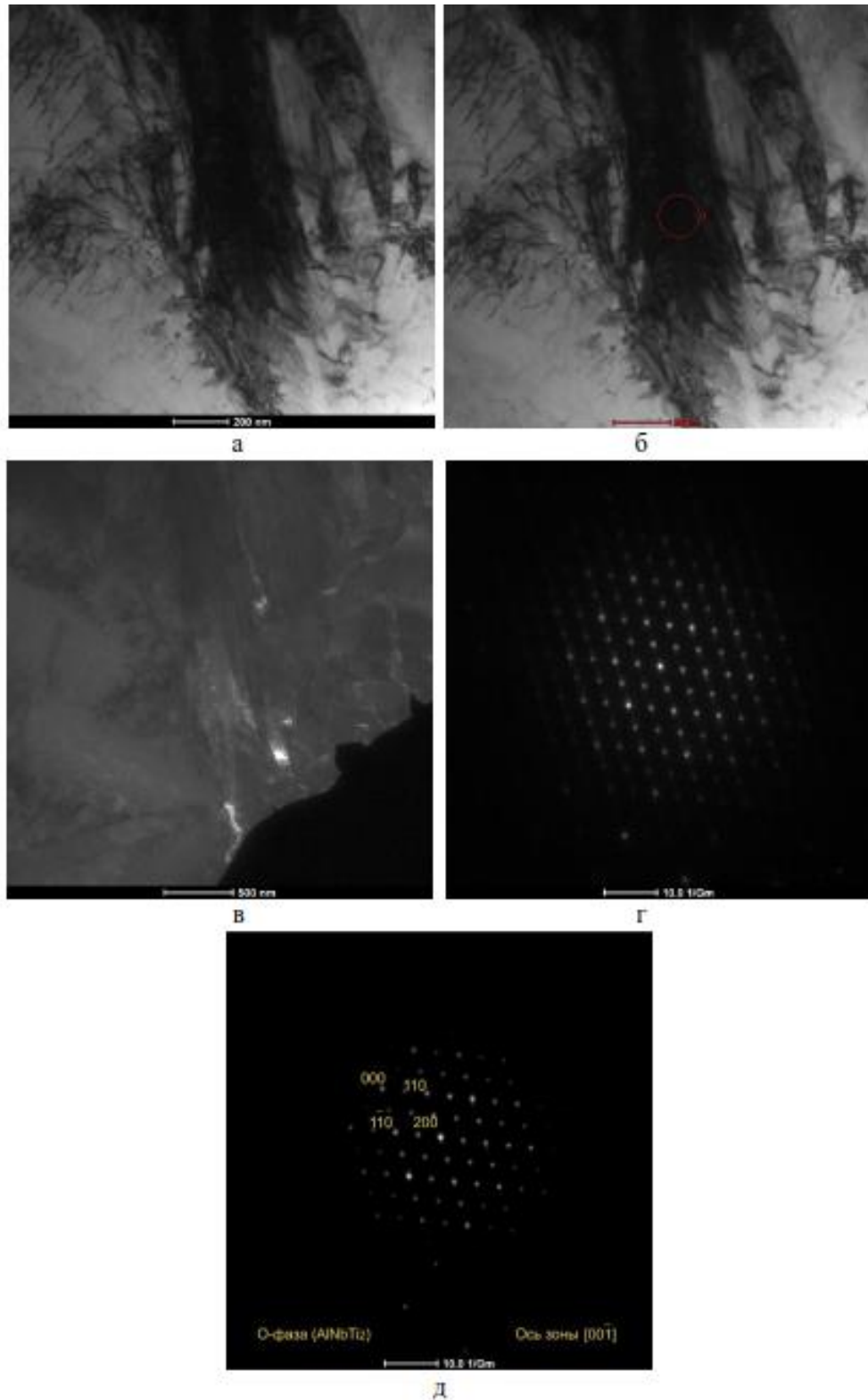


Рисунок 4.5 – ПЭМ-изображения в светлом поле (а); участок, с которого была снята дифракция (б); микрофотография в темном поле (в); электронограмма (г); расшифрованная электронограмма (д) после отжига 2 ч, при температуре 800 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры в печи (участок 4)

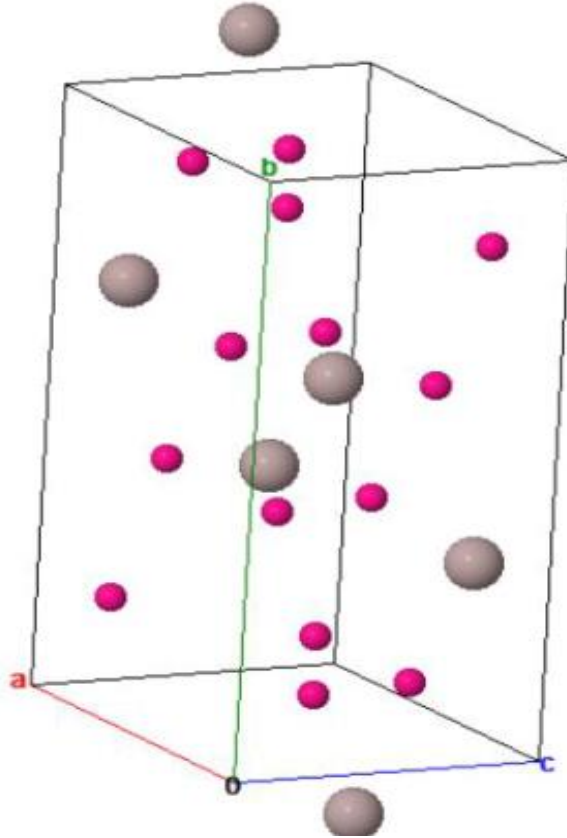
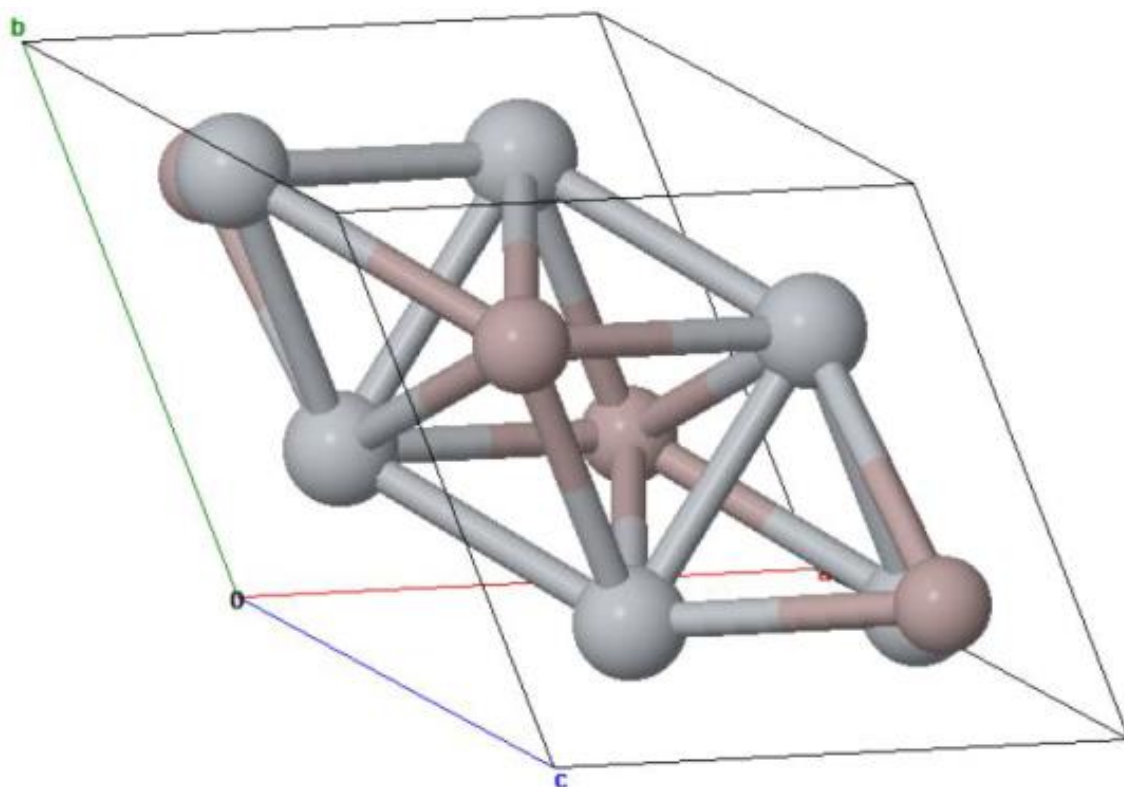


Рисунок 4.6 – Пространственная ячейка  $Ti_2AlNb$ -фазы [3; 27; 152]

Таблица 4.1 – Позиции атомов в элементарной ячейке  $Ti_2AlNb$ -фазы.

Позиция	Элемент	Симметрия	$x$	$y$	$z$	$SOF$	Координационное число
$Nb, Ti1$	$0,823(4)Ti+0,$ $117(4)Nb$	$m$	0,231	0,4041	0,25	1	12
$Nb, Ti2$	$0,646(8)Nb+0$ $,354(8)Ti$	$m2m$	0	0,1357	0,25	1	14
$Al$	$Al$	$m2m$	0	0,6633	0,25	1	12



Рисунок 4.7 – Пространственная ячейка  $\alpha_2$ -фазы [154]Таблица 4.2 – Позиции атомов в элементарной ячейке  $\alpha_2$ -фазы.

Позиция	Элемент	Число Выкова	Симметрия	$x$	$y$	$z$	$SOF$
$Ti1$	$Ti$	$6h$	$mm2$	0,16667	0,33333	0.25	1
$Al1$	$Al$	$2d$	$-6m2$	0,33333	0,66666	0.75	1

В работе [37] установлено, что после выдержки материала  $Ti-22\%Al-26,6\%Nb$  при температуре  $700\text{ }^\circ C$  сохраняется двухфазное состояние, которое соответствует микроструктуре с крупными пластинам  $Ti_2AlNb$ -фазы с характерной доменной структурой и зернами  $Ti_2AlNb$ -фазы. Кроме того в структуре сплава обнаружены пластины с крупными двойниками.

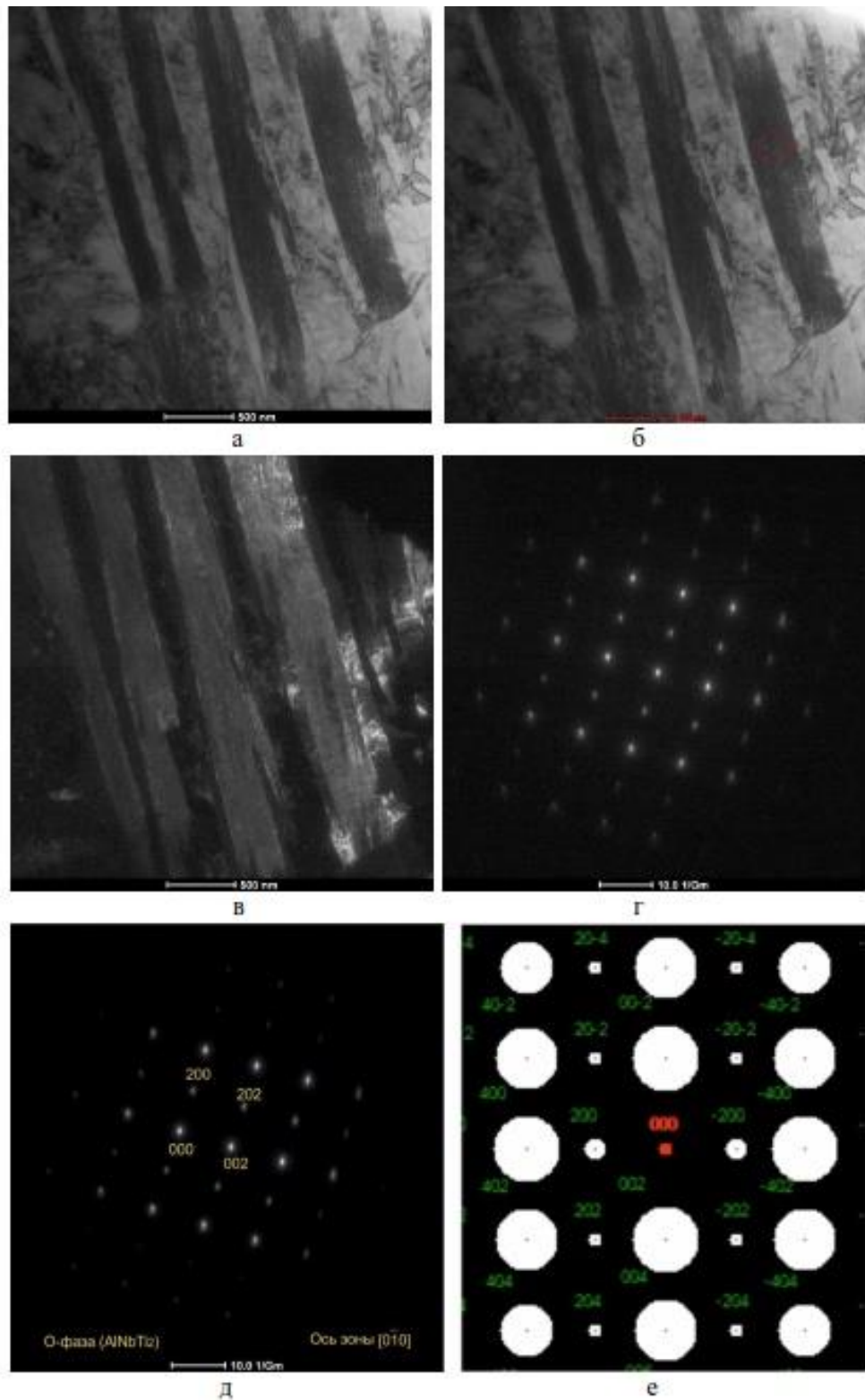


Рисунок 4.8 – ПЭМ-изображения в светлом поле (а); участок, с которого была снята дифракция (б); микрофотография в темном поле (в); электронограмма (г); расшифрованная электронограмма (д); расчетная электронограмма (е) после отжига 2 ч, при температуре 800 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры в печи (участок 5)

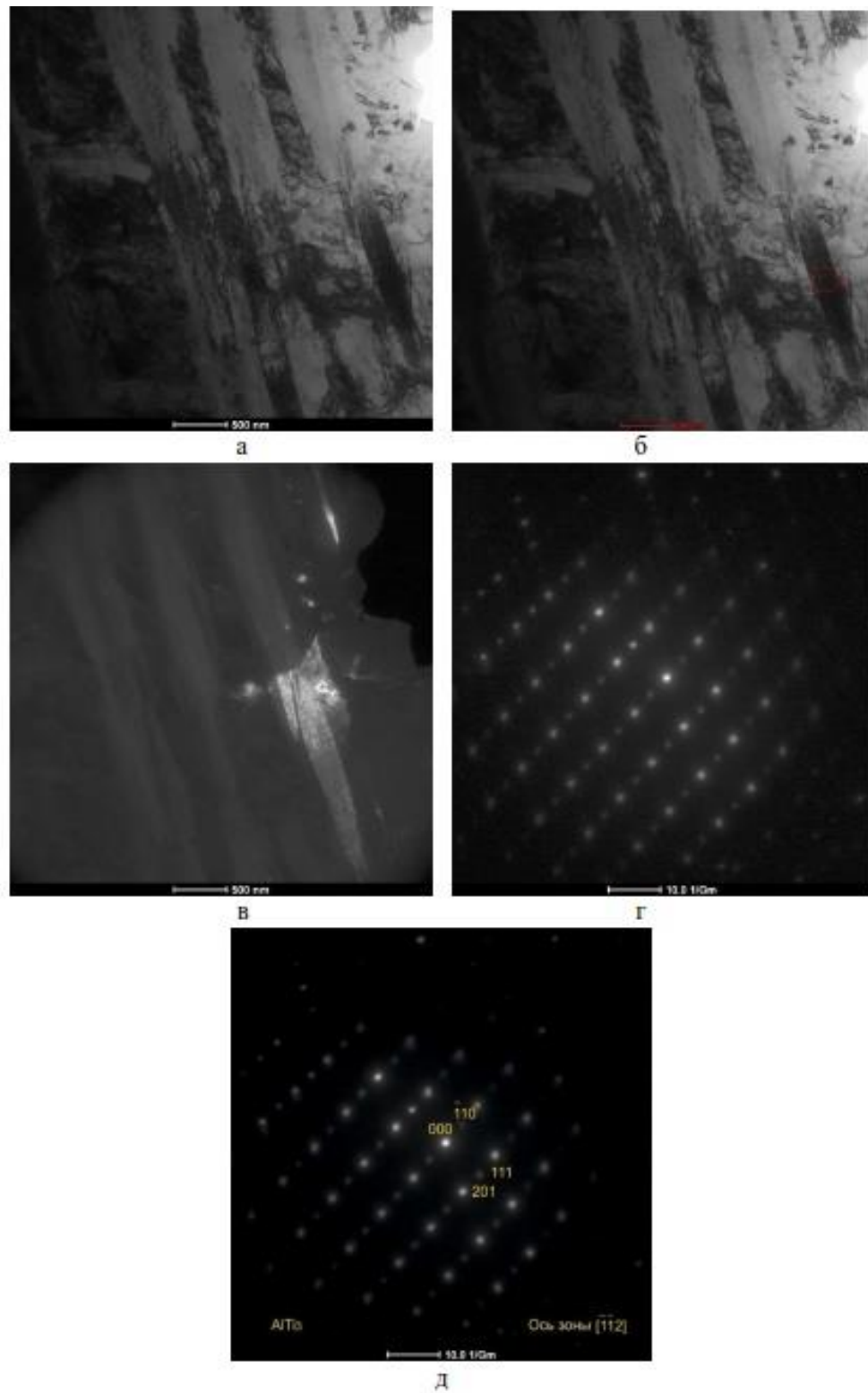


Рисунок 4.9 – ПЭМ-изображения в светлом поле (а); участок, с которого была снята дифракция (б); микрофотография в темном поле (в); электронограмма (г); расшифрованная электронограмма (д) после отжига 2 ч, при температуре 800 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры в печи (участок б)

В структуре сплава после отжига при температуре 700 °C в течение 1 ч наряду с широкими пластинами  $\alpha_2$ -фазы были обнаружены участки с характерной полидоменной структурой, типичной для орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы. Тонкие двойники-домены имеют явно выраженную внутреннюю доменную структуру, особенно это хорошо видно на негативных изображениях, полученных в рефлексах  $Ti_2AlNb$ -фазы. Результаты анализа рефлексов  $Ti_2AlNb$ -фазы показали, что наблюдаемые плоскости двойникования совпадают с плоскостями:  $(110)_0$ ,  $(221)_0$  и  $(001)_0$ . Двойникования по плоскости  $(130)_0$  не обнаружено.

В работе [155] авторами были выполнены расшифровка полученных микроэлектронограмм и анализ структуры после электролитно-плазменной обработки. Было обнаружено образование карбидной фазы  $Fe_3C$  в модифицированном поверхностном слое стали после электролитно-плазменной обработки (рисунок 4.10). Анализ результатов ПЭМ-исследований показал высокую концентрацию атомов углерода в твердом растворе на основе  $\gamma$ - и  $\alpha$ -железа, большую плотность дислокаций, присутствие частиц карбидной фазы и прослоек остаточного аустенита вследствие электролитно-плазменной обработки.

Автором установлено, что поверхностное упрочнение методом электролитно-плазменной обработки сопровождается фрагментацией полосовой субструктуры и образованием субзеренной структуры, а по границам субзерен обнаруживаются частицы карбида железа.

По результатам ПЭМ-исследований сплава на основе системы  $Ti-Al-Nb$  можно заключить, что в локальных участках материала имеются зоны, соответствующие соединению  $Ti_2AlNb$ , и зоны, соответствующие соединению  $Ti_3Al$ .

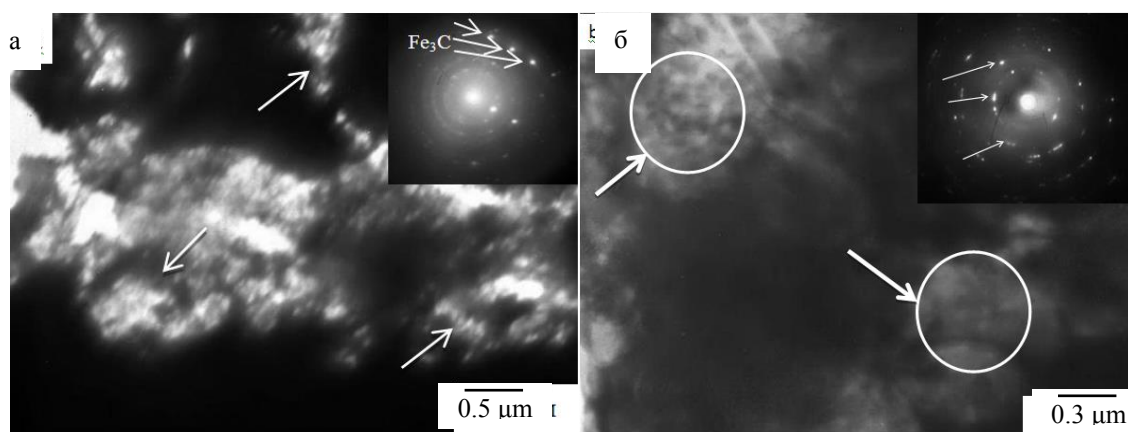


Рисунок 4.10 – Микроструктура, формирующаяся в поверхностных слоях материала: а) обработанной электролитно-плазменной цементацией при 950 °С в течение 7 мин. Изображение частиц  $Fe_3C$ , расположенных по границам зерен аустенита, светлопольное изображение и микроэлектронограмма, стрелками указаны рефлексы  $[211] Fe_3C$  и расположение частиц  $Fe_3C$ , б) обработанной электролитно-плазменной нитроцементации при 850 °С в течение 7 мин, светлопольное изображение, где стрелками указаны частицы пластинчатого мартенсита, окружностью обведены частицы карбонитридов

#### 4.2 Исследование процессов абсорбции-десорбции водорода интерметаллидами на основе системы $Ti-Al-Nb$

Исследование кинетики сорбции водорода интерметаллидами проводили на установке ВИКА при 450°, 500° и 550 °С [162; 163]. В специальное ампульное устройство (АУ), загружался образец на основе. После загрузки образца проводилась высокотемпературная дегазация ячейки АУ в течение 30 мин при температуре 800 - 850 °С турбомолекулярным насосом. Затем корпус экспериментальной ячейки АУ охлаждался до исследуемой температуры (температуры насыщения) и в объем АУ с образцами напускался спектрально чистый водород до заданного давления. Далее, с помощью деформационного датчика давления регистрировалось изменение давления в объеме ампульного устройства с исследуемыми образцами при

заданной температуре насыщения. После чего нагрев ампульного устройства с образцами прекращался, и проводилось охлаждение образцов в атмосфере водорода до комнатной температуры. Через 12 ч образцы снова нагревались до заданной температуры насыщения и выдерживались на данной температурной полке в течение 15-20 мин, после чего образцы охлаждались до комнатной температуры, а оставшийся водород откачивался из объема ампульного устройства.

В качестве основных критериев, определяющих перспективы применения тех или иных материалов для хранения водорода, обычно рассматривают величину их сорбционной емкости, рабочие температуры и давление, кинетику взаимодействия [156]. Для сравнения процессов изотермы абсорбции, на рисунке 4.11 представлены кривые абсорбции водорода спеченным материалом на основе системы  $Ti-Al-Nb$  при температурах  $450^{\circ}C$ ,  $500^{\circ}C$  и  $550^{\circ}C$  и давлении 41 Торр. Из рисунка видно, что при увеличении температуры от  $450^{\circ}$  до  $550^{\circ}C$  происходит увеличение скорости абсорбции водорода и соответственно наблюдается изменение давления в ампуле (рисунок 4.11 а). На рисунке 4.11 б приведена массовая доля поглощенного водорода сорбентом при температурах 450-550  $^{\circ}C$ . Из рисунка 4.11 б видно, что интенсивное поглощение водорода было зафиксировано при температуре  $550^{\circ}C$ , соответственно при данной температуре массовая доля поглощения водорода достигла 0,289 масс.%. Образцы начинают реагировать с водородом при давлении менее 50 Торр. Этот эффект можно объяснить тем, что, вероятно, в первую очередь происходит взаимодействие фаз  $Ti_2AlNb$  с водородом, следы которых присутствуют в образцах, и таким образом снижается активационный барьер реакции основных фаз образцов.

На кинетику поглощения титаном водорода существенно влияет также зёрненная структура [157]. Например, образец титана с мелкозернистой структурой в 6 раз интенсивнее поглощает водород, чем образец с крупнозернистой структурой. Так, если в установку одновременно поместить

образцы с мелко- и крупнозернистой структурами, то при насыщении водородом образец с мелкозернистой структурой поглощает больше водорода, чем образец с крупнозернистой структурой.

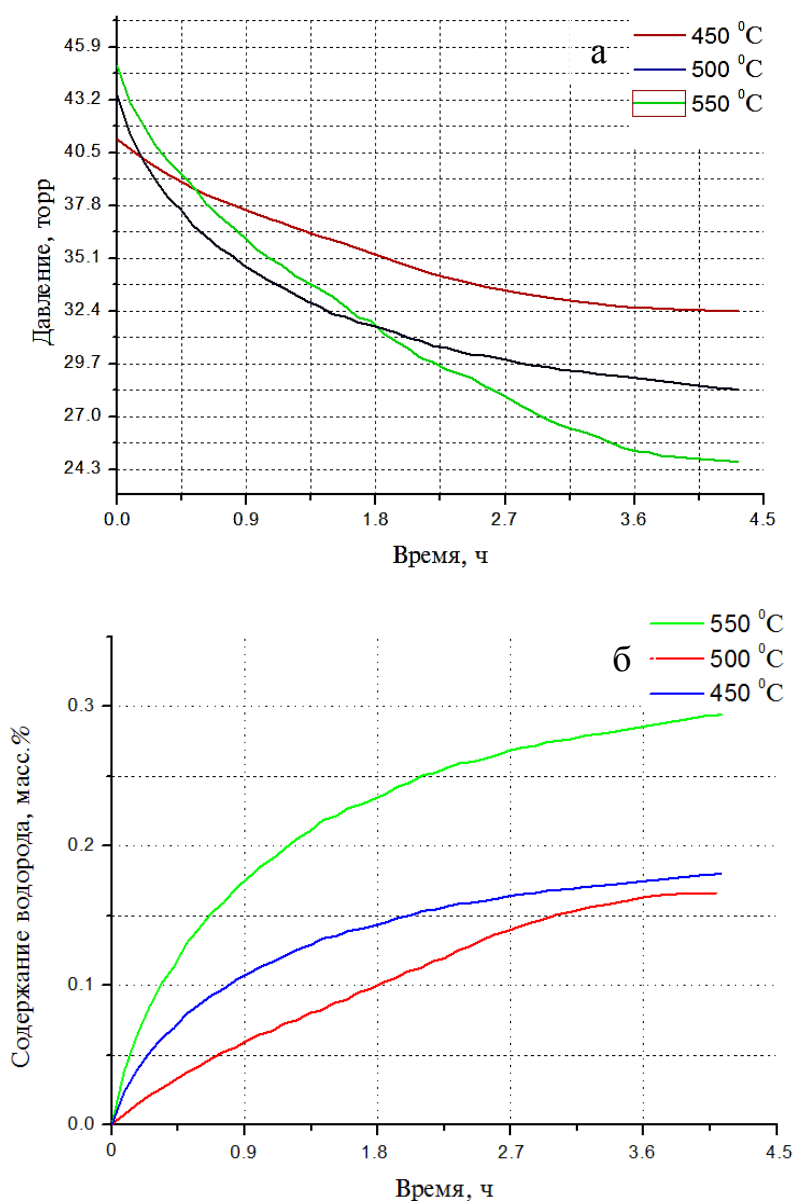


Рисунок 4.11– Изотермы абсорбции водорода материалом при температурах 450°С, 500°С и 550°С: а) зависимость давления от температуры  
б) изменение массовой доли водорода в материале

Авторами работ [158; 159] было показано, что при 700 °С и давлении водорода 750 Торр, концентрация водорода в мелкозернистом (размер зерна менее 1 мкм) образце составила 0,105 % (вес), а в крупнозернистом (размер

зерна  $\sim 100$  мкм) - 0,057 % (вес), что в 1,84 раза меньше. Кинетика поглощения водорода титаном существенно зависит и от формы зерна. Титан, состоящий из вытянутых зерен, в несколько раз быстрее поглощает водород, чем титан, имеющий равноосную структуру [160].

Перед проведением эксперимента десорбции с пустым ампульным устройством был проведен высокотемпературный отжиг ампульного устройства при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. После того как стенки ампульного устройства остыли до температуры  $20^\circ\text{C}$  в объем ампульного устройства был напущен аргон до 1 атм. атмосферы (данная процедура проделана для минимизации взаимодействия внутренних стенок ампульного устройства с воздухом. Затем ампульное устройство было открыто в атмосфере воздуха в течение 20 мин (примерное время, затраченное на загрузку образца в ампулу), далее ампульное устройство закрывалось, и проводилась откачка объема ампулы до давления  $10^{-4}$  Торр вакуума, после чего ампульное устройство с помощью квадрупольного масс-спектрометра RGA-100 и гелия было проверено на герметичность. Далее был проведен процесс десорбции водорода спеченным материалом. Были осуществлены нагревы от  $20^\circ$  до  $790^\circ\text{C}$ .

В результате проведенных экспериментов нами была получена зависимость давления водорода от температуры вплоть до  $790^\circ\text{C}$  (рисунок 4.12). Результаты исследования десорбции спеченного материала показали, что выделение водорода наблюдается в диапазоне температур  $700^\circ\text{C} \dots 790^\circ\text{C}$ . Максимальное содержание водорода в образце, насыщенного при температуре  $550^\circ\text{C}$ , составило 0,289 масс.%. Из рисунка 4.12в видно, что максимальное выделение водорода из образца, насыщенного при температуре  $550^\circ\text{C}$ , составляет около 85 % от общего объема водорода, сорбированного при температуре  $550^\circ\text{C}$ , тем не менее, это в 4,5 раза и в 1,5 раза выше отдачи водорода циркониевым сплавом и магниевым сплавом соответственно [161]. Результаты исследования также показали, что активный выход водорода происходит при температуре  $750^\circ\text{C}$  [162].



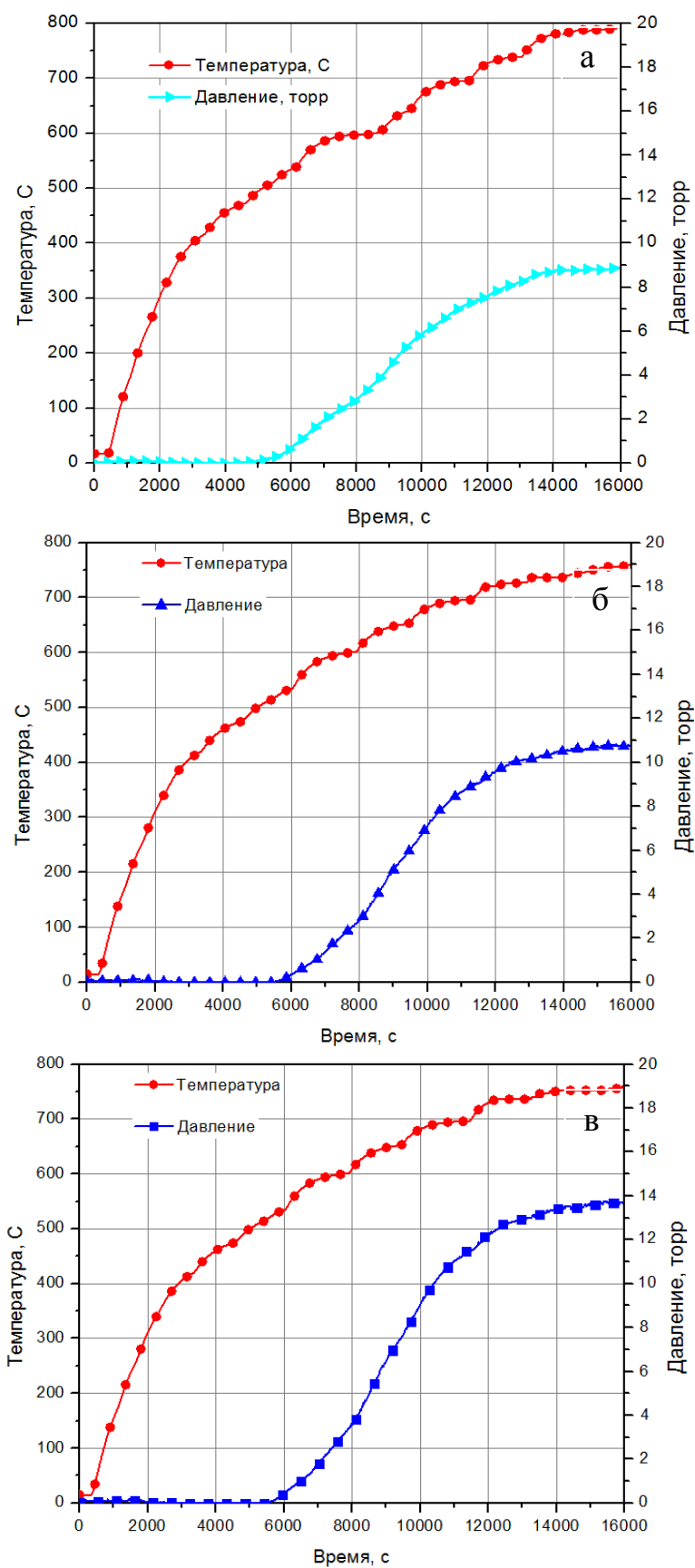


Рисунок 4.12– Кривые десорбции водорода при температурах 750°C...790°C образцов, абсорбированных при температурах: а) 450°C, б) 500°C, в) 550 °C

Результаты исследования водородсорбционных свойств показали, что давление десорбции водорода резко возрастает при 500 °С. Таким образом, по-видимому, сплав полученный путем *SPS*-спекания порошковых смесей системы *Ti-Al-Nb* является высокотемпературным геттером. Результаты исследования абсорбции/десорбции водорода приведены таблице 4.3

Таблица 4.3 – Результаты абсорбции/десорбции водорода

№ п/п	Температура абсорбции, °С	Абсорбция водорода, Масс. %	Температура десорбции, °С	Десорбция водорода, Масс.%
1	450	0,133	790	0,112
2	500	0,162	750	0,137
3	550	0,289	750	0,261

Зависимость поглощения водорода представлена уравнением реакции в общем виде [166]:

$$\ln(1-X)^n = -kt, \quad (4.1)$$

где  $X$ - прореагировавшая доля;

$n$ - порядок реакции.

Тогда, в общем случае, зависимость  $X$  может быть определена как

$$f(X) = k \cdot t \cdot f_1(T) \cdot f_2(P), \quad (4.2)$$

где  $k$  - константа скорости реакции;

$T$  - средняя температура;

$t$ -время реакции;

$P$  - давление водорода.

В свою очередь  $k$  коэффициент, зависящий от давления и температуры, представим в виде:

$$k = C \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(P, P_e) \quad (4.3)$$

где  $C$  - предэкспоненциальный показатель;

$R$  - универсальная газовая постоянная [8,31 Дж/(моль·К)];

$E$  - энергия активации;

$P_e$  - равновесное давление.

Изучая кинетику реакции при различной температуре, при построении графика в аррениусовских координатах ( $\ln k - 1/T$ ) можем определить энергию активации [167]. Поскольку во всех случаях давление было постоянным, примем зависимость  $k$  от давления одинаковой. Исходя из этого, рассчитаем энергию активации абсорбции водорода. Как видно из результатов расчета (таблица 4.4), при увеличении температуры, при насыщении образцов, энергия активации абсорбции водорода увеличивается.

Таблица 4.4 – Результаты расчета энергии активации абсорбции водорода спеченным материалом

Давление, Торр	Температура, °C	Энергия активации абсорбции водорода, кДж/моль
45	400	14,5
	450	17,1
	500	30,5

Таким образом, выявлено, что скорость абсорбции/десорбции водорода значительно зависит от температуры нагрева. Определено, что с увеличением температуры насыщения образца водородом энергия активации абсорбции увеличивается. Также важно отметить, что орторомбическая фаза  $Ti_2AlNb$  является хорошим поглотителем водорода. Это подтверждается поглощением водорода при достаточно низком давлении (всего лишь 45 Торр.), что можно объяснить ускорением диффузии в системе  $Ti-Al$ , легированной  $Nb$ .

### 4.3 Исследование структурно-фазовых состояний материала на основе системы *Ti-Al-Nb* после процессов абсорбции-десорбции

Следует отметить, что дифрактограммы поверхности образцов после насыщения сплава на основе системы *Ti-Al-Nb* в среде водорода изменились существенным образом [162] (рисунок 4.13). Прежде всего, эти изменения выразились в значительном (до 2-3-х раз) росте интенсивности пиков, идентифицируемых как линии  $\langle 221 \rangle$  и  $\langle 002 \rangle$  орторомбической фазы *Ti<sub>2</sub>AlNb*. Аналогичное увеличение интегральной интенсивности и интенсивности максимумов пиков с углом дифракции  $2\theta$  около  $40,0^\circ$ , соответствующего линии  $\langle 221 \rangle$ , и углом дифракции  $2\theta$  около  $38,2^\circ$ , соответствующего положению линии  $\langle 002 \rangle$ , оказались характерным для дифрактограммы всех образцов этого состава. Также видно, что на дифрактограммах появляются дополнительные пики, наиболее ярко выраженные в области углов дифракции  $2\theta$  от  $48^\circ$  до  $53^\circ$ . Насыщение водородом материала не приводит к изменению фазового состава и орторомбическая структура сохраняется, (рисунок 4.13 б,в,г). Наблюдается увеличение полуширины дифракционных линий, в том числе средней интенсивности. Известно [132; 167; 168], что уширению дифракционных пиков способствуют такие изменения кристаллической структуры как: присутствие в рентгенографируемом объеме кристаллитов разного состава, в диапазоне области гомогенности с соответствующим диапазоном вариаций межплоскостного расстояния; последствия «холодной» деформации, в виде остаточных напряжений, множественных деформационных дефектов упаковки, дробление блоков мозаики; при неоднородном распределении растворенного вещества в твердом растворе возникают упругие концентрационные напряжения, обусловленные изменением постоянной решетки при внедрении растворенных атомов. Таким образом, наблюдаемое уширение дифракционных линий можно связать с внедрением атомов

водорода в кристаллическую структуру сплава на основе орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы.

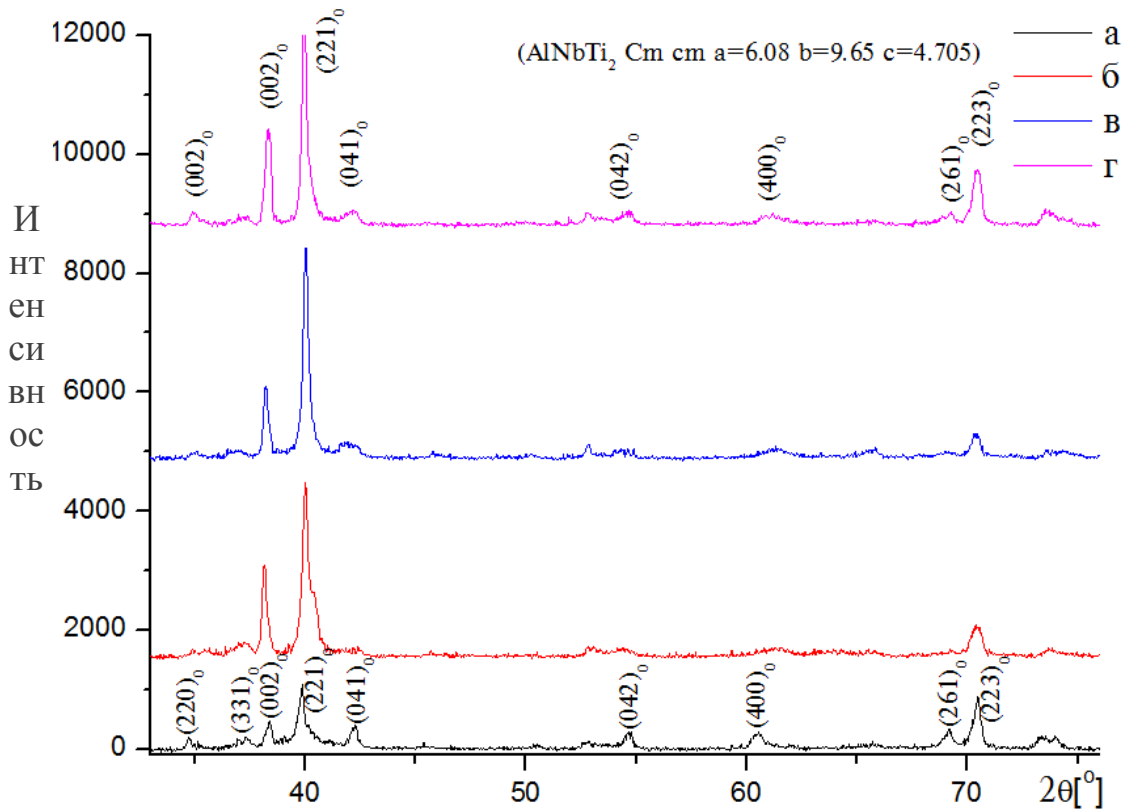


Рисунок 4.13–Дифрактограммы материала после отжига в течение 2 ч при температурах: а) 800°C; б) 450°C; в) 500°C; г) 550 °C после насыщения водородом

В интерметаллидах системы  $Ti-Al-Nb$  вблизи состава  $Ti-25Al-XNb$ , согласно работам [46; 115], можно ожидать образование стабильных и нестабильных гидридов с кубической, тетрагональной, а также с орторомбической симметрией, упорядоченных как по алюминию, так и по титану. Образование двух гидридов  $Ti(Al,Nb)H$  и  $Ti(Al,Nb)H_2$  с тетрагональной и кубической решеткой, также упорядоченных по алюминию и титану и имеющих различное содержание водорода возможно в интерметаллидах с исходной кубической решеткой. При этом, как показывают расчеты, при

упорядочении по третьему элементу (*Nb*) и формировании гидроида с той же симметрией (кубической или тетрагональной) с химической формулой  $TiAlNbH$  или  $TiAlNbH_2$  максимальное количество водорода снижается, т.к. в этом гидроиде не только титан и алюминий, но и ниобий занимают свои собственные подрешетки.

Изменения параметров решетки и типа решетки сплава на основе системы *Ti-Al-Nb* после отжига и насыщения водородом при разных температурах приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5– Характеристики кристаллической решетки материала после отжига и насыщения водородом

Тип обработки	Тип решетки	Параметр решетки, нм
После отжига при температуре 800 °С в течение 2 ч	Орторомбическая	2,981 ÷ 0.002
Насыщение водородом при температуре 450 °С	Орторомбическая	3,033 ÷ 0.002
Насыщение водородом при температуре 500 °С	Орторомбическая	3,028 ÷ 0.002
Насыщение водородом при температуре 550 °С	Орторомбическая	3,046 ÷ 0.002

На рисунке 4.14 приведены результаты рентгеноструктурного анализа сплава после десорбции при температурах 750°...790 °С. Образцы находились в однофазном ( $Ti_2AlNb$ ) состоянии. По результатам рентгенофазового анализа параметры орторомбической решетки  $Ti_2AlNb$ -фазы в образцах составили  $a = 0,609$  нм;  $b = 0,957$  нм;  $c = 0,467$  нм.

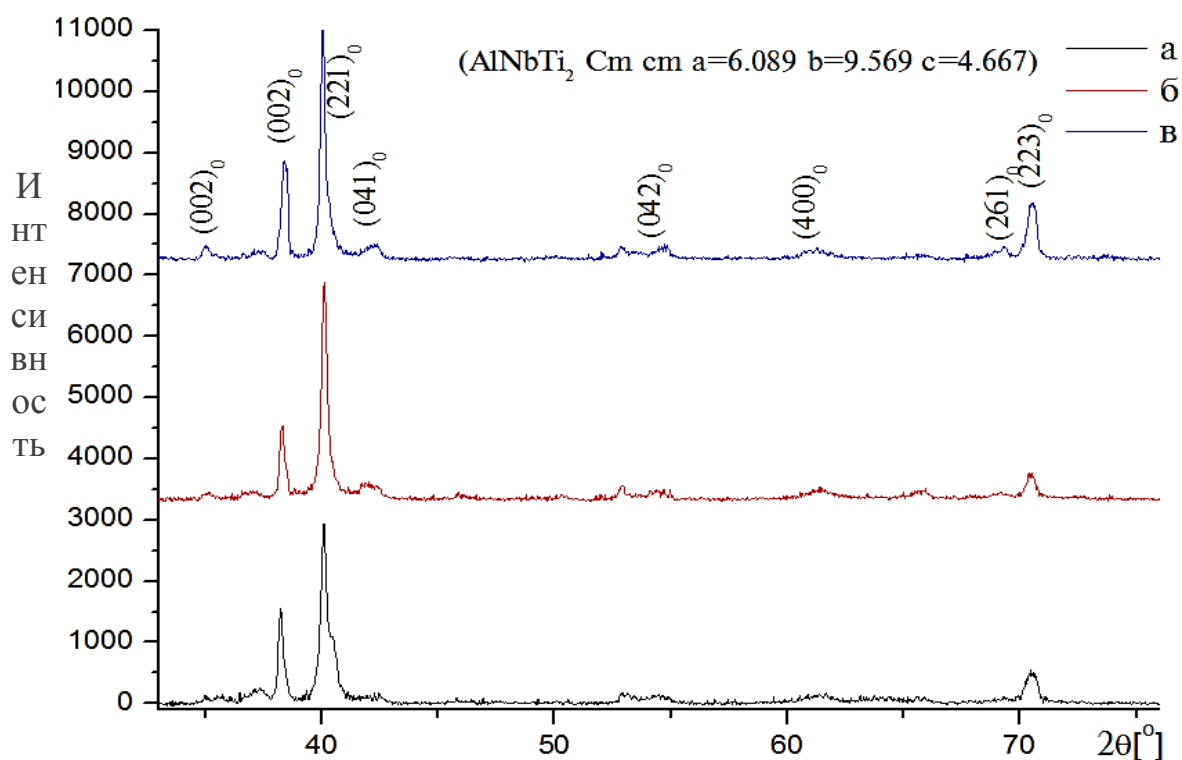


Рисунок 4.14 – Диффрактограммы спеченного материала после гидрирования при температурах 750°...790 °С и абсорбированного при температурах: а) 450°, б) 500°, в) 550 °С

Таким образом, диффрактограммы сплава на основе системы  $Ti-Al-Nb$  после абсорбции/десорбции достаточно схожи. Однако увеличилась интенсивность пиков, соответствующих линиям 002, 221 орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы. Наблюдается увеличение полуширины дифракционных линий, в том числе средней интенсивности.

#### 4.4 Выводы по главе 4

1 Обнаружено, что при предварительном отжиге при 800 °С в течение 2 ч в сплаве на основе системы  $Ti-Al-Nb$  образуется гомогенная структура, состоящая, в основном, из орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы. По результатам ПЭМ - исследований сплава установлено, что в локальных участках материала имеются зоны, соответствующие соединению  $Ti_2AlNb$ , и зоны, соответствующие соединению  $Ti_3Al$ , повышающие процесс

абсорбции/десорбции водорода, который приводит к значительному увеличению водородопоглощения материала.

2 Изучена кинетика сорбции водорода сплава на основе системы *Ti-Al-Nb* в изотермических условиях при температурах 450°, 500° и 550 °С. Была получена зависимость массовой доли содержания водорода в образцах от температуры. Выявлено, что максимальное количество поглощенного водорода наблюдается у образца, сорбированного при температуре 550 °С, и составило около 0,289 масс %. Определено, что с увеличением температуры насыщения энергия активации абсорбции увеличивается.

3 Обнаружено, что выделение водорода происходит в области температур 700°...790 °С. При этом, химический состав образцов сплава практически не влияет на температурные режимы выделения водорода. Было установлено, что максимальное выделение водорода составляет 85 % от общего объема водорода, сорбированного при температуре 550 °С, тем не менее, это в 4,5 раза и в 1,5 раза выше отдачи водорода циркониевым и магниевым сплавом соответственно.

4 Выявлен рост интенсивности пиков, идентифицируемых как линии  $\langle 221 \rangle$  и  $\langle 002 \rangle$  орторомбической *Ti<sub>2</sub>AlNb* - фазы после насыщения сплава на основе системы *Ti-Al-Nb* в среде водорода. На дифрактограммах зафиксированы дополнительные пики, наиболее выраженные в области углов дифракции  $2\theta$  от 48° до 53°. Показано, что увеличение полуширины большей части дифракционных линий, в том числе средней интенсивности, связано с внедрением атомов водорода в кристаллическую решетку орторомбической *Ti<sub>2</sub>AlNb* - фазы.



## ГЛАВА 5 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Орторомбическая фаза  $Ti_2AlNb$  является наиболее перспективной для поглощения водорода. Материалы на основе упорядоченных интерметаллических соединений  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  обладают уникальным набором физических и механических свойств. В отличие от традиционных конструкционных материалов, эти сплавы обладают высоким модулем упругости, жаропрочностью и коррозионной стойкостью. Легирование данных материалов позволяет, варьируя состав и структуру, оказывать влияние на их физико-механические свойства. В последние годы ниобий стал одним из основных легирующих элементов двухфазных  $\alpha_2 + \gamma$ -титан-алюминидных сплавов. В последнее время все больший интерес вызывает разработка технологии получения сплавов на основе системы  $Ti-Al-Nb$ . Введение ниобия в оптимальных количествах приводит к увеличению энергии активации диффузии, которая способствует измельчению структуры материала. Также известно, что введение ниобия в систему  $Ti-Al$  позволяет получить материалы, перспективные для поглощения водорода, благодаря образованию наноразмерных фаз, имеющих менее плотную упаковку по сравнению с ГПУ-решеткой  $Ti_3Al$ .

Титановые сплавы на основе орторомбического алюминида титана  $Ti_2AlNb$  относятся к классу важных конструкционных материалов. Исследование и разработка сплавов на основе титана необходимы для авиационной и космической техники, автомобильной промышленности, в том числе энергетической промышленности. Эти материалы обладают высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью и низкой плотностью.

Сплавы на основе алюминида титана  $Ti_2AlNb$  относятся к третьему поколению алюминидов титана и имеют орторомбическую базоцентрированную кристаллическую решетку. Широкая область

гомогенности этих интерметаллидов позволяет получать сплавы различного химического состава. Алуминиды титана системы *Ti-Al-Nb* являются гидридообразующими сплавами, что дает им существенное преимущество при использовании в качестве материалов-накопителей водорода. Таким образом, получение и исследование структурно-фазовых состояний сплавов на основе системы *Ti-Al-Nb*, с орторомбической фазой и применение новых технологий для получения водородоемких материалов представляет собой комплекс актуальных технических задач. Для получения материалов на основе системы *Ti-Al-Nb*, с орторомбической фазой с повышенными сорбционными свойствами в диссертационной работе была предложена SPS-технология. При проведении экспериментов в качестве материалов исследования использовался порошок титана ПТК-1 (ТУ 14-22-57-92); основные примеси:  $N < 0,1$ ;  $O < 0,01$ ;  $H < 0,001$ ;  $C < 0,01$ ;  $Si < 0,005$ ;  $Ta < 0,1$ ;  $Ti < 0,005$ ;  $Fe < 0,005$  с размером частиц 20-30 мкм; порошок ниобия НБП-1а (ГОСТ 26252-84); основные примеси:  $Ni < 0,001$ ;  $Al < 0,002$ ;  $Mg < 0,001$ ;  $Mn < 0,001$ ;  $Co < 0,001$ ;  $Cu < 0,003$ ;  $Zr < 0,001$  с размером частиц 10 – 63 мкм; порошок алюминия с размером частиц 5 мкм (*Hongwu International Group Ltd*, Китай) доля примесей не более 0,001.

Результаты влияния температуры спекания на механические свойства, микроструктуру и структурно-фазовое состояние, выбор оптимального режима абсорбции-десорбции водорода в сплаве на основе *Ti-Al-Nb* и исследование структурно-фазового состояния сплавов после процесса абсорбции-десорбции, представленные в 3 и 4 разделах настоящей работы, дают основания сделать вывод о том, что SPS-технология механически активированных порошковых смесей на основе системы *Ti-Al-Nb*, позволяет формировать плотные компактированные материалы на основе системы *Ti-Al-Nb* с повышенными сорбционными свойствами. Полученные данные позволяют рекомендовать данную технологию и для создания других качественных высокопрочных материалов.

Ниже приведены рекомендации по практическому применению SPS-технологии для формирования высококачественных материалов из порошков на основе титана.

### **5.1 Рекомендации по оптимизации технологии формирования высокосорбционных материалов на основе системы *Ti-Al-Nb***

С целью формирования высококачественных материалов на основе системы *Ti-Al-Nb* с использованием SPS-технологии при выполнении диссертационной работы были разработаны рекомендации по подготовке порошковых смесей для последующего спекания и по оптимизации SPS-технологии спекания порошковых смесей.

*1. Рекомендации по подготовке порошковых смесей для дальнейшего спекания (SPS).*

Для проведения процесса спекания шихты необходимо подготовить качественную порошковую смесь заданного химического состава.

1.1 В качестве исходных материалов рекомендуется использовать химически чистые порошки титан, алюминий и ниобий.

1.2 Массу исходной порошковой смеси необходимо выбирать с учетом размеров пресс-формы, пуансонов и требуемой высоты получаемого компакта. Например, для получения конечного образца диаметром 20 мм и высотой 5 мм масса порошковой смеси должна составлять ~ 12 г.

1.3 Для получения однородной порошковой смеси с равномерным распределением компонентов перемешивание порошков титана, алюминия и ниобия целесообразно проводить в шаровой мельнице *FRITSCH PULVERISETTE 0*. Рекомендуемые режимы перемешивания: время – 80 мин; диапазон колебаний размольного стакана 3600 колебаний/мин при амплитуде 3 мм.

*2. Рекомендации по оптимизации SPS-технологии*

2.1 Спекание порошковых смесей на основе системы *Ti-Al-Nb* целесообразно выполнять на установках типа *Spark Plasma Sintering Labox-1575 (Sinter Land Inc., Япония)*.

2.2 Готовую порошковую смесь заданного состава необходимо поместить в пресс-форму с внутренним диаметром, позволяющим приготовить образцы требуемой формы и размеров для проведения дальнейших исследований. Рекомендуемый диаметр пресс-формы составляет 20 мм.

2.3 В качестве материала пресс-формы целесообразно использовать графит (при повышенных температурах предпочтителен по сравнению с карбидом вольфрама). С целью уменьшения потери тепла во время спекания пресс-форму рекомендуется изолировать графитовым войлоком.

2.4 Пресс-форма помещается в камеру установки. Рекомендуемая рабочая среда – вакуум ( $10^{-2}$  Па). Рабочая камера может быть заполнена также инертным газом (аргоном, гелием).

2.5 Для образования надежного контакта между пресс-формой и пуансонами-электродами целесообразно произвести предварительную подпрессовку образца с усилием 4 кН.

2.6 С использованием программируемого контроллера необходимо задать программу прессования и спекания образцов. Процесс контролируется в режиме реального времени, интервал записи данных 0,5...5 с.

2.7 Нагрев заготовки до 600 °С целесообразно контролировать термопарой. Следует при этом учитывать, что температура образца на 120 – 160 °С выше температуры графитовой матрицы. Температуру свыше 600 °С рекомендуется определять с использованием пирометра.

2.8 Для получения высококачественного сорбционного материала системы *Ti-Al-Nb* с орторомбической  $Ti_2AlNb$  - фазой целесообразно проводить спекание материала при следующих условиях: температура спекания – 1550 °С; приложенное давление – 12 кН; скорость нагрева – 100 °С/мин; время выдержки – 5 минут.

2.9 После пятиминутной выдержки образца при температуре 1550 °С пресс-форму со спеченным компактом необходимо охладить до комнатной температуры без приложения давления. Охлажденная пресс-форма может быть извлечена из камеры установки.

## **5.2 Перспективы использования высокосорбционных материалов на основе системы *Ti-Al-Nb***

Во многих работах отмечается, что в настоящее время в качестве наиболее компактного и безопасного способа хранения водорода является хранение в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений [83; 86; 87]. Водород, является простым и наиболее распространенным элементом Вселенной, он был очень загадочным в своем поведении в металлах и сплавах, а также имеет различное влияние на их свойства. Взаимодействие водорода с металлами остается основной задачей интенсивного изучения на протяжении последнего столетия [88 - 91]. Основной проблемой крупномасштабного применения водорода на практике, в настоящее время, является высокая стоимость перевозки и хранения водорода. Это ассоциировано с очень низкой плотностью водорода в газообразном состоянии [88; 92; 93; 94]. Серьезной альтернативой традиционным методам хранения и транспортировки водорода является металлгидридная технология. Проблемой использования водородной энергетики является создание простой экономной системы хранения и транспортировки водорода. Чтобы решить эту проблему, по-видимому, требуются материалы, поглощающие и выделяющие водород при небольшом давлении и температуре, близкой к комнатной.

Разработанные к настоящему времени сплавы-накопители водорода состоят из различных металлов, образующих стабильные соединения с водородом (*Mg, Ti, Zr, Nb*, РЗМ и др.), и металлов, выполняющих роль катализаторов в химических реакциях (*Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu* и др.), но

имеющих слабое сродство к водороду [97; 99]. Интерметаллид  $LaNi_5$  (соединение типа  $AB_5$ ) является основой сплавов, содержащих РЗМ [100]. Для увеличения абсорбции водорода в сплавах типа  $LaNi_5$ , необходимо снизить число циклов активации, увеличить стабильность параметров в ходе эксплуатации и снизить стоимость. Данные сплавы легируют различными элементами ( $B, Zn, Al, Ti, Cr, Mn, V, Co, Si, Cu, Fe$ ). Большое количество исследований, направленных на совершенствование свойств данных материалов, осуществляются и в текущий момент [94; 106]. В основном, ввиду небольшой стоимости, сплавы на основе титана имеют хорошие шансы, чтобы стать заменой соединений типа  $AB_5$ . Исследование сплавов на основе титана, главным образом, направлены на совершенствование обратимости процессов абсорбции/десорбции водорода, повышения термодинамических характеристик, а также увеличения их водородной емкости [100; 107; 108; 109].

Вместе с тем, основной задачей исследования интерметаллидов является поиск легирующих элементов, снижающих температуру абсорбции и десорбции водорода. В последние десятилетия наблюдался значительный прогресс в решении проблемы безопасного хранения и транспортировки водорода, а именно в разработке новых интерметаллидных систем. Были исследованы различные интерметаллические соединения и их модификации. Тем не менее, до сих пор установить определенные закономерности сорбционных свойств материалов не удалось. Изменения термодинамических характеристик этих соединений можно добиться, варьируя состав. Это является основным преимуществом.

Сплавы на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , как гидридная система для хранения водорода, имеют ряд достоинств. Во-первых, все элементы, являются гидридообразующими. Во-вторых, алюминиды титана имеют низкую удельную плотность.

Интерметаллиды на основе системы  $Ti-Al-Nb$  при взаимодействии с водородом образуют различные стабильные и нестабильные гидриды [115;

116; 117]. Предположительно, процесс абсорбции/десорбции водорода в интерметаллидах на основе системы *Ti-Al-Nb* происходит в результате фазовых превращений между гидридами, в которых содержание водорода различно. Сравнительный анализ результатов приведенных работ позволяет утверждать, что основное направление получения и исследования структурно-фазовых состояний интерметаллидов на основе системы *Ti-Al* связано с изучением влияния содержания легирующих элементов, в том числе ниобия.

Разработанный материал на основе системы *Ti-Al-Nb* может быть использован для аккумуляции водорода в достаточно широком интервале температур и давлений. В работе [165], определено, что основным фактором, лимитирующим скорость выделения и поглощения водорода аккумулятором, в большинстве практически важных случаев, является тепломассообмен в слоях частиц интерметаллида, а не кинетика абсорбции-десорбции на отдельных частицах.

На сегодняшний день недостаточно изученным остается вопрос, насколько могут быть повышены сорбционные свойства сплава на основе системы *Ti-Al-Nb*. Также не изучены структурно-фазовые состояния интерметаллидов на основе системы *Ti-Al-Nb* после процесса абсорбции-десорбции водорода.

На рисунках 4.11 и 4.12 настоящей работы представлены статистические результаты сорбционных свойств экспериментальных образцов в сравнении с литературными данными. Проведенный анализ свидетельствует о том, что сорбционная емкость материалов, указанная в диссертационной работе, превосходит показатели сорбционных свойств материалов на основе системы *Ti-Al-Nb*, полученные другими компонентами [100 – 114; 161].

По результатам экспериментальных исследований, приведенных в 3 и 4 разделах диссертации, были выбраны материалы на основе системы *Ti-Al-Nb*, обладающие наиболее высокими сорбционными свойствами.

Материал на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , полученный методом SPS обладает следующими характеристиками: плотность 4,922 г/см<sup>3</sup>, микротвердость 7,2 ГПа, и содержит: фазы  $Ti_3Al$ ,  $Nb_2Al$ ,  $Ti_2AlNb$ .

### 5.3 Использование результатов проведенных исследований

Полученные результаты экспериментальных исследований, выполненных в настоящей диссертационной работе, используются в учебном процессе на факультете специальных технологий ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» при реализации образовательных программ в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов (курсы «Композиционные материалы на основе металлов и методы их получения», «Покрyтия и современные технологии их нанесения», «Нанотехнологии в машиностроении»). Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе приведен в Приложении Б.

Полученные при выполнении работы данные используются в Филиале «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК при выполнении научно-исследовательских работ по теме: «Исследование и разработка процессов высокоомощного воздействия концентрированных потоков энергии для формирования поверхностных слоев с аморфной, нанокристаллической и интерметаллидной структурой для изделий, используемых в водородной энергетике и промышленной экологии» в рамках пилотных межгосударственных инновационных проектов Межгосударственной программы инновационного сотрудничества государств - участников СНГ на период до 2020 года, при участии Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт «Прометей» (ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, РФ) и государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии» (ГНУ ИПМ, Минск, Республика Беларусь), Республиканского



государственного предприятия «Национальный ядерный центр РК», (РГП НЯЦ РК, г. Курчатов, РК). Акт использования результатов диссертационной работы в Филиале «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК приведен в Приложении В.

Результаты экспериментальных исследований опубликованы в отечественных и зарубежных журналах: 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК [127; 150; 162] России, 3 статьи в журналах, входящих в базу данных *Thomson Reuters* и *SCOPUS* [148,150,155], доклады и тезисы в сборниках трудов и материалов Международных конференций [126; 127; 138; 141; 142], получен 1 патент Республики Казахстан на изобретение [125; Приложение А].

#### 5.4 Выводы по главе 5

1. Разработаны способ и технология получения материала-геттера на основе системы *Ti-Al-Nb*. Установлены оптимальные температурные режимы получения материала-геттера на основе системы *Ti-Al-Nb* методом *SPS*, который может быть применим в области альтернативной энергетики для накопления и хранения водорода.

2. Экспериментально установлено, что *SPS* – технологии является эффективным методом порошковой металлургии для получения высокосорбционных материалов на основе системы *Ti-Al-Nb* с повышенным и сорбционными свойствами.

3. Результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе на факультете специальных технологий ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» при реализации образовательных программ в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов.

4. Полученные при выполнении настоящей работы данные переданы в Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК (г. Курчатов, Казахстан) и используются при выполнении научно-исследовательских работ по теме:

«Исследование и разработка процессов высокомощного воздействия концентрированных потоков энергии для формирования поверхностных слоев с аморфной, нанокристаллической и интерметаллидной структурой для изделий, используемых в водородной энергетике и промышленной экологии» в рамках пилотных межгосударственных инновационных проектов Межгосударственной программы инновационного сотрудничества государств - участников СНГ на период до 2020 года.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей диссертационной работы были проведены исследования, относящиеся к проблемам развития альтернативных, экологически чистых, энергосберегающих технологий для разработки материалов геттеров на основе системы  $Ti-Al-Nb$ . Они могут быть использованы как легкие и безопасные материалы для хранения и транспортировки водорода.

Определены режимы получения порошковых спеков  $SPS$  - методом на основе системы  $Ti-Al-Nb$  и установлены параметры процесса абсорбции-десорбции водорода.

### **Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:**

1 Разработаны способ и технология получения материала-геттера на основе системы  $Ti-Al-Nb$ . Установлены температурные режимы получения материала – геттера на основе системы  $Ti-Al-Nb$  методом  $SPS$ . Определена плотность образцов, полученных методом  $SPS$ , которая находится в диапазоне от 4,701 до 4,922 г/см<sup>3</sup>. Обнаружено увеличение плотности и микротвердости с увеличением температуры спекания. Выявлено, что достигаемое значение плотности образцов материала достаточно близко к теоретическим значениям плотности компактного материала.

2 Исследования микроструктуры спеченного сплава на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , спеченного при температурах 1000° и 1200 °C показали неоднородность структуры материала, состоящей из зерен  $Ti_3Al$ -фазы,  $Nb_2Al$  и дисперсных выделений  $Ti_2AlNb$ -фазы. Кроме того, в структуре были обнаружены непрореагировавшие частицы ниобия и титана. С увеличением температуры от 1300° до 1550 °C материал приобретает однородную lamellarную микроструктуру. По результатам карты распределения элементов было выявлено, что с увеличением температуры в процессе  $SPS$  наблюдаются

активные процессы диффузии в системе *Ti-Al-Nb*, которые приводят к образованию однородной микроструктуры по всему объему материала.

3 Установлено, что спеченный материал на основе системы *Ti-Al-Nb* содержит фазы:  $Ti_3Al$ ,  $Nb_2Al$ ,  $Ti_2AlNb$ -фазу и остаточные частицы *Ti* и *Nb*. Определено, что с увеличением температуры от 1000° до 1550 °С происходит увеличение содержания  $Ti_2AlNb$ -фазы в спеченных образцах от 13 до 47 %, при этом наблюдается уменьшение содержания непрореагировавших частиц титана и ниобия до 4 %.

4 Обнаружено, что в результате предварительного отжига при 800 °С в течение 2 ч спеченный материал системы *Ti-Al-Nb* приобретает гомогенную структуру, состоящую, в основном, из орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы. При этом значительно увеличивается водородопоглощение материала. Изучена кинетика сорбции водорода спеченного материала на основе системы *Ti-Al-Nb* в изотермических условиях при температурах 450°, 500° и 550 °С.

5 Получена зависимость массовой доли содержания водорода в образцах от температуры. Выявлено, что максимальное количество поглощенного водорода наблюдается у материала, сорбированного при температуре 550 °С и составляет около 0,289 масс %.

6 Определено, что с увеличением температуры насыщения энергия активации абсорбции увеличивается. Обнаружено, что выделение водорода происходит в области температур 700°...790 °С. При этом, химический состав материала практически не влияет на температурные режимы выделения водорода.

7 Установлено, что максимальное выделение водорода составляет 85 % от общего объема водорода, сорбированного при температуре 550 °С, тем не менее, это в 4,5 раза и в 1,5 раза выше отдачи водорода циркониевым и магниевым сплавами, соответственно.

8 Обнаружен рост интенсивности пиков, идентифицируемых как линии  $\langle 221 \rangle$  и  $\langle 002 \rangle$  орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы после насыщения спеченного сплава на основе системы *Ti-Al-Nb* в среде водорода. На дифрактограммах

сорбированного материала зафиксированы дополнительные пики. По-видимому, увеличение полуширины большей части дифракционных линий, в том числе средней интенсивности, связано с внедрением атомов водорода в кристаллическую решетку орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы**

Полученные результаты позволяют сформулировать перспективы дальнейшей разработки темы настоящей диссертации:

- исследование влияния термоциклического сорбционного процесса на структурно-фазовые состояния и физико-механические свойства сплавов на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , полученных *SPS*-спеканием;

- наноструктурирование спеченных материалов на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , применяя современные инновационные технологии для увеличения удельной поверхности материала и повышения сорбционных свойств;

- разработка наиболее экономичных и эффективных материалов-геттеров на основе системы  $Ti-Al-Nb$  для хранения и транспортировки водорода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металлография титановых сплавов [Текст] / Е. А. Борисова [и др.]; ред. С. Г. Глазунов, Б. А. Колачев. – Москва: Металлургия, 1980. – 464 с.
2. Металловедение титана и его сплавов [Текст] / С. П. Белов [и др.]; ред. С. Г. Глазунов, Б. А. Колачев. – Москва: Металлургия, 1992. – 352 с.
3. Колачев, Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов [Текст] / Б. А. Колачев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. – Москва : МИСиС, 1999. – 416 с.
4. Мулин, Ю. И. Повышение износо -и жаростойкости поверхностей титановых сплавов [Текст] / Ю. И. Мулин // Вестник машиностроения. – 2006. – № 8. – С. 63-68.
5. *Otsuka, K. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys [Text] / K. Otsuka, X. Ren // Progr. Mat. Sci. – 2005. – V. 50. “ $\gamma$ -Titanium Aluminide Alloys: Alloy Design and Properties”, Titanium and Titanium Alloys, ed. Peters, C. and Leyens, P. 511-678.*
6. *Appel, F. Gamma-Titanium Aluminide Alloys: Alloy Design and Properties, Titanium and Titanium Alloys / F. Appel, M. Oehring. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – P. 89-152.*
7. Глазунов, С. Г. Конструкционные титановые сплавы [Текст] / С. Г. Глазунов, В. Н. Моисеев ; ред. А. Т. Туманов. – Москва : Металлургия, 1974. – 369 с.
8. Boyer, R. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys [Text] / R. Boyer, G. Welsch, E. W. Collings. – [S. l.] : ASM International, 1994. – 1176 p.
9. Колачев, Б. А. О влиянии строения границ зерен на пластичность интерметаллидов [Текст] / Б. А. Колачев, А. А. Ильин, П. Д. Дроздов // Металлы. – 2001. – № 3. – С. 41-48.

10. Имаев, Р. М. Влияние температуры деформации на механические свойства интерметаллида  $Ti_3Al$  [Текст] / Р. М. Имаев, Н. Г. Габидуллин, Г. А. Салищев // *Металлы*. – 1992. – № 6. – С. 73-79.
11. Тарасов, А. В. *Металлургия титана* [Текст] / А. В. Тарасов. – Москва : Академкнига, 2003. – 328 с.
12. *Lasalmonie, A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines [Text] / A. Lasalmonie // Intermetallics. – 2006. – V. 14. – P. 1123-1129.*
13. *Directional solidification of TiAl-W-Si alloy by electromagnetic confinement of melt in cold crucible [Text] / H. Ding [et al] // Intermetallics. – 2012. – V. 31. – P. 264-273.*
14. Польшкин, И. С. *Алюминиды титана и сплавы на их основе* [Текст] / И. С. Польшкин, Б. А. Колачев, А. А. Ильин // *Технология легких сплавов*. – 1997. – № 3. – С. 32-39.
15. *Effects of yttrium on microstructures and properties of Ti-17Al-27Nb alloy [Text] / Chen Yu-yong, Yu-feng Si, Fan-tao Kong, Zhi-guang Liu, Jun-wen Li // Transaction Nonferrous Metals Society of China. – 2006. – V. 16. – P. 316-320.*
16. *Banerjee, D. A. A new ordered orthorhombic phase in  $Ti_3Al-Nb$  alloy [Text] / D. A. Banerjee // Acta Metallurgica. – 1988. – V. 36. – P. 871-872.*
17. *Titanium 95: Science and Technology: Proc. 8th World Conference on Titanium (Birmingham, UK) : Conference publication. – London : [s. n.], 1996. – 3012 p.*
18. *A comparative research on physical and mechanical properties of (Ti, Al)N and (Cr, Al)N PVD coatings with high Al content [Text] / Li Chen, Yong Du, S.Q. Wang, Jia Li // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2007. – V. 25. – P. 400-404.*
19. Выбор легирующих элементов для сплавов на основе алюминиды титана [Текст] / А. О. Деменок, А. А. Ганеев, О. Б. Деменок, Б. А. Кулаков // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер.: Metallurgy*. – 2013. – № 1. – С. 95-102.

20. Шефтель, Е.Н. Физико-химические и структурные подходы к созданию конструкционных сплавов на основе ниобия [Текст] / Е.Н.Шефтель, О. А. Банных // Технология металлов. – 2009. – № 5. – С. 42-49.
21. Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1997-1998 годах [Текст]. Вып. 41: Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1997-1998 годах / Н. И. Ганина [и др.]. – Москва: Наука, 1999. – 487 с.
22. *Frobel, U. Strain ageing in  $\gamma$ (TiAl)-based titanium aluminides due to antisite atoms [Text] / U. Frobel, F. Appel // ActaMaterialia. – 2002. – V. 50. – P. 3693-3707.*
23. *Experimental study of phase equilibria in the Nb-Ti-Al system [Text] / V. Chaumat, E. Ressouche, B. Ouladdiaf, P. Desre, F. Moret // Acta Metallurgic. – 1999. – P. 905-911.*
24. *Wu X. Review of all oyand process develop mentof TiAl alloys [Text] / X. Wu // Intermetallics. – 2006. – V. 14. – P. 1114-1122.*
25. *Microstructure controlling by heat treatment and complex processing for  $Ti_2AlNb$  based alloys [Text] / J. H. Peng, Y. Mao, S. Q. Li, X. F. Sun // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – V. 209. – P. 75-80.*
26. *Boyer, R. R. Processing Properties relationships of Ti-10V-2Fe-3Al [Text] / R. R. Boyer, G. W. Kuhlman // Metallurgical Transactions A. – 1987. – V. 18. – P. 2095-2103.*
27. Ильин, А. А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах [Текст] / А. А. Ильин. – Москва : Наука, 1994. – 304 с.
28. Колачев, Б. А. Система Ti-Al-Mo как основа диаграммы фазовых состава отожженных титановых сплавов [Текст] / Б. А. Колачев, А. А. Ильин, Д. В. Рынденков // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2005. – № 6. – С. 56-61.
29. Лякишева, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст] / Н. П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1996. – 992 с.



30. Raghavan, V. *Al-Nb-Ti (Aluminum – Niobium – Titanium) [Text]* / V. Raghavan // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2005. – V. 26, № 4. – P. 360-368.
31. Jin-Jun Ding. *Comment Investigation on the 1000, 1150 and 1400°C isothermal section of the Ti-Al-Nb system. Part II. Modification of 1000 and 1150 °C isothermal sections of the Ti-Al-Nb system [Text]* / Jin-Jun Ding, Hao Shi-Ming // *Intermetallics*. – 1998. – V. 6. – P. 329-334.
32. Поварова, К.Б. Принципы создания конструкционных сплавов на основе интерметаллидов [Текст] / К.Б.Поварова, О.А.Баннх// *Материаловедение*. – 1999. – № 2. – С. 27-32.
33. Польшин, И. С. Аллюминиды титана и сплавы на их основе [Текст] / И.С.Польшин, Б.А.Колачев, А.А.Ильин// *Технология легких сплавов*. – 1999. – № 3. – С. 32-39.
34. Казанцева, Н. В. Исследование влияния температуры отжига на дальний порядок В2-фазы в сплаве *Ti-Al-Nb (Zr, Mo)* [Текст] / Н. В. Казанцева, В. А. Сазонова, Г. А. Лыжина // *Физика металлов и материаловедение*. – 2006. – Т. 102. – № 3. – С. 310-315.
35. Bendersky, L. A. *Phase transformations in the (Ti,Al)<sub>3</sub>Nb section of the Ti-Al-Nb system. I. Microstructural predictions based on a subgroup relations between phases [Text]* / L. A. Bendersky, A. Roytburd, W. J. Boettinger // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1994. – V. 42. – № 7. – P. 2323-2335.
36. Казанцева, Н. В. Исследование диаграммы состояния *Ti-Al-Nb H* [Текст] / В. Казанцева, С. В. Лепихин // *Физика металлов и материаловедение*. – 2006. – Т. 102, № 2. – С. 184-195.
37. Казанцева, Н. В. Материалы для высокоскоростных транспортных систем [Текст] / Н. В. Казанцева. – Екатеринбург : УрГУПС, 2016. – 163 с.
38. Трушин, Ю. В. Физическое материаловедение [Текст] / Ю. В. Трушин. – Санкт-Петербург : Наука, 2000. – 278 с.

39. Mishin, Y. *Diffusion in the Ti-Al system [Text]* / Y. Mishin, Chr. Herzig // *ActaMaterialia*. – 2000. – V. 48. – P. 589-623.
40. Уэндландт, У. Термические методы анализа [Текст] / У. Уэндландт. – Москва : Мир, 1978. – 572 с.
41. Rozmus, M. *Scanning and transmission electron microscopy microstructure characterization of mechanically alloyed Nb-Ti-Al alloys [Text]* / M. Rozmus, M. Blicharski, S. Dymek // *Journal of Microscopy*. – 2006. – V. 224. – P. 58-61.
42. Rozmus, M. *Microstructure and mechanical properties of Nb<sub>15</sub>Al<sub>10</sub>Ti alloy produced by mechanical alloying and high temperature processing [Text]* / M. Rozmus, M. Blicharski, S. Dymek // *Journal of Microscopy*. – 2010. – V. 237. – P. 501-505.
43. *Hight-Temperature Deformation Process of Ti-24Al-20Nb [Text]* / P. K. Sagar, D. Banerjee, K. Muraleedharan, Y. Prasad // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1996. – V. 27A. – P. 2593-2604.
44. Ren, X. *Displacive precursor phenomena in Ti-22Al-27Nb intermetallic compound prior to diffusional transformation [Text]* / X. Ren, M. Hagiwara // *ActaMaterialia*. – 2001. – V. 49. – P. 3971-3980.
45. Guo-Hao Chen. *Structure of Mechanically Alloyed Ti-Al-Nb Powders [Text]* / Guo-Hao Chen, C. Suryanarayana, F. H. Froes // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1995. – V. 26 A. – P. 1379-1387.
46. *Multiphase and microstructure effects on the hydrogen absorption/desorption behavior of a Ti-22Al-27Nb alloy [Text]* / L. T. Zhang, K. Ito, H. Inui, V. K. Vasudevan, M. Yamaguchi // *ActaMaterialia*. – 2001. – V. 49. – P. 963-972.
47. Sornadurai, D. *Electronic structure, hydrogen site occupation and phase stability of Ti<sub>3</sub>Al upon hydrogenation [Text]* / D. Sornadurai, B. Panigrahi, Ramani // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – V. 305. – P. 35-42.
48. Влияние дейтерия на фазообразование в интерметаллическом соединении Ti<sub>3</sub>Al [Текст] / Р. Н. Ещенко, О. А. Елкина, Ю. С. Берсенева, В. П.

Пилюгин // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 100, № 2. – С. 42-50.

49. Казанцева, Н. В. Микроструктура и пластическая деформация орторомбических алюминидов титана  $Ti_2AlNb$  [Текст]. III. Образование двойников превращения при фазовом переходе  $B2 \rightarrow O$  / Н. В. Казанцева, С. Л. Демаков, А. А. Попов // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 103, № 4. – С. 395-405.

50. Демаков, С. Л. Фазовые превращения в супер  $\alpha_2$ -титановом сплаве [Текст]. I. Влияние температуры и времени выдержки под закалку на фазовый состав и структуру сплава / С. Л. Демаков, Л. С. Степанов, А. А. Попов // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 86, № 5. – С. 115-122.

51. *Raichenko, A. The analysis of the electric heating of the WC-Co hard-alloy under consideration of the temperature dependence [Text] / A. Raichenko // Journal de Physique IV. – 1993. – V. 3. – P. 1235-1239.*

52. Болдин, М. С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания [Электронный ресурс] : электронное учебно-методическое пособие / М. С. Болдин. – Электрон. текст. дан. – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2012. – Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/411/79411>. – Загл. с экрана.

53. *Omori, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) [Text] / M. Omori // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – V. 287. – P. 183-188.*

54. *Microstructures and mechanical properties of TiAl alloys consolidated by spark plasma sintering [Text] / A. Couret, G. Molenat, J. Galy, M. Thomas // Intermetallics. – 2008. – V. 16. – P. 1134-1141.*

55. *Xie, G. Effect of surface oxide films on the properties of pulse electric-current sintered metal powders [Text] / G. Xie, O. Ohashi, N. Yamaguchi, A. Wang // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2003. – V. 34. – P. 2655-2661.*

56. Johnson, D. L. Comment on «Temperature-gradient-driven diffusion in rapid rate sintering» [Text] / D. L. Johnson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – V. 73. – P.2576-2578.
57. Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina [Text] / Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // *Scripta Materialia*. – 2003. – V. 48. – P. 1631-1636.
58. Ivensen, V. A. *Densification of metal powders during sintering* [Text] / V. A. Ivensen. – New York : Consultants Bureau, 1973. – 242 p.
59. Initial sintering kinetics of attrition milled nanocrystalline titanium powders [Text] / V. V. Dabhade, T. R. Rama, Mohan, P. Ramakrishnan // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – V. 452. – P. 386-394.
60. Tokita, M. *Trends in Advanced SPS (Spark Plasma Sintering) Systems and Technology* [Text] / M. Tokita // *Journal of the Society of Powder Technology*. – 1993. – V. 30. – P. 790-804.
61. Omori, M. *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)* [Text] / M. Omori // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – V. 287. – P. 183-188.
62. Effect of interface behavior between particles on properties of pure Al powder compacts by spark plasma sintering [Text] / G. Xie, O. Ohashi, T. Yoshioka, M. Song, K. Mitsuishi, H. Yasuda, K. Furuya, T. Noda // *Materials Transactions*. – 2001. – V. 42. – P. 1846-1849.
63. Effect of surface oxide films on the properties of pulse electric-current sintered metal powders [Text] / G. Xie, O. Ohashi, N. Yamaguchi, A. Wang // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2003. – V. 34. – P. 2655-2661.
64. Liu W. *In situ joining of dissimilar nanocrystalline materials by spark plasma sintering* [Text] / Liu W, M. Naka // *Scripta Materialia*. – 2003. – V. 48. – P. 1225-1230.
65. Lu X. *Microstructure and mechanical properties of a spark plasma sintered Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.1Y alloy* [Text] / Liu W, X. B. He, B. Zhang, L. Zhang, X. H. Qu, Z. X. Guo // *Intermetallics*. – 2009. – V. 17. – P. 840-846.

66. *Microstructures and mechanical properties of TiAl alloys consolidated by spark plasma sintering [Text] / A. Couret, G. Molenat, J. Galy, M. Thomas // Intermetallics. – 2008. – V. 16. – P. 1134-1141.*
67. *Microstructure and mechanical properties of crystalline particulates dispersed Ni-based metallic glassy composites fabricated by spark plasma sintering [Text] / G. Xie, D. V. Louzguine-Luzgin, H. Kimura, A. Inoue // Intermetallics. – 2010. – V. 18. – P. 851-858.*
68. *Dual phase metallic glassy composites with large-size and ultra-high strength fabricated by spark plasma sintering [Text] / G. Xie, D. V. Louzguine-Luzgin, L. Song, H. Kimura, A. Inoue // Intermetallics. – 2009. – V. 17. – P. 512-516.*
69. *Zhu S. L. Effect of hydroxyapatite content on the microstructure, thermal and mechanical properties of Ti-based glassy alloy/hydroxyapatite composite prepared by spark plasma sintering [Text] / S. L. Zhu, X. J. Yang, Z. D. Cui // Intermetallics. – 2011. – V. 19. – P. 572-576.*
70. Анисимов, А.Г. Исследование возможности электроимпульсного спекания наноструктурных порошковых материалов [Текст] / А. Г. Анисимов, В. И. Мали // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 135-139.
71. *Munir, Z. A. Synthesis and densification of nanomaterials by mechanical and field activation [Text] / Z. A. Munir // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 2000. – V. 8. – P. 189-196.*
72. *Effect of sintering temperature on the structure and magnetic properties of SmCo<sub>5</sub>/Fe nanocomposite magnets prepared by spark plasma sintering [Text] / P. Saravanan, R. Gopalan<sup>1</sup>, D. Sivaprahasam, V. Chandrasekaran // Intermetallics. – 2009. – V. 17. – P. 517-522.*
73. *Synthesis of bulk FeAl nanostructured materials by HVOF spray forming and Spark Plasma Sintering [Text] / T. Grosdidier, G. Ji, F. Bernard, E. Gaffet, Z. A. Munir, S. Launois // Intermetallics. – 2006. – V. 14. – P. 1208-1213.*

74. *Spark Plasma Sintering of Nb<sub>3</sub>Al Alloy Powder by MA and PMGA Method [Text]* / T. Nagae, M. Nose, M. Yokota, Sh. Saji, H. Sekihara, Y. Doi // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 1997. – V. 44. – P. 194-197.
75. *Grain Refinement and Improvement in Mechanical Properties Nb-Al-Si Intermetallic Alloys [Text]* / K. Matsuura, D. B. Boleslaw Kata, J. T. Lis, M. Kudoh // *ISIJ International*. – 2006. – V. 46. – № 6. – P. 875-879.
76. *Murakami, T. Oxidation behavior and thermal stability of Cr-doped Nb(Si,Al)<sub>2</sub> and Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> matrix compacts prepared by spark plasma sintering [Text]* / T. Murakami, S. Sasaki, K. Ito // *Intermetallics*. – 2003. – V. 11. – P. 269-278.
77. *Mechanical properties of spark plasma sintered Nb-Al compacts strengthened by dispersion of Nb<sub>2</sub>N phase and additions of Mo and W [Text]* / T. Murakami, M. Komatsu, A. Kitahara, M. Kawahara, Y. Takahashi, Y. Ono // *Intermetallics*. – 1999. – V. 7. – P. 731-739.
78. *Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of Nb-Si-Al and Nb-Si-N powder compacts prepared by spark plasma sintering [Text]* / T. Murakami, S. Sasaki, K. Ichikawa, A. Kitahara // *Intermetallics*. – 2001. – V. 9. – P. 621-627.
79. Получение материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом высокоимпульсного плазменного спекания [Текст] / С. Н. Перевислов, Д. Д. Несмелов, М. В. Томкович // *Вестник Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского*. – 2013. – № 2. – С. 107-114.
80. *Preparation and thermal conductivity characterization of ZrB<sub>2</sub> porous ceramics fabricated by spark plasma sintering [Text]* / H. Yuan, J. Li, Q. Shen, L. Zhang // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – V. 36. – P. 225-231.
81. Электроимпульсное плазменное спекание наноструктурированного карбида вольфрама и твердых сплавов на его основе [Текст] / В. Н. Чувильдеев, А. В. Москвичева, М. С. Болдин, Н. В.

Сахаров, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, Ю. И. Мельник, С. В. Шотин, А. В. Нохрин // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – № 2-2. – С. 115-119.

82. Влияние температуры нагрева на структуру и механические свойства материала, полученного искровым плазменным спеканием порошка ПН85Ю15 [Текст] / Л. И. Шевцова, И. А. Батаев, В. И. Мали, А. Г. Анисимов, Д. В. Лазуренко, Т. С. Самейцева // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2013. – № 4 (61). – С. 35-42.

83. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда [Текст] / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, А. О. Хасанов, З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова, В. М. Соколов, А. А. Качаев, Я. В. Валова // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320, № 2. – С. 58-62.

84. Тарасов, Б. А. Закономерности плазменно-искрового спекания высокодисперсных порошков нитрида титана [Текст] / Б. А. Тарасов, Д. П. Шорников, М. С. Юрлова // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2013. – № 3. – С. 91-94.

85. *Influence of mechanical alloying on the microstructure and mechanical properties of powder metallurgy Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloy [Text] / Sim Kyong-Ho, Wang Guofeng, SonbRyong-Chol, Choe Sang-Lin // Powder Technology. – 2017. – V. 317. – P. 133-141.*

86. *Tamura, H. Present status and future issues of hydrogen storage technologies [Text] / H. Tamura, T. Iwase // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. – 2010. – V. 89. – P. 111-115.*

87. *David, E. An overview of advanced materials for hydrogen storage [Text] / E. David // Journal of Materials Processing Technology. – 2005. – V. 162. – P. 169-177.*

88. Захарова, А. П. Взаимодействие водорода с металлами [Текст] / А. П. Захарова. – Москва : Наука, 1987. – 296 с.

89. Агеев, В. Н. Взаимодействие водорода с металлами [Текст] / В. Н. Агеев, И. Н. Бекман, О. П. Бурмистрова. – Москва : Наука, 1987. – 296 с.
90. Алефельда, Г. Водород в металлах [Текст] / Г. Алефельда, И. Фелькля. – Москва : Мир, 1981. – Т. 2. – 480 с.
91. Андриевский, Р. А. Водород в наноструктурах [Текст] / Р. А. Андриевский // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, № 7. – С. 721-735.
92. Водородная энергетика и топливные элементы – взгляд в будущее [Электронный ресурс] : заключительный отчет экспертной группы / Европейская комиссия. – Электрон. версия печ. публикации. – Люксембург : Бюро официальных публикаций европейских сообществ, 2003. – Режим доступа: [http://energyauek.kpi.ua/download/hydrohen\\_energy.pdf](http://energyauek.kpi.ua/download/hydrohen_energy.pdf). – Загл. с экрана.
93. Zuttel, A. *Materials for hydrogen storage* [Text] / A. Zuttel // *Materials Today*. – 2003. – V. 6. – P. 24-33.
94. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов [Текст]/ Б.П.Тарасов, В.В.Бурнашева, М.В.Лотоцкий, В.А. Яртысь // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 12. – С. 14-37.
95. *Graham, T. On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa* [Text] / T. Graham // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1866. – V. 156. – P. 399-439.
96. Гебхардт, Е. Газы и углерод в металлах [Текст] / Е. Гебхардт, Е. Фромм. – Москва : Metallurgiya, 1980. – 712 с.
97. Колачев, Б. А. Сплавы – накопители водорода [Текст] / Б. А. Колачев, Р. Е. Шалин, А. А. Ильин. – Москва : Metallurgiya, 1995. – 384 с.
98. Тарасов, Б. П. О возможности выделения и аккумуляирования водорода высокой чистоты с помощью гидридообразующих интерметаллических соединений [Текст] / Б. П. Тарасов, С. П. Шилкин // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68, Вып. 1. – С. 21-26.
99. Антонова, М. М. Свойства гидридов металлов [Текст] / М. М. Антонова. – Киев : Наукова думка, 1975. – 127 с.



100. Гидридные системы [Текст]: справочник/ Б.А.Колачев, А.А.Ильин, В.А.Лавренко, Ю.В.Левинский. – Москва: Металлургия, 1992. – 350 с.
101. *Kinetics of hydrogen desorption from a metal to a closed reservoir [Text] / E. P. Feldman, A. D. Alexeev, T. N. Melnik, L. N. Gumen // International Journal of Hydrogen Energy. – 2005. – V. 30. – P. 509-514.*
102. *Forde, T. Modelling and experimental results of heat transfer in a metal hydride store during hydrogen charge and discharge [Text] / T. Forde, E. Nass, V. A. Yartys // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 5121-5130.*
103. *Kuo-Chih Chou. Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder [Text] / Kuo-Chih Chou, Qian Li, Qin Lin, Li-Jun Jiang, Kuang-Di Xu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2005. – V. 30. – P. 301-309.*
104. *Ke, X. Cubic and orthorhombic structures of aluminum hydride  $AlH_3$  predicted by a first-principles study [Text] / X. Ke, A. Kuwabara, I. Tanaka // Physical Review B. – 2005. – V. 71. – P. 184107-1-184107-7.*
105. *Zuttel, A. Hydrogen storage methods [Text] / A. Zuttel // The Science of Nature. – 2004. – V. 91. – P. 157-172.*
106. *David, E. An overview of advanced materials for hydrogen storage [Text] / E. David // Journal of Materials Processing Technology. – 2005. – V. 162. – P. 169-177.*
107. *Ti-V-Mn based alloys for hydrogen compression system [Text] / Z. Dehoche, M. Savard, F. Laurencelle, J. Goyette // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 400. – P. 276-280.*
108. *Influence of V content on structure and hydrogen desorption performance of TiCrV-based hydrogen storage alloys [Text] / H. Taizhong, W. Zhu, X. Baojia, H. Tiesheng // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – V. 93. – P. 544-547.*
109. Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках [Текст] / В. М. Ажажа, М. А.

Тихоновский, А. Г. Шепелев, Ю. П. Курило, Т. А. Пономаренко, Д. В. Виноградов // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2006. – № 1. – С. 145-152.

110. *Luppo, M. I. Hydrides in  $\alpha$ -Ti: Characterization and effect of applied external stresses [Text] / M. I. Luppo, A. Politi, G. Vigna // ActaMaterialia. – 2005. – V. 53. – P. 4987-4996.*

111. *Complex Hydrides for Hydrogen Storage [Text] / S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Zuttel, C. M. Jensen // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – P. 4111-4132.*

112. *Khaldeev, G. V. Physical and Corrosion-electrochemical Properties of the Niobium Hydrogen System [Text] / G. V. Khaldeev, V. K. Gogel // Russian Chemical Reviews. – 1987. – V. 56. – P. 605-618.*

113. *Esayed, A. Y. Metal hydrides: A review of group V transition metals-niobium, vanadium and tantalum [Text] / A. Y. Esayed, D. O. Northwood // International Journal of Hydrogen Energy. – 1992. – V. 17. – С. 41-52.*

114. Физический энциклопедический словарь [Текст] / ред. А. М. Прохоров. – Москва : Наука, 1997. – 900 с.

115. *Zhang, L. T. Multiphase and microstructure effects on the hydrogen absorption/desorption behavior of a Ti-22Al-27Nb alloy [Text] / L. T. Zhang, K. Ito, H. Inui, V. K. Vasudevan, M. Yamaguchi // ActaMaterialia. – 2001. – V. 49. – P. 963-972.*

116. *Banerjee, S. Adsorption and desorption of hydrogen in Mg nanoclusters: Combined effects of size and Ti doping [Text] / S. Banerjee, C. G. S. Pillai, C. Majumder // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35 – С. 2344-2350.*

117. *Kojima, Y. Phase stability and thermal desorption properties of  $Ti_3Al$  hydrides [Text] / Y. Kojima // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – V. 359. – P. 272-277.*

118. *Dudina, D. V. Elimination of oxide films during Spark Plasma Sintering of metallic powders: A case study using partially oxidized nickel [Text] /*

*D. V. Dudina, B. B. Bokhonov // Advanced Powder Technology. – 2017. – V. 28. – P. 641-647.*

119. *Mamedov, V. Spark plasma sintering as advanced PM Sintering method [Text] / V. Mamedov // Powder Metallurgy. – 2002. – Vol. 45. – P. 322-328.*

120. ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. Ч. 1. Метод измерения [Текст]. – Введ. 2008-08-01. – Москва : Стандартиформ, 2008. – 30 с.

121. Золоторевский, В. С. Механические свойства металлов [Текст] / В. С. Золоторевский. – Москва : МИСИС, 1998. – 400 с.

122. Вейнберг, Ф. Приборы и методы физического металловедения [Текст] / Ф. Вейнберг. – Москва : Мир, 1973. – Вып. 1. – 427 с.

123. Елютина, О. П. Практические вопросы испытания металлов [Текст] / О. П. Елютина. – Москва : Metallurgia, 1979. – 280 с.

124. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография [Текст] / С. А. Салтыков. – Москва : Metallurgia, 1976. – 190 с.

125. Патент РК. Способ получения материала геттера на основе титан-алюминий-ниобий [Текст] / М. К. Скаков, Б. К. Каракозов, Ш. Р. Курбанбеков, В. В. Бакланов, Е. Т. Коянбаев ; заявитель и патентообладатель Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» Министерства энергетики Республики Казахстан. – № 32018 ; опубл 28.04.2017, Промышленная собственность : официальный бюллетень № 23. – [1] с.

126. Технология получения сплава *Ti-Al-Nb* методом искроплазменного спекания [Текст] / Б. К. Каракозов, Е. А. Кожахметов, А. А. Ситников, Ш. Р. Курбанбеков // Высокие технологии в современной науке и технике: материалы V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов (Томск, 5-7 декабря 2016 г.) / ред. А. Н. Яковлев [и др.]. – Томск : СТТ, 2016. – С. 104-105.

127. Исследование влияния температуры искроплазменного спекания микроструктуру сплава на основе *Ti-Al-Nb* [Текст] / Б. К. Каракозов, А. А. Ситников, Ш. Р. Курбанбеков, М. К. Скаков, В. В. Бакланов, В. И. Яковлев // Ползуновский вестник. – 2016. – № 4, Т. 2. – С. 196-201.
128. Чернявский, К. С. Стереология в металловедении [Текст] / К. С. Чернявский. – Москва : Металлургия, 1977. – 240 с.
129. Попилов, Л. Я. Электрополирование и электротравление металлографических шлифов [Текст] / Л. Я. Попилов, Л. П. Зайцев. – Москва: Металлургия, 1963. – 125 с.
130. Баранова, Л. В. Металлографическое травление металлов и сплавов : справочник [Текст] / Л. В. Баранова, Э. Л. Демина. – Москва : Металлургия, 1986. – 256 с.
131. Беккерт, М. Способы металлографического травления [Текст] / М. Беккерт, Х. Клемм. – Москва : Металлургия, 1988. – 399 с.
132. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Текст] / А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, Я. С. Уманский. – Москва : Металлургия, 1982. – 631 с.
133. Эндрюс, К. Электронограммы и их интерпретация [Текст] / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун. – Москва : Мир, 1971. – 256 с.
134. Глоэра, О. М. Практические методы в электронной микроскопии [Текст] / О. М. Глоэра. – Ленинград : Машиностроение, 1980. – 375 с.
135. Электронная микроскопия тонких кристаллов [Текст] / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэллан. – Москва : Мир, 1968. – 574 с.
136. Детритизация облученного бериллия различных марок методом высокотемпературной дегазации [Текст] / Т. В. Кульсартов, И. Л. Тажибаева, Ю. Н. Гордиенко, Ж. А. Заурбекова, Е. Т. Коянбаев, И. М. Кукушкин, Е. А. Кенжин, А. О. Муканова, Д. С. Дюсамбаев, А. А. Шаймерденов, Л. В. Чекушина // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез. – 2014. – Т. 37, № 2. – С. 27-37.

137. Murray, J. L. *Phasediagrams of binary titanium alloys [Text]* / J. L. Murray, H. A. Wriedt. – [S. l] : ASM International, 1987. – 345 p.

138. Исследование структурно-фазового состояния сплава Ti-23.5ат.%Al-21ат.%Nb, полученного методом искроплазменного спекания [Текст] / Б. К. Каракозов, Ш. Р. Курбанбеков, А. А. Ситников, В. В. Бакланов, М. К. Скаков // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка : сборник докладов 10-го Международного симпозиума (Минск, 5-7 апреля 2017 г.). – Минск: Беларуская навука, 2017. – С. 462-469.

139. Использование алюминидов титана для создания электроискровых покрытий [Текст] / С. А. Пячин, Т. Б. Ершова, А. А. Бурков, Н. М. Власова, В. С. Комарова // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – № 1. – С. 55-61.

140. Сметкин, А. А. Исследование эволюции порошковой интерметаллической системы титан алюминий при механическом легировании и консолидации [Текст] / А. А. Сметкин // Вестник Пермского государственного технического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 22-30.

141. Получение перспективного материала на основе титана методом искроплазменного спекания [Текст] / Ш. Р. Курбанбеков, М. К. Скаков, Б. К. Каракозов В. В. Бакланов // Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей: 6-й международный научный семинар : тезисы докладов и сообщений (Ростов-на-Дону, 1-3 июня 2017 г.). – Москва : Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 2017. – С. 53-54.

142. Рентгенофазовые исследования интерметаллических соединений на основе *Ti-Al-Nb* [Текст] / М. К. Скаков, Б. К. Каракозов, В. В. Бакланов, Ш. Р. Курбанбеков, А. А. Ситников // Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и перспективы развития : тезисы докладов VII

Международной научно-практической конференции (Курчатов, 21-23 сентября 2016 г.). – [Семипалатинск] : Дом печати, 2016. – С. 138-139.

143. Братухин, А. Г. Применение титановых сплавов для авиаконструкций [Текст] / А. Г. Братухин [и др.] // Титан. – 1993. – № 1. – С. 77-82.

144. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов [Текст] / Е. А. Борисова [и др.]; ред. С. Г. Глазунов, Б. А. Колачев. – Москва: Металлургия, 1980. – 464 с.

145. Xinhua, W. Alloy and process development of TiAl [Text] / W. Xinhua, D. Hu, M. H. Loretto // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39. – P. 3935-3940.

146. Наноразмерные гидриды алюминидов титана [Текст] / Н. В. Казанцева, Н. В. Мушников, А. А. Попов, В. А. Сазонова, П. Б. Терентьев // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т. 18, № 4. – С. 147-151.

147. Банных, О. А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа [Текст] / О. А. Банных [и др.]. – Москва : Металлургия, 1986. – 440 с.

148. *Effect of spark plasma sintering temperature on structure and phase composition of Ti-Al-Nb-based alloys [Text] / Sh. Kurbanbekov, B. Karakozov, M. Skakov, V. Baklanov // Materials Testing. – 2017. – V. 59. – P. 1033-1036.*

149. *Phase stability and ordering behaviour of the O phase in Ti-Al-Nb alloys [Text] / K. Muraleedharan, T. K. Nandy, D. Banerjee, S. Lele // Intermetallics. – 1995. – V. 3. – P. 187-199.*

150. Каракозов, Б. К. Особенности сплавообразования при электроискровом спекании порошковых смесей  $Ti-23.5\text{ат.}\%Al-21\text{ат.}\%Nb$  [Текст] / Б. К. Каракозов // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54, №1. – С. 40-45.

151. Чернов, И. П. Методы исследования систем металл-водород [Текст] / И. П. Чернов, Ю. П. Черданцев, Ю. И. Тюрин. – Москва : Энергоатомиздат, 2004. – 270с.

152. Колачев, Б. А. Титановые сплавы разных стран [Текст] / Б. А. Колачев, И. С. Полькин, В. Д. Талалаев. – Москва : ВИЛС, 2000. – 316 с.
153. Батаев, А. А. Композиционные материалы: строение, получение, применение [Текст] / А. А. Батаев, В. А. Батаев. – Москва: Логос, 2006. – 400 с.
154. *The  $\alpha_2$ -to- $\alpha$  transformation in Ti-Al-Nb alloys [Text] / K. Muraleedharan, D. Banerjee, S. Banerjee, S. Lele // Philosophical magazine A. – 1995. – V. 71. – P. 1011-1036.*
155. *Changes in mechanical properties and structure of electrolytic plasma treated X12CrNi18 10 Ti stainless steel [Text] / Sh. Kurbanbekov, B. Karakozov, M. Skakov, V. Baklanov // Materials Testing. – 2017. – V. 59. – P. 361-365.*
156. *Metal hydride compressors: a review [Text] / M. V. Lototsky, V. A. Yartys, B. G. Pollet, R. C. Bowman // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 5818-5851.*
157. Гапонцев, А. В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах [Текст] / А. В. Гапонцев, В. В. Кондратьев // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173, № 10. – С. 1107-1129.
158. Особенности плазменного насыщения нанокристаллических и крупно-кристаллических образцов титана водородом и дейтерием [Текст] / Н. Н. Никитенков, Ю. И. Тюрин, Т. И. Сигфуссон, Е. Н. Кудрявцева, В. С. Сыпченко, И. В. Душкин, В. Д. Хоружий, Г. П. Грабовецкая, Е. Н. Степанова, Н. В. Чистякова. // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 6. – С. 803-806.
159. *Features of the Plasma Saturation of Nanocrystalline and Coarse-Crystalline Titanium Samples with Hydrogen and Deuterium [Text] / N. N. Nikitenkov, Yu. I. Tyurin, T. I. Sigfusson, E. N. Kudryavtseva, V. S. Sypchenko, I. V. Dushkin, V. D. Khoruzhii, G. P. Grabovetskaya, E. N. Stepanova, N. V. Chistyakova. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2012. – V. 76, № 6. – P. 803–806.*

160. Неравновесные система металл-водород. Титан, нержавеющая сталь [Текст] / Х. Баумбах, М. Крениг, Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов, Ю. П. Черданцев. – Томск : Изд-во ТГУ, 2002. – 350 с.

161. Обратимое хранение водорода аморфными и кристаллическими сплавами [Текст] / М. А. Бурлакова, В. Г. Баранов, И. И. Чернов, Б. А. Калинин, А. В. Светлов // Перспективные материалы. – 2011. – № 1. – С. 23-28.

162. Каракозов, Б. К. Исследование абсорбции-десорбции водорода сплавом на основе системы Ti-Al-Nb// Ползуновский вестник. – 2018.– № 2. – С. 169-175.

163. Скаков, М. К. Исследование микроструктуры и свойств абсорбции-десорбции водорода сплавом на основе титана [Текст] / М. К. Скаков, Ш. Р. Курбанбеков, Б. К. Каракозов, А. Н. Бахтибаев // Вестник КазНАЕН. – 2017. – № 3-4. – С. 68-71.

164. Борзенко, В. И. Кризисные явления в металлгидридных устройствах хранения водорода [Текст] / В. И. Борзенко, Д. О. Дуников, С. П. Малышенко // Теплофизика высоких температур. – 2011. – Т. 49, № 2. – С. 256-264.

165. Влияние неабсорбируемых газовых примесей на процессы тепломассообмена в металлгидридных устройствах для аккумулирования и очистки водорода [Текст] / В. И. Артемов, Д. О. Лазарев, Г. Г. Яньков, В. И. Борзенко, Д. О. Дуников, С. П. Малышенко // Теплофизика высоких температур. – 2004. – Т. 42, № 6. – С. 972-979.

166. *Jemni, A. Experimental and Theoretical Study of a Metal-Hydrogen Reactor [Text] / A. Jemni, S. B. Nasrallah, J. Lamloumi // International Journal of Hydrogen Energy. – 1999. – V. 24. – P. 631-644.*

167. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст] / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – Москва : Высшая школа, 2009. – 528 с.

168. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела [Текст] / Ч. Киттель. – Москва : Наука, 1978. – 792 с.



Патент на изобретение «Способ получения материала геттера  
на основе титан-алюминий-ниобий»



(19) **МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

(12) **ПАТЕНТ**

(11) **№ 32018**

**НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(54) **НАЗВАНИЕ:** Способ получения материала геттера на основе титан-алюминий-ниобий

(73) **ПАТЕНТООБЛАДАТЕЛЬ:** Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» Министерства энергетики Республики Казахстан (KZ)

(72) **АВТОР (АВТОРЫ):** Скаков Мажын Канапинович (KZ); Каракозов Батыржан Кумекбаевич (KZ); Курбанбеков Шерзод Рустамбекович (KZ); Бакланов Виктор Владимирович (KZ); Коянбаев Ерболат Тайтолеуович (KZ)

(21) **Заявка № 2015/1270.1**

(22) **Дата подачи заявки:** 03.11.2015

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Казахстан 31.03.2017.

Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан при условии своевременной оплаты поддержания патента в силе.

**Заместитель министра юстиции  
Республики Казахстан**

**Э. Азимова**

Сведения о внесении изменений приводятся на отдельном листе в виде приложения к настоящему патенту

## Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе



УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по стратегическому развитию,  
научной и международной деятельности

д.т.н., доцент

Е.А. Зрюмов

«26» 04 2018г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы  
аспиранта Каракозова Б.К. в учебном процессе

В процессе подготовки диссертационной работы аспирантом Каракозовым Батыржаном Кумекбаевичем выполнен комплекс исследований технологии получения орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы на основе системы Ti-Al-Nb и разработаны оптимальные технологические режимы метода Spark Plasma Sintering (SPS). Исследованы структурно-фазовые состояния материалов алюминидов титана системы Ti-Al-Nb, полученных методом SPS. Разработаны режимы процесса абсорбции-десорбции водорода материала на основе орторомбического алюминида титана  $Ti_2AlNb$ .

Результаты работы опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также в зарубежных изданиях, входящих в базы данных Thomson Reuters и SCOPUS.

Результаты исследования, полученные Каракозовым Б.К., используются в учебном процессе на факультете специальных технологий ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» при реализации образовательных программ в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов (курсы «Композиционные материалы на основе металлов и методы их получения», «Покрyтия и современные технологии их нанесения», «Нанотехнологии в машиностроении»).

Начальник инновационного  
управления, к.т.н., доцент

В.А.Федоров

Декан факультета специальных  
технологий, к.т.н., доцент

С.В.Ананин

Акт использования результатов диссертационной работы в филиале  
«Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК

**УТВЕРЖДАЮ**  
Заместитель  
генерального директора  
РГП НЯЦ РК по науке  
**М.К. Скаков**  
« 04 » \_\_\_\_\_ 2018 г.

АКТ N01-600-18/830/н. от 04.05.2018г.

об использовании результатов диссертационной работы Каракозова Б.К.  
«Структура и свойства гетерофазных материалов интерметаллидного класса на основе  
Ti-Al-Nb, полученных SPS спеканием» в Филиале «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК

Мы, нижеподписавшиеся, представители Филиала ИАЭ РГП НЯЦ РК, заместитель директора по материаловедческим исследованиям Коянбаев Е.Т. и ученый секретарь, PhD Ерыгина Л.А. составили настоящий акт о том, что при выполнении научно-исследовательских работ по теме: «Исследование и разработка процессов высокоомощного воздействия концентрированных потоков энергии для формирования поверхностных слоев с аморфной, нанокристаллической и интерметаллидной структурой для изделий, используемых в водородной энергетике и промышленной экологии» в рамках пилотных межгосударственных инновационных проектов Межгосударственной программы инновационного сотрудничества государств - участников СНГ на период до 2020 года, при участии Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт «Прометей» (ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, РФ) и государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии» (ГНУ ИПМ, Минск, Республика Беларусь), Республиканского государственного предприятия «Национальный ядерный центр РК», (РГП НЯЦ РК, г. Курчатова, РК) использованы следующие результаты диссертационной работы Каракозова Батыржана Кумекбаевича:

- технология получения орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы на основе системы  $Ti-Al-Nb$  и разработанные оптимальные технологические режимы SPS – метода;
- данные о структурно-фазовом состоянии материалов алюминидов титана системы  $Ti-Al-Nb$ , полученных методом SPS;
- режимы процесса абсорбции-десорбции водорода сплава на основе орторомбического алюминид титана  $Ti_2AlNb$ , обеспечивающие повышенные геттерные характеристики материалов.

Заместитель директора по  
материаловедческим исследованиям



Е.Т. Коянбаев

Ученый секретарь, PhD



Л.А. Ерыгина