

На правах рукописи



**Каракозов Батыржан Кумекбаевич**

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

Специальность 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Барнаул 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Ситников Александр Андреевич**

Официальные оппоненты: **Гуревич Леонид Моисеевич**, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Материаловедение и композиционные материалы»;

**Сапрыкин Александр Александрович**, кандидат технических наук, доцент, «Юргинский технологический институт» (филиал) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доцент кафедры «Металлургия черных металлов».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск.

Защита состоится «13» декабря 2018 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.173.13 в Новосибирском государственном техническом университете по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Новосибирского государственного технического университета, [http://www.nstu.ru/science/dissertation\\_sov/dissertations/view?id=17001](http://www.nstu.ru/science/dissertation_sov/dissertations/view?id=17001)

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент



А.Г. Тюрин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования.**

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.

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 высоким уровнем однородности структуры, близкой к теоретической плотности, а также уникально высокими механическими и эксплуатационными свойствами, что позволяет отнести данные материалы к новому классу конструкционных материалов.

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.

На основании вышеизложенного, проблемы получения и исследования структурно-фазовых состояний материалов на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , полученных методом SPS, 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. 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 ряде работ изучалась 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.).

**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 порошковых смесей *Ti-Al-Nb* в различных режимах

**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 мас.%.

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 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 проводились 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 оптимальные 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-м 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 экспериментальных исследований 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, входящих в перечень изданий рекомендованных ВАК РФ, 2 статьи в журналах, входящих в базу данных *Web of Science* и *Scopus*, 6 статей в сборниках трудов и материалов Международных конференций, 1 патент Республики Казахстан.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и приложений. Работа изложена на 139 страницах основного текста, включая 43 рисунка, 17 таблиц и список литературы из 168 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы и степень её разработанности, сформулированы цель, основные задачи и методы исследования, отражены научная новизна, положения, выносимые на защиту, практическая значимость работы, степень достоверности и апробация полученных результатов, структура и объем диссертационной работы.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, который состоит из двух основных разделов. Показаны перспективность и востребованность получения материалов с орторомбической фазой  $Ti_2AlNb$  на основе системы  $Ti-Al-Nb$  в различных отраслях промышленности, в том числе в альтернативной энергетике. Приводится краткий обзор технологии получения интерметаллидов на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , в том числе методом *SPS*. Рассмотрен выбор оптимальных режимом получения  $Ti_2AlNb$ -фазы. Подробно проанализировано современное состояние проблемы разработки материалов на основе системы  $Ti-Al-Nb$ . Дано описание структурно-фазового состояния, механических и сорбционных свойств материалов на основе  $Ti-Al-Nb$ . Особое внимание уделено вопросам формирования материалов с орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазой с использованием метода *SPS*.

Показана перспективность получения интерметаллидов на основе системы *Ti-Al-Nb* с орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазой методом *SPS*. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** дано описание исходных материалов, методик исследования и используемого оборудования. Исходными материалами выбраны порошок титана ПТК-1 (ТУ 14-22-57-92) с размером частиц 20-30 мкм; порошок ниобия НБП-1а (ГОСТ 26252-84) с размером частиц 10 – 63 мкм; порошок алюминия с размером частиц 5 мкм. Подготовку шихты и механоактивацию проводили в шаровой вибрационной мельнице *FRITSCHPULVERISETTE 0*.

Исследования микроструктуры и фазового состава проводились при помощи методов и методик: оптическая металлография (*Olympus BX41M*), растворяющая электронная микроскопия (*JSM-6390* с энергодисперсионным анализатором *JED-2300*), рентгеноструктурный анализ (*PANalytical Empyrean* с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения), просвечивающая электронная микроскопия (*FEI Tecnai G2 20 TWIN*).

Измерение микротвердости образцов осуществляли на приборе типа ПМТ-3М.

Эксперименты по термодесорбции материала проводили на экспериментальной установке ВИКА, ИАЭ НЯЦ РК, позволяющей проводить исследование процессов газовой выделенности из различных материалов методом температурно-программируемой десорбции в интервале температур от 300 до 1800 К с масс-спектрометрической регистрацией выделяющихся газов.

**В третьей главе** представлены результаты влияния температуры спекания на механические свойства, микроструктуру и структурно-фазовое состояние материалов на основе *Ti-Al-Nb*, полученных методом *SPS*. Для исследования возможности получения образцов со структурой орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы методом *SPS* были выбраны порошковые смеси системы *Ti-Al-Nb*. В результате исследования были определены оптимальные температуры спекания сплавов на основе *Ti-Al-Nb* в выбранном соотношении смеси.

Спекание шихты было проведено при температурах от 800° до 1550 °С при средней скорости нагрева 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.

Результаты металлографических исследований микроструктуры материалов, спеченных при температурах 800° и 900 °С соответственно представлены на рисунке 1. Неоднородная структура, содержащая частицы серого и светло серого цвета размером от 10 до 28 мкм, является основной структурной составляющей материалов. Также наблюдается значительное количество выделений черного цвета, размером от 10 до 60 мкм.

Результаты металлографического анализа свидетельствуют о том, что изменение температурного режима спекания приводит к заметному изменению микроструктуры.

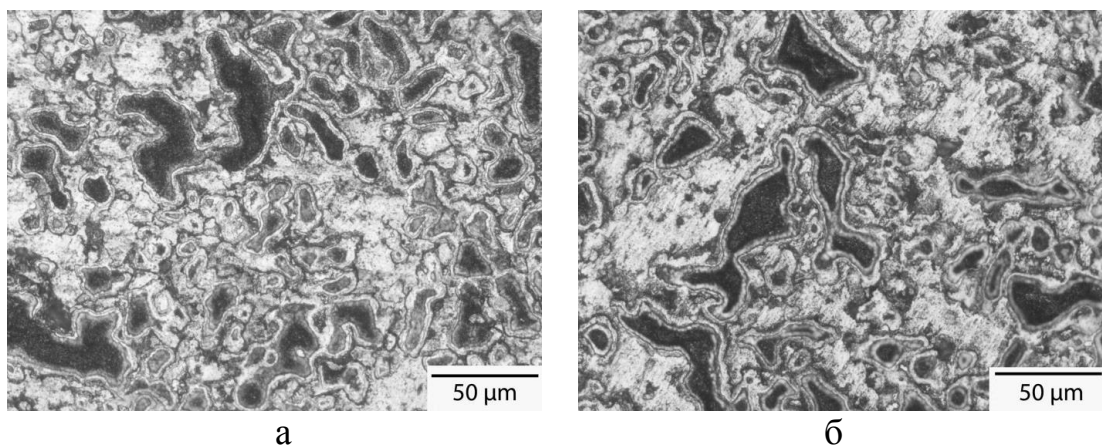


Рисунок 1 – Микроструктура материалов, спеченных при температурах:  
а) 800 °С, б) 900 °С

Исследование морфологии поверхности образцов, спеченных при температурах 1300 °С, 1550 °С, показало образование однородной ламельной структуры, состоящей из крупных и мелких пластин. По результатам исследования микроструктуры можно сказать (рисунок 2), что образцы состоят из трех интерметаллидных фаз, которые представляют собой:  $Ti_3Al$  -фазу, темную –  $Nb_2Al$  и орторомбическую  $Ti_2AlNb$  – фазу, которая позволяет повысить пластические свойства материала. Ламельная структура представляет собой полностью сдвойникованные пластины  $\gamma$ -фазы, по границам которых расположены тонкие прослойки  $Ti_3Al$  -фазы.

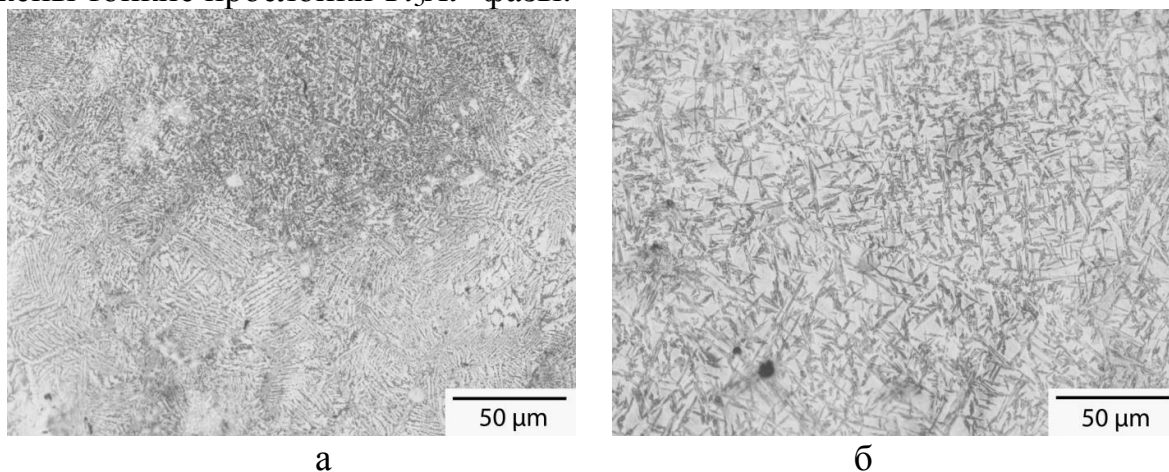


Рисунок 2 – Микроструктура материала, спеченных при температурах:  
а) 1300 °С, б) 1550 °С

На рисунке 3 представлены результаты картирования образца, спеченного при температуре 1550 °С. Полученный результат исследования распределения элементов в структуре материала показывает гомогенное распределение элементов в образце. Результаты микрорентгеноспектрального анализа подтверждают образование интерметаллидов  $Nb_2Al$ ,  $Ti_3Al$  и орторомбической  $Ti_2AlNb$  – фазы.

Исследования микроструктуры спеченного материала  $Ti-Al-Nb$  показали образование ламельной микроструктуры при температурах выше 1300 °С. Результаты анализа карты распределения элементов указывают на активные процессы диффузии в системе  $Ti-Al-Nb$  выше температуры 1300 °С, которые



приводят к образованию более однородной микроструктуры по всему объему образцов.

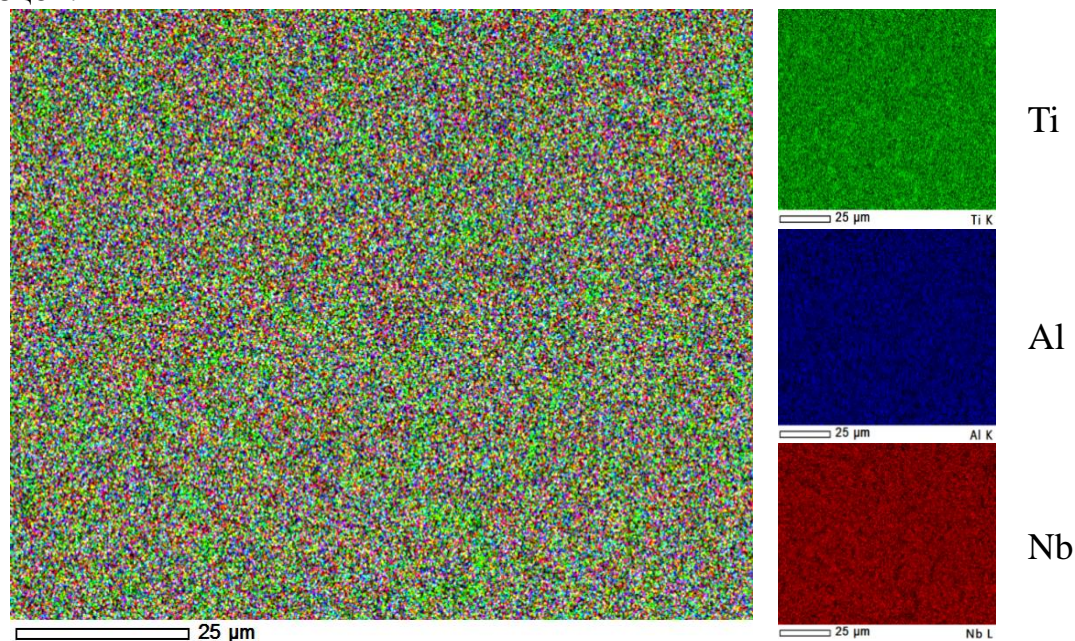


Рисунок 3 – ЭДС анализа материала, спеченного при температуре 1550 °С

Рентгеноструктурный анализ шихты, полученной с использованием механической активации в течение 80 мин (рисунок 4), показал, что основными составляющими структуры являются  $\alpha$ -Ti с гексагональной кристаллической решеткой пространственной группы  $P63/mmc$ ,  $\beta$ -Nb с объемно центрированной кубической решеткой пространственной группы  $Im\bar{3}m$  и металлический алюминий с гранецентрированной кубической решеткой пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ . Из анализа дифрактограммы следует, что в процессе механоактивации сформировалось интерметаллическое соединение  $AlNb_2$ .

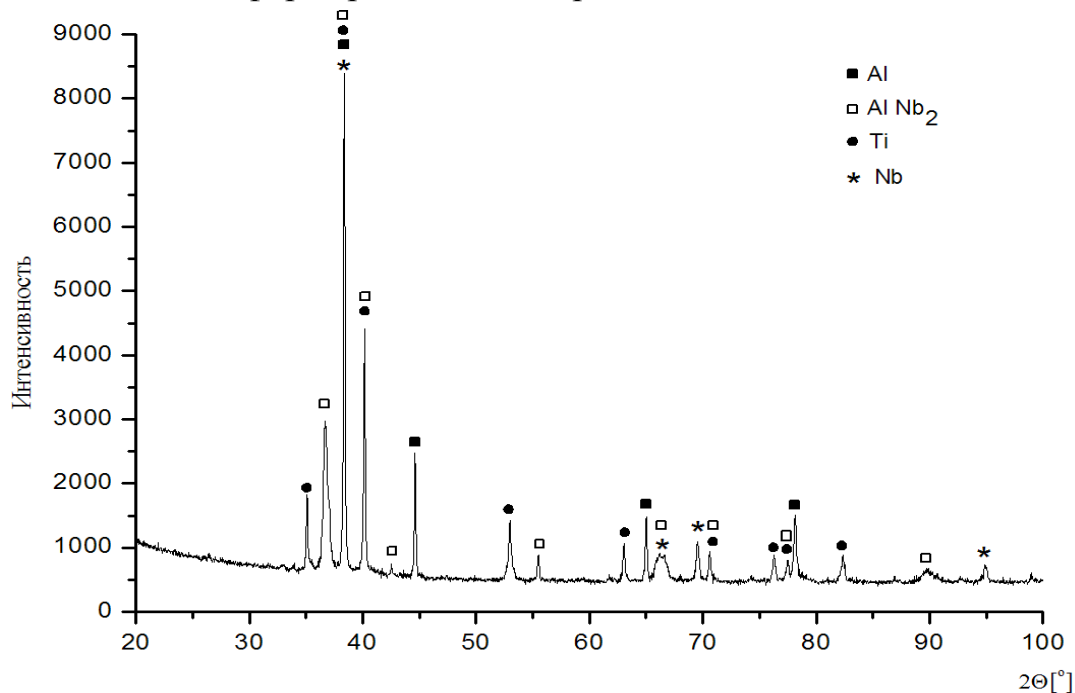


Рисунок 4 – Результаты рентгенофазового анализа исходной шихты после механоактивации в шаровой мельнице в течение 80 мин

Результаты исследования структурно-фазового состава в зависимости от режимов спекания показаны на рисунке 5. Рентгенофазовый анализ образцов, полученных при температурах спекания 800°-1000 °С, довольно схож и характеризуется наличием следующих фаз: 1) металлического ниобия  $\beta-Nb$  с параметром решетки 0,330 нм; 2) интерметаллидной фазы  $Ti_3Al$  с гексагональной решеткой (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ); интерметаллидной фазы  $TiAl$  с тетрагональной решеткой (пространственная группа  $P4/mmm$ ) с параметрами решетки  $a = 0,400$  нм и  $c = 0,408$  нм. Параметры решетки  $a$  и  $c$  фазы  $Ti_3Al$  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.

Как видно из дифрактограммы (рисунок 5), 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.

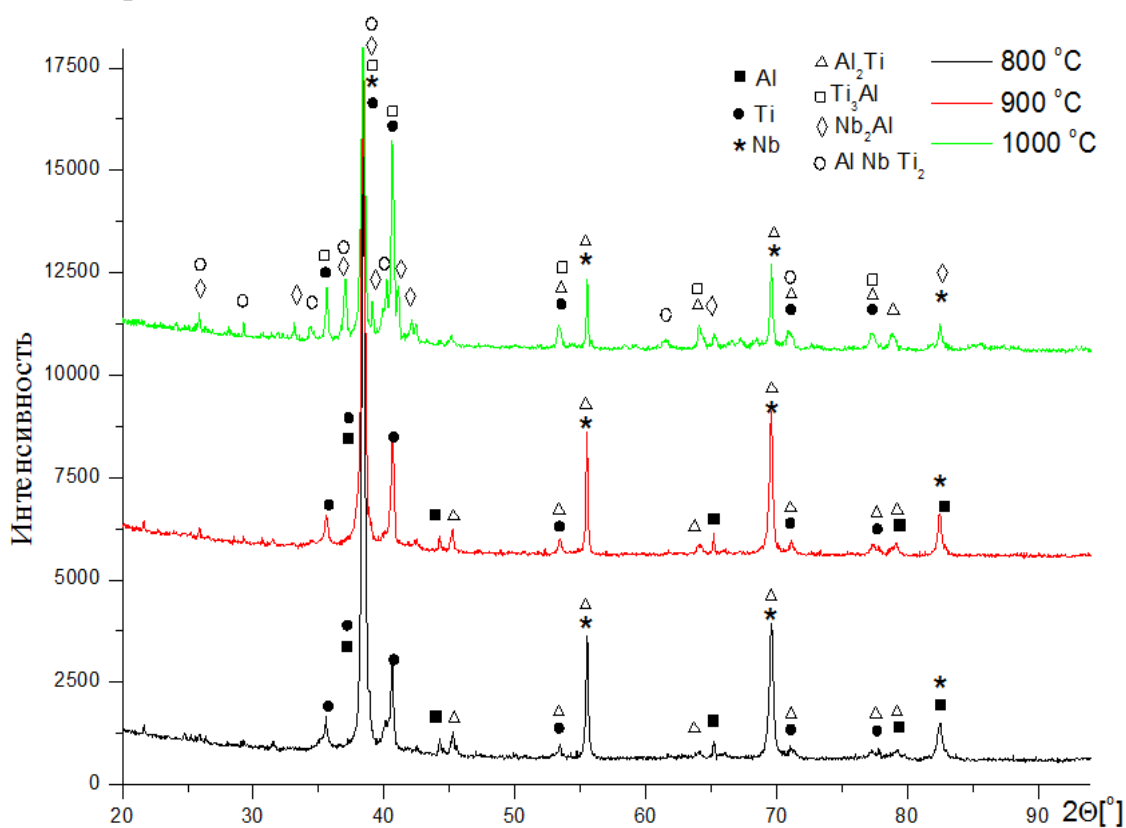


Рисунок 5 – Результаты рентгенофазового анализа материалов, полученных при температурах спекания 800°-1000 °С

Фазовый состав образцов после спекания при 1100 °С характеризуется двукратным уменьшением содержания  $\beta-Nb$  при сохранении уровня интенсивности линий фазы  $Ti_3Al$ . Значение параметров решетки этой фазы несколько изменяется в сторону увеличения параметра  $c$ . Интенсивность дифракционных линий интерметаллида  $Nb_2Al$  с тетрагональной решеткой возрастает, при этом наблюдается уширение линий в сторону меньших углов.

Детальный анализ всех линий этой фазы позволил выявить начало формирования твердого раствора на базе  $Nb_2Al$  с 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 удается 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. 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  $1100$  °С преобладающими фазами также становятся  $Nb_2Al$ ,  $Ti_3Al$  и  $Ti_2AlNb$  и идентифицированные исходные компоненты  $Ti$  и  $Nb$  (рисунок 6). По результатам структурного анализа получены следующие значения параметров решетки:  $a = 0,610$  нм;  $b = 0,960$  нм;  $c = 0,468$  нм.

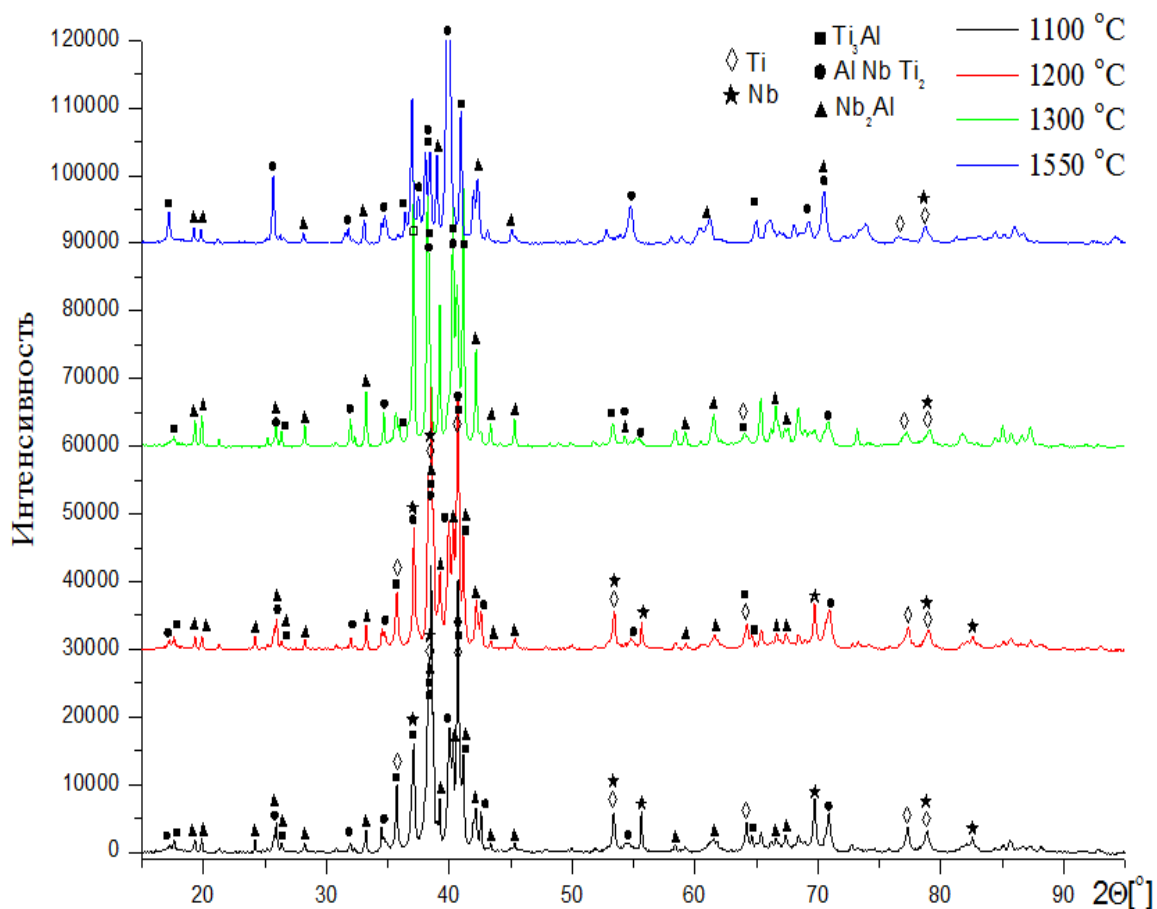


Рисунок 6 – Результаты рентгенофазового анализа материалов, полученных при температурах спекания  $1100^{\circ}$ - $1550$  °С

Фазовый состав образца после спекания при 1550 °С характеризуется наличием трех фаз. 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  $O-Ti_2AlNb$ -фазы произошло в 2 раза по сравнению с состоянием при температуре спекания 1300 °С.

Плотность материала определялась методом гидростатического взвешивания при нормальных условиях окружающей среды. Полученные образцы имели плотность равную от 4,861 до 4,922 г/см<sup>3</sup> в зависимости от температуры спекания. С увеличением температуры спекания плотность образцов увеличивается.

Экспериментально установлено, что микротвердость спеченных образцов напрямую зависит от режимов *SPS*. 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. Повышение микротвердости образцов, спеченных при температурах 1300°, 1550 °С, связано с образованием ряда интерметаллидных фаз  $Ti_3Al$ ,  $Ti_2AlNb$ .

**Четвертая глава** посвящена выбору оптимального режима абсорбции-десорбции водорода в сплавах на основе *Ti-Al-Nb* и исследованию их структурно-фазового состояния после процесса абсорбции-десорбции.

Для получения однофазного материала *Ti-Al-Nb* после *SPS* при температуре 1550 °С была проведена термическая обработка. Отжиг заключался в нагреве образцов в среде аргона до температуры 800 °С 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°, 500° и 550 °С. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа выявили присутствие хорошо определяемых линий орторомбической  $Ti_2AlNb$ -фазы, (рисунок 7). 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.

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе предоставили дополнительную информацию об изменениях структуры спеченного материала после отжига при 800 °С. По результатам ПЭМ-анализа образца 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 некото-

рое 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 (рисунок 8). Такое тонкопластинчатое строение встречается в обеих обнаруженных фазах.

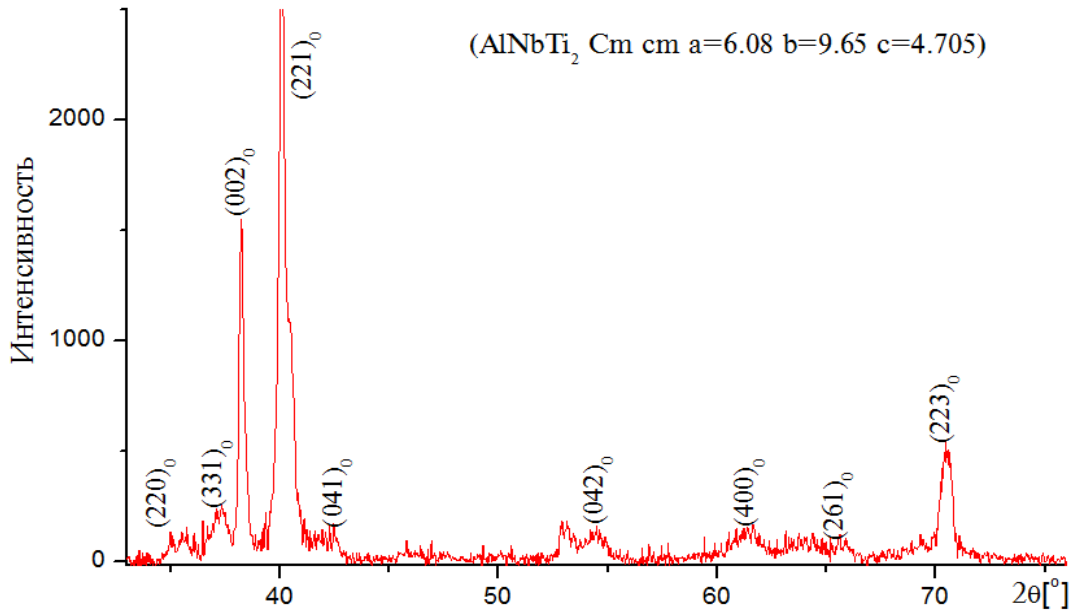


Рисунок 7 - Результаты рентгенофазового анализа образцов после отжига при 800 °С в течение 2 ч

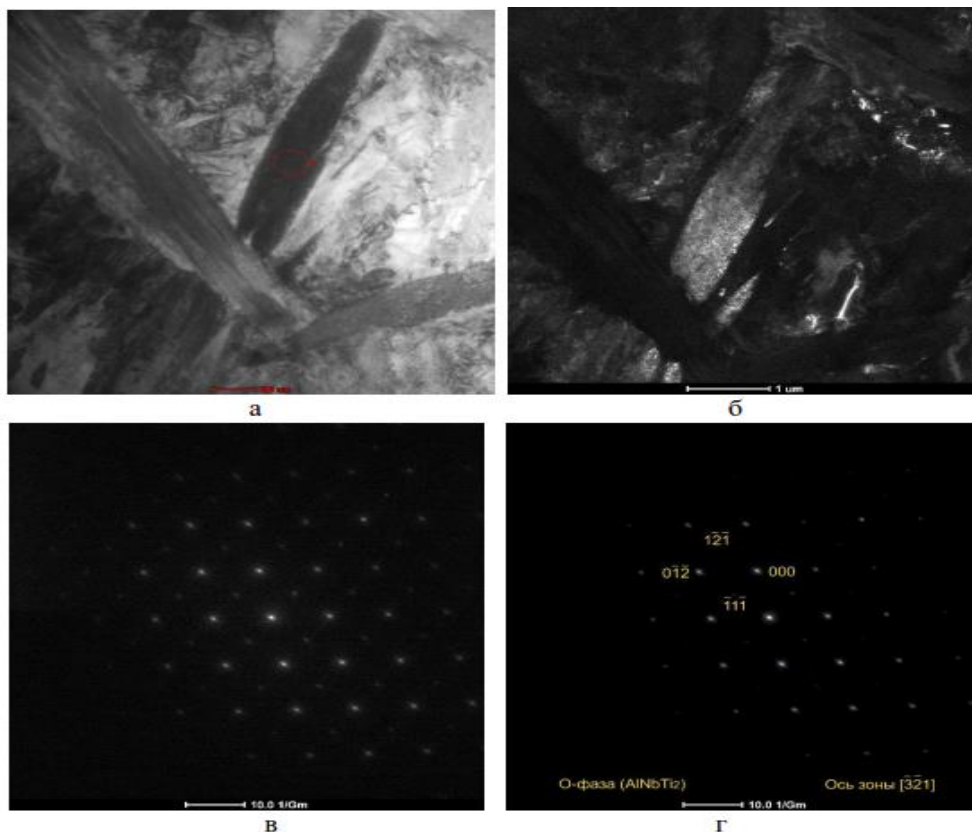


Рисунок 8 – ПЭМ-изображения в светлом поле: дифракция (а); микрофотография в темном поле (б); электронограмма (в); расшифрованная электронограмма (г) после отжига 2 ч, при температуре 800 °С с последующим охлаждением



По результатам ПЭМ-исследований можно заключить, что в локальных участках материала имеются зоны, соответствующие соединению  $Ti_2AlNb$ , и зоны, соответствующие соединению  $Ti_3Al$ .

Для сравнения процессов изотермы абсорбции, на рисунке 9 представлены кривые абсорбции водорода при температурах 450°, 500° и 550 °С и давлении 41 *Torr*. Из рисунка 9 видно, что при увеличении температуры от 450 С° до 550 °С происходит увеличение скорости абсорбции водорода и соответственно наблюдается изменение давления в ампуле (рисунок 9 а). На рисунке 9 б приведена массовая доля поглощенного водорода сорбентом при температурах 450°-550 °С. Из рисунка 9 б видно, что интенсивное поглощение водорода было зафиксировано при температуре 550 °С, соответственно в данной температуре массовая доля поглощения водорода достигла до 0,289 масс.%. Образцы начинают реагировать с водородом при давлении менее 50 *Torr*. 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.

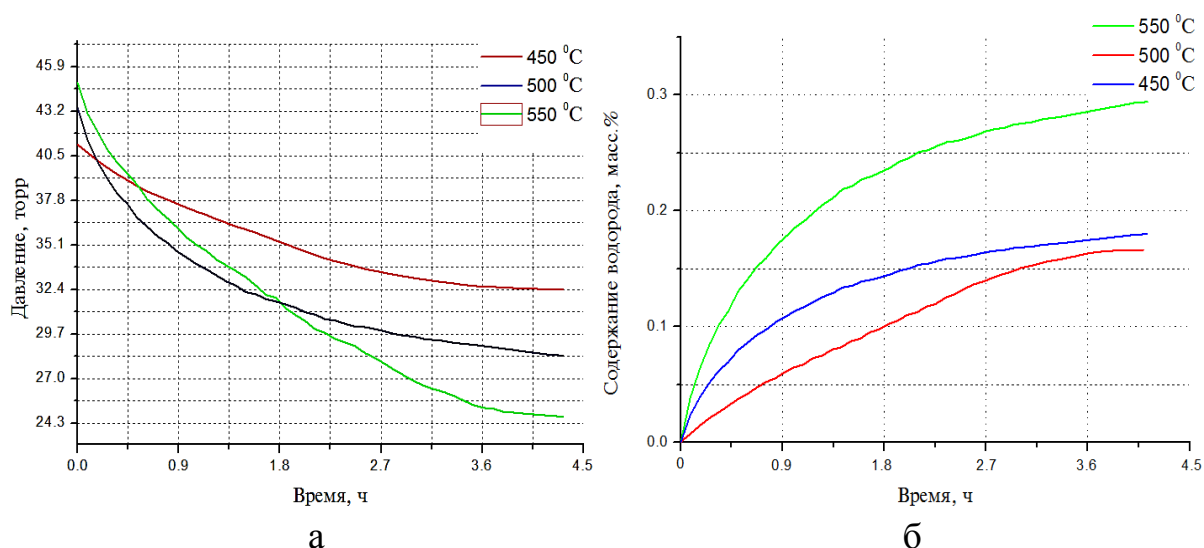


Рисунок 9 – Изотермы абсорбции водорода спеченным материалом  $Ti-Al-Nb$  при температурах 450°, 500° и 550 °С: а) зависимость давления от температуры; б) изменение массовой доли водорода

Перед проведением эксперимента десорбции с пустым ампульным устройством был проведен высокотемпературный отжиг ампульного устройства при температуре 900 °С в течение 30 мин. После того как стенки ампульного устройства остыли до температуры 20 °С 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 времени 20 мин (примерное время, затраченное на загрузку образца в ампулу), далее ампульное устройство закрывалось, и проводилась откачка объема ампулы до давления  $10^{-4}$  *Torr* вакуума, после чего

ампульное устройство с помощью квадрупольного масс-спектрометра RGA-100 и гелия было проверено на герметичность. Далее был проведен процесс десорбции водорода при температуре нагрева от 20° до 790 °С.

В результате проведенных экспериментов получена зависимость давления водорода от температуры вплоть до 790 °С (рисунок 10). Результаты исследования десорбции водорода показали, что выделение водорода наблюдается в диапазоне температур 700°...790 °С. Максимальное содержание водорода в образце, насыщенного при температуре 550 °С, составило 0,289 масс.%. Из рисунка 10 в видно, что максимальное выделение водорода из образца, насыщенного при температуре 550 °С, составляет около 85 % от общего объема водорода, сорбированного при температуре 550 °С. Результаты исследования также показали, что активный выход водорода происходит при температуре 750 °С.

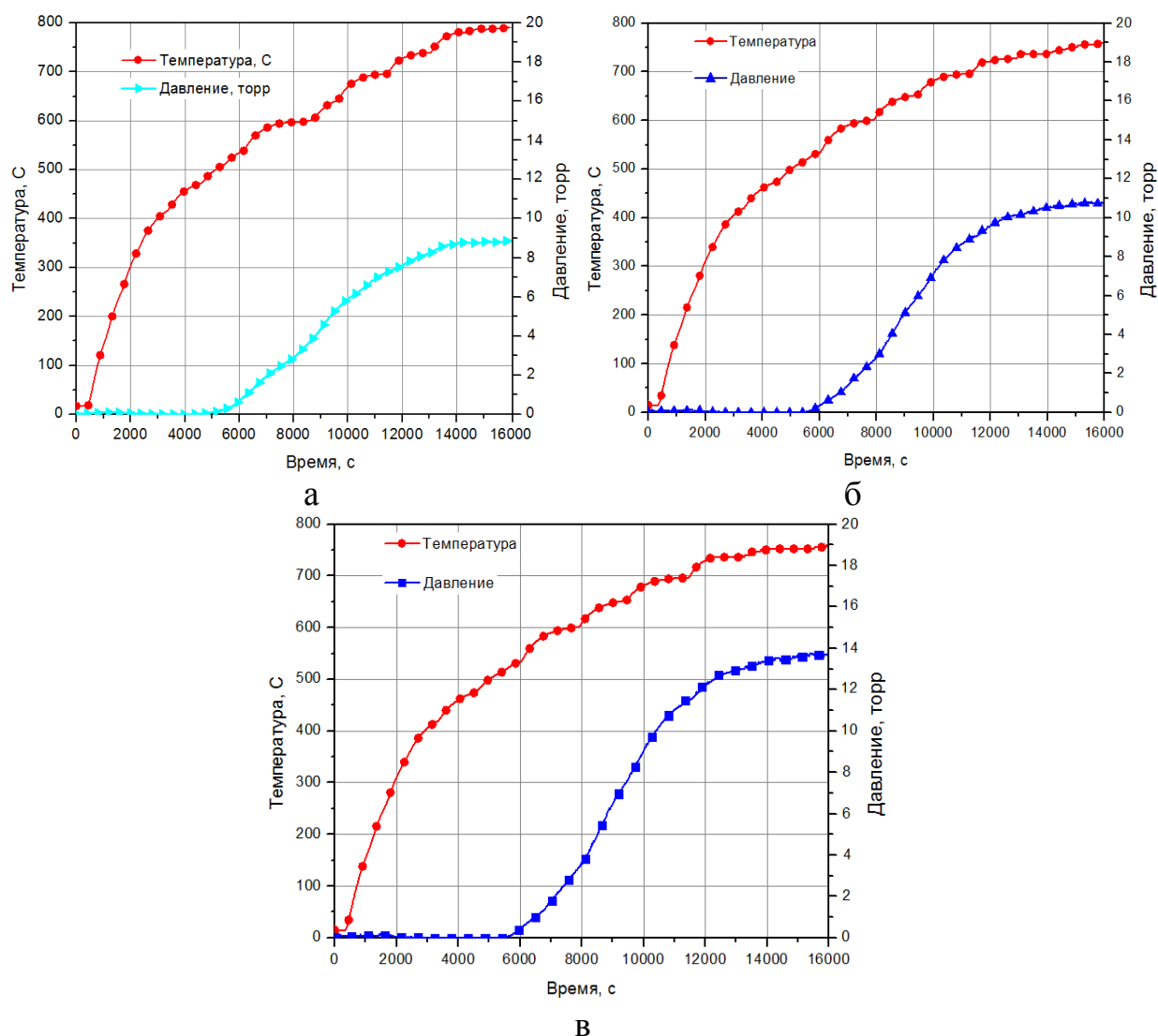


Рисунок 10 – Кривые десорбции водорода при температурах 750°-790 °С и образцов, абсорбированных при температурах: а) 450°, б) 500°, в) 550 °С

Результаты исследования водородсорбционных свойств показали, что давление десорбции водорода резко возрастает при 500 °С. Таким образом,

по-видимому, материал, полученный путем *SPS*-спекания порошковых смесей системы *Ti-Al-Nb* является высокотемпературным геттером.

Таким образом, выявлено, что скорость абсорбции/десорбции водорода значительно зависит от температуры нагрева. Также важно отметить, что орторомбическая фаза *Ti<sub>2</sub>AlNb* является хорошим поглотителем водорода. Это подтверждается поглощением водорода при достаточно низком давлении (всего лишь 45 *Torr*.), что можно объяснить ускорением диффузии в системе *Ti-Al*, легированной *Nb*.

На рисунке 11 приведены результаты рентгеноструктурного анализа образцов после десорбции при температурах 750°...790 °С. Образцы находились в однофазном (*Ti<sub>2</sub>AlNb*) состоянии. По результатам рентгенофазового анализа параметры орторомбической решетки *Ti<sub>2</sub>AlNb* фазы в образцах составили  $a = 0,606$  нм ;  $b = 0,969$  нм;  $c = 0,468$  нм.

Дифрактограммы материала после абсорбции/десорбции достаточно схожи. Однако увеличилась интенсивность пиков, соответствующих линиям 002, 221 орторомбической *Ti<sub>2</sub>AlNb*-фазы. Наблюдается увеличение полуширины дифракционных линий, в том числе средней интенсивности.

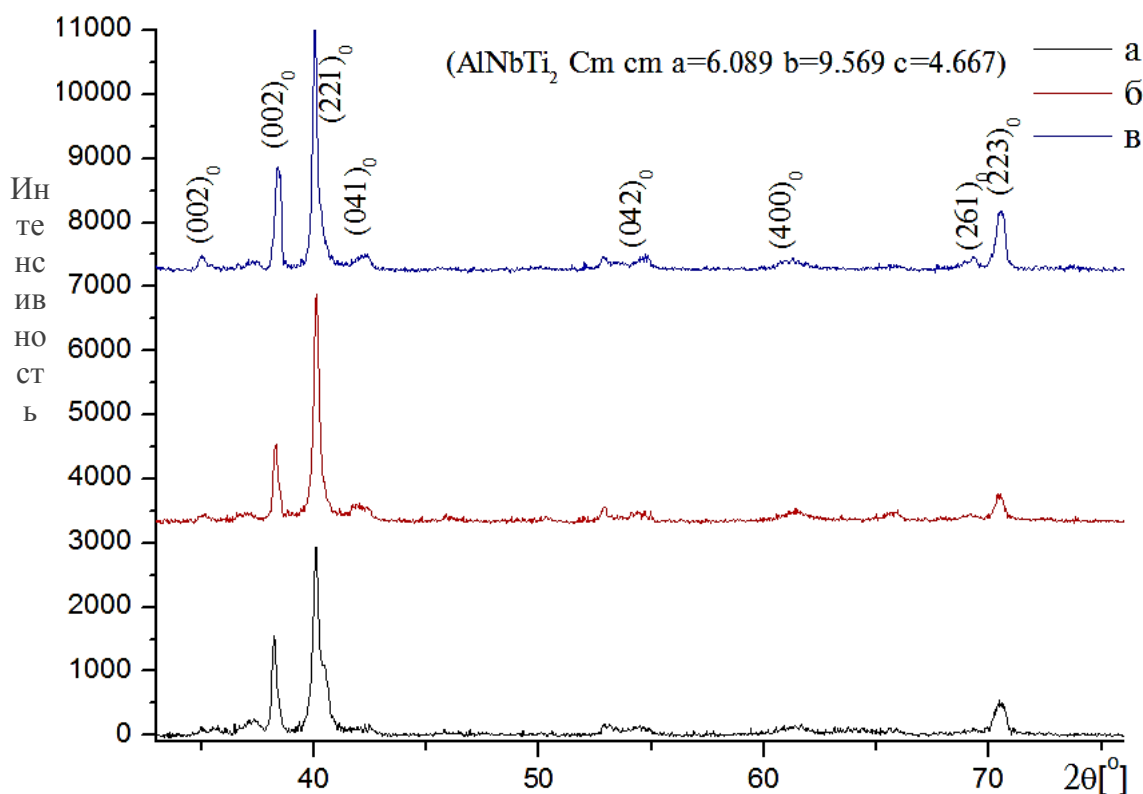


Рисунок 11 – Дифрактограммы спекленного материала после гидрирования при температурах 750°-790 °С и абсорбированного при температурах: а) 450°, б) 500°, в) 550 °С

**Пятая глава** посвящена разработке рекомендаций по оптимизации технологии и применению высокосорбционных гетерофазных материалов на основе системы *Ti-Al-Nb*.

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 высокоэнергетического 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.

Результаты экспериментальных исследований, нашли свое применение в учебном процессе при реализации образовательных программ в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной 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 указанного материала 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 близко к теоретическим значениям плотности компактного материала.

2 Исследования микроструктуры спеченного материала на основе системы  $Ti-Al-Nb$ , спеченного при температурах 1000° и 1200 °С обнаружили 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 °С 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<sub>2</sub>AlNb*-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 <221> и <002> орторомбической *Ti<sub>2</sub>AlNb*-фазы после насыщения спеченного материала 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<sub>2</sub>AlNb*-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 материалов 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 основных работ, опубликованных автором по теме диссертации:**

##### Публикации в изданиях рекомендованных ВАК РФ

1. Каракозов, Б. К. Особенности сплавообразования при электроискровом спекании порошковых смесей *Ti-23.5at.%Al-21at.%Nb* / Б. К. Каракозов, М. К. Скаков, Ш. Р. Курбанбеков, В. В. Бакланов, А. А. Ситников, Д. В.

Дудина, В. И. Мали, В. И. Яковлев // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54 – №1. – С. 40–45.

2. Каракозов, Б. К. Исследование абсорбции-десорбции водорода сплавом на основе системы *Ti-Al-Nb* / Б. К. Каракозов // Ползуновский вестник. – 2018.– № 2. – С. 154–159.

3. Каракозов, Б. К. Исследование влияния температуры искроплазменного спекания микроструктуру сплава на основе *Ti-Al-Nb* / Б. К. Каракозов, А. А. Ситников, Ш. Р. Курбанбеков, М. К. Скаков, В. В. Бакланов, В. И. Яковлев // Ползуновский вестник. – 2016.– № 4-2. – С. 196–201.

В изданиях, индексируемых базами данных *Web of Science u Scopus*

4. *Kurbanbekov, Sh. Changes in mechanical properties and structure of electrolytic plasma treated X 12 CrNi18 10 Ti stainless steel / Sh. Kurbanbekov, M. Skakov, V. Baklanov, B. Karakozov // Materials Testing. – 2017. – Vol. 59. No 4. – P. 361–365.*

5. *Kurbanbekov, Sh. Effect of spark plasma sintering temperature on structure and phase composition of Ti-Al-Nb-based alloys / Sh. Kurbanbekov, M. Skakov, V. Baklanov, B. Karakozov // Materials Testing. – 2017. – Vol. 59. – No. 11-12. – P. 1033–1036.*

Публикации в прочих изданиях

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

7. Курбанбеков, Ш.Р. Получение перспективного материала на основе титана методом искроплазменного спекания/ Ш.Р. Курбанбеков, М.К. Скаков, Б.К. Каракозов, В.В. Бакланов// Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей: тезисы докладов 6-го Международного научного семинара.– М.: НИЯУ МИФИ, 2017.– С. 53–54.

8. Каракозов, Б. К. Исследование структурно-фазового состояния сплава *Ti-23.5at.%Al-21at.%Nb*, полученного методом искроплазменного спекания / Б. К. Каракозов, Ш. Р. Курбанбеков, А. А. Ситников, В. В. Бакланов, М. К. Скаков // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: материалы 10-го Международного симпозиума. Минск, 2017. – С. 462–469.

9. Скаков, М. К. Рентгенофазовые исследования интерметаллических соединений на основе *Ti-Al-Nb* / 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, 2016. – С. 138–139.

10. Каракозов, Б. К. Технология получения сплава *Ti-Al-Nb* методом искроплазменного спекания / Б. К. Каракозов, Е. А. Кожахметов, А. А. Ситников, Ш. Р. Курбанбеков // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник трудов V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. – Томск: STT, 2016. – С. 104–105.

11. Скаков, М. К. Структура и свойства интерметаллидов на основе титан-алюминий-ниобий, полученных при спекании в индукционной печи / М. К. Скаков, В. В. Бакланов, Ш. Р. Курбанбеков, Е. Т. Коянбаев, Б. К. Каракозов // Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 12-й международной научно-технической конференции. – Минск: Беларуская навука, 2016. – С. 163–165.

Патент Республики Казахстан

12 Скаков М.К., Каракозов Б.К., Курбанбеков Ш.Р., Бакланов В.В., Коянбаев Е.Т. Способ получения материала геттера на основе титан-алюминий-ниобий. Патент РК № 32018 от 28.04.2017, бюл.№8.

Подписано в печать 10.10.2018. Формат 60x84 1/16.

Печать – цифровая. Усл.п.л. 1,16.

Тираж 100 экз. Заказ 2018 – 125.

Отпечатано в типографии АлтГТУ,  
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46  
тел.: (8–3852) 29–09–48

Лицензия на полиграфическую деятельность  
ПЛД №28–35 от 15.07.97 г.