

Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева

УДК 669-1; 621.039.63

На правах рукописи

**КОЖАХМЕТОВ ЕРНАТ АБИЛХАЙЫРОВИЧ**

**Изменения структурно-фазового состояния сорбционно-активного материала на основе системы Ti-Al-Nb в процессе термоциклирования**

6D072300 – Техническая физика

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты

д.ф.-м.н., профессор Скаков М.К. (РК)

PhD, ассоциированный профессор  
Курбанбеков Ш.Р. (РК)

Зарубежный научный консультант

dr. hab. inż., prof. Wojciech Wieleba(ПИ)

Республика Казахстан  
Усть-Каменогорск, 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....	4
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	5
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>1 СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-AL-Nb (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)</b> .....	11
1.1 Аллюминиды титана как основа решения проблемы хранения и транспортировки водорода.....	11
1.2 Фазовый состав и структура ИМС системы Ti-Al-Nb .....	12
1.3 Прогнозирование и оптимизация структурно-фазового состояния ИМС системы Ti-Al-Nb технологическими процессами .....	17
1.3.1 Предварительная механическая обработка порошковых композиции системы Ti-Al-Nb .....	19
1.3.2 Искроплазменное спекание (Spark Plasma Sintering) .....	20
1.4 Термоциклическая стабильность структурно-фазового состояния ИМС системы Ti-Al-Nb .....	23
1.5 Предпосылки к реализации темы диссертационной работы .....	27
1.6 Заключение по литературному обзору, постановка цели и задач исследований .....	28
<b>2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	30
2.1 Материалы исследования .....	30
2.2 Определение соотношений компонентов системы Ti-Al-Nb с учетом стехиометрических характеристик исходной шихты.....	30
2.3 Формирование однородных порошковых композиций на основе системы Ti-Al-Nb.....	33
2.3.1 Механоактивация .....	33
2.3.2 Высокотемпературная обработка .....	34
2.3.3 Консолидация порошковой композиции методом ИПС .....	36
2.3.4 Пробоподготовка композиций.....	36
2.3.5 Термоциклические эксперименты по сорбции/десорбции водородом сплавов системы Ti-Al-Nb.....	38
2.4 Методы исследования структуры и фазового состава порошковых композиций системы Ti-Al-Nb .....	41
2.4.1 Морфологический и металлографический анализы.....	41
2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	42
2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия .....	42
2.4.4 Рентгенодифракционный анализ .....	43
2.4.4 Определение концентрации водорода .....	44
<b>3 ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb</b> .....	46

3.1	Оптимизация параметров механоактивации трехкомпонентной порошковой композиции .....	46
3.2	Влияние условий механоактивации на гранулометрический и фазовый состав порошковой композиции .....	49
3.4	Влияние термической обработки на фазовый состав механоактивированной порошковой композиции .....	54
3.7	Изучение особенностей спекания механоактивированных порошковой композиций системы Ti-Al-Nb .....	58
3.6	Выводы по разделу .....	61
<b>4</b>	<b>ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО - ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИПС .....</b>	<b>62</b>
4.1	Фазообразование в системе Ti-Al-Nb в результате ИПС .....	62
4.2	Эволюция микроструктуры ИМС системы Ti-Al-Nb в зависимости от температуры ИПС .....	73
4.3	Влияние высокотемпературного воздействия на структуру и фазовый состав ИМС системы Ti-Al-Nb .....	80
4.4	Выводы по главе .....	86
<b>5</b>	<b>ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДВУХФАЗНОГО СПЛАВА (O+V<sub>2</sub>) СИСТЕМЫ TI-AL-NB В СРЕДЕ ВОДОРОДА .....</b>	<b>88</b>
5.1	Результаты сорбционных свойств алюминидов титана с орторомбической структурой .....	88
5.2	Изменение структурно-фазового состояния сорбционно-активного материала системы Ti-Al-Nb в процессе термоциклического сорбирования.....	94
5.4	Выводы по разделу .....	101
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....</b>	<b>103</b>
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>	<b>107</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b> Патент на полезную модель «Способ получения водородаккумулирующих перезаряжаемых ИМС».....	<b>118</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</b> Акт о разработке методики механохимического синтеза порошковой смеси системы Ti-Al-Nb.....	<b>119</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В</b> Акт об использовании результатов диссертационной работы в филиале «Институт Атомной Энергии» РГП НЯЦ РК.....	<b>120</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г</b> Акто внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс факультета базовой инженерной подготовки.....	<b>121</b>

## **НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ**

В данной диссертационной работе использованы ссылки на следующие стандарты:

- ТУ 14-22-57-92 – Порошок титановый. Технические условия;
- ГОСТ 26252-84 – Порошок ниобиевый. Технические условия;
- ГОСТ 6058-73 – Порошок алюминиевый. Технические условия.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ВИЭ	– возобновляемые источники энергии
ГПУ	– гексагональная плотноупакованная решетка
ГЦК	– гранецентрированная кубическая решетка
ДТА	– дифференциальный термический анализ
ИАЭ	– Институт атомной энергии
ИМС	– интерметаллические соединения
ИПС	– искроплазменное спекание
МА	– механоактивация
МНЦУ	– многоцикловая усталость
МОН РК	– Министерство образования и науки Республики
МЦУ	– малоцикловая усталость
НИР	– научно-исследовательская работа
НЯЦ РК	– Национальный ядерный центр Республики Казахстан
ОЦК	– объемно-центрированная кубическая решетка
ПМ	– порошковая металлургия
ПЭМ	– просвечивающий электронный микроскоп
РГП	– Республиканское Государственное Предприятие
РЗМ	– редкоземельные металлы
РФА	– рентгенофазовый анализ
СНВ	– сплавы накопителя водорода
СЭМ	– сканирующий электронный микроскоп
ТДС	– термодесорбция
ЭУ	– экспериментальное устройство
COD	– crystallography open database (открытая база данных кристаллографии)
HP	– hot pressing (горячее прессование)
HIP	– hot isostatic pressing (горячее изостатическое прессование)
PDF-2	– a comprehensive database of powder diffraction patterns (обширная база данных порошковых дифрактограмм)
ICDD	
PLS	– pressureless sintering (спекание без давления)

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В настоящее время, твердотельные системы хранения на основе гидридов металлов продемонстрировали большой потенциал для хранения водорода в больших количествах. Именно металлогидридные системы являются наиболее привлекательным вариантом для хранения водорода и выделяются надежными, компактными и многократно обратимыми свойствами. Тем не менее, технико-экономическая осуществимость систем хранения водорода еще не реализована, поскольку ни один из существующих гидридов металлов не удовлетворяет основным критериям для их практического использования. Связано это, главным образом, с их малой емкостью, медленной кинетикой и неприемлемыми температурами сорбции/десорбции водорода.

Синтез интерметаллидных сплавов на основе титана в ПМ является одним из перспективных направлений в области получения материалов для безопасного хранения водорода. На сегодняшний день активно ведутся работы по изучению интерметаллидов на основе алюминидов титана с высоким содержанием ниобия, т.к. роль ИМС системы Ti-Al-Nb как конструкционных материалов с каждым годом возрастает. Наряду с этим, данные ИМС системы Ti-Al-Nb еще и имеют хорошую расположенность к поглощению водорода и могут рассматриваться как кандидатные материалы для решения задач хранения водорода. Сплавы в этой системе обычно имеют низкую плотность, и поэтому они имеют большое преимущество в достижении потенциально большой водородной емкости. Из всех алюминидов титана ИМС на основе B2, Ti<sub>2</sub>AlNb, Ti<sub>3</sub>Al фаз, могут содержать и сорбировать достаточно объемное количество водорода. В особенности, интерметаллиды на основе фазы Ti<sub>3</sub>Al могут сорбировать большое количество водорода (4 мас. %). Однако, использованию подобных материалов в виде накопителей водорода препятствует их высокотемпературная стабильность при десорбции. Фазы на основе ОЦК (B2, Ti<sub>2</sub>AlNb), возникающие при добавлении Nb к Ti<sub>3</sub>Al, могут обладать еще большей способностью абсорбировать водород, поскольку слабоупакованные структуры на основе ОЦК обычно превосходят плотноупакованные структуры на основе ГЦК и ГПУ в поглощении водорода. Этому способствуют образованные наноразмерные фазы, которые имеют большое количество “пустот”, заполняемых атомами водорода.

Вместе с тем, использование сплавов системы Ti-Al-Nb для хранения водорода требует проведения большого объема исследовательских работ, направленных на изучение ИМС с широким диапазоном регулируемых свойств. Свойства и структура ИМС на основе титана напрямую зависят от технологических приемов их получения, количества легируемого компонента и соотношения между компонентами в исходной шихте. В тоже время в научно-технической литературе отсутствуют данные о циклической устойчивости данных материалов при многократных процессах сорбции/десорбции. Для технического применения гидридов металлов и ИМС необходимы стабильность их свойств при длительном цикле, а также термостабильность при воздействии

повышенных температур. Понятно, что в зависимости от содержания легируемых элементов, технологии получения и температурных режимов, возможно, получить различные гидридные системы с необходимой структурой и фазовым состоянием. Однако, рабочий ресурс гидридов металлов и ИМС для хранения водорода, можно определить только модельными испытаниями в лабораторных условиях.

**Цель настоящей работы:** установить закономерности формирования структурно-фазового состояния ИМС системы Ti-Al-Nb в процессе МА, ИПС и термоциклического сорбирования водородом.

Для достижения указанной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Изучить формирование фазового состава и структуры в порошковой композиции системы Ti-Al-Nb при МА;
2. Разработать способ получения водородаккумулирующих материалов из порошковой композиции системы Ti-Al-Nb;
3. Установить влияние режимов ИПС на формирование фазового состава и структуры механоактивированной порошковой композиции системы Ti-Al-Nb;
4. Экспериментально изучить влияние термоциклических процессов сорбции/десорбции водорода на структурно-фазовое состояние ИМС системы Ti-Al-Nb.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Формирования фазового состава и структуры порошковой композиции системы Ti-25Al-25Nb (at. %) в процессе МА.

МА в течении 20 мин. и 180 мин. при ускорении 650 об./мин. и 350 об./мин. соответственно, позволяет получать порошковую композицию системы Ti-Al-Nb с развитой дефектной структурой, с макро- и микроискажениями, высокой удельной поверхностью и реакционной способностью;

2. Особенности структуро- и фазообразования механоактивированных порошковых композиций системы Ti-Al-Nb в зависимости от температуры ИПС.

ИПС механоактивированных порошковых композиций системы Ti-25Al-25Nb (at.%) в течении 5 мин. и при 1300 °С приводит к образованию сплошной микрооднородной, преимущественно двухфазной (O+B2) структуры, с высоким содержанием орторомбической NbAlTi<sub>2</sub> – фазы;

3. Значительная термическая стабильность структурно-фазового состояния и сорбционных свойств двухфазного (O+B2) сплава системы Ti-25Al-25Nb (at.%) в процессе термоциклирования.

Двухфазная (O+B2) структура сплава системы Ti-25Al-25Nb (at. %) в результате многократных (10 циклов) высокотемпературных процессов сорбции/десорбции (500/600°С) водородом (1,91 мас.%) не претерпевает значительных изменений.

**Научная новизна работы** заключается в том, что в ней **впервые:**

1. разработан способ получения водородаккумулирующих перезаряжаемых ИМС системы Ti-Al-Nb. Разработанный способ защищен **патентом Республики Казахстан № 5809 от 29.01.2021 Бюл. №4** (Приложение А);

2. получены данные по влиянию размеров частиц элементарных порошков в исходной шихте на структурообразование интерметаллидов титана в процессе МА и ИПС;

3. описаны и объяснены особенности формирования структуры и фазового состава механоактивированной порошковой композиции системы Ti-Al-Nb при ИПС;

4. получен двухфазный (O+B2) сплав системы Ti-Al-Nb обладающей высокой термической стабильностью структурно-фазового состояния и сорбционных свойств (1,91 мас.%).

**Объект исследования:**

Порошковая композиция системы Ti-Al-Nb после высокоэнергетических обработок и многократных процессов сорбции/десорбции.

**Предмет исследования:**

Особенности формирования ИМС  $Ti_3Al$ ,  $Ti_2AlNb$ ,  $Nb_2Al$  и B2 в порошковой композиции системы Ti-Al-Nb в процессе их МА и последующего ИПС, а также влияние термоциклических процессов сорбции/десорбции на структурно-фазовые состояния и свойства ИМС системы Ti-Al-Nb.

**Методы исследования:**

Для анализа структуры и фазового состояния исследуемых образцов использовали методы металлографического исследования с применением оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Для определения элементного состава применялся метод рентгеноспектрального микроанализа. Определение эксплуатационных свойств ИМС проводилось на экспериментальной установке «ВИКА». Данная установка предназначена для проведения исследований материалов методом термодесорбции в интервале температур от 20 °С до 1500 °С.

**Практическая значимость работы:**

1. Применение технологических приемов предварительной МА с последующим ИПС, а также экспериментальные результаты по исследованию поведения ИМС системы Ti-Al-Nb в термоциклических процессах сорбции/десорбции могут быть использованы непосредственно при осуществлении практической деятельности по направлению исследований по разработке способа получения водородоемких материалов на основе алюминидов титана.

2. Данные, полученные при реализации НИР в рамках диссертационной работы, могут быть использованы при объяснении характера структурных преобразований в процессе формирования композитов в неравновесных условиях, а именно в условиях быстрого нагрева и охлаждения, реализуемых

при высокоэнергетической обработке порошковых композиции. А также дадут дополнительные знания по вопросам технологии создания новых конструкционных материалов с комплексом оптимальных свойств, используемых в области водородной энергетики, автомобильной и аэрокосмической промышленности.

3. Экспериментальные результаты по исследованию будут использованы непосредственно при осуществлении практической деятельности по направлению исследований по разработке способа получения водородоёмких материалов на основе алюминидов титана в Национальном ядерном центре Республики Казахстан при выполнении научно-исследовательских работ по темам:

– «Разработка технологий производства и хранения водорода для развития альтернативной энергетики в Республике Казахстан» в рамках программно-целевого финансирования научных, научно-технических программ на 2021-2023 годы, ИРН BR10965284;

– «Исследование влияния различных температурно-временных параметров термической обработки на формирование комплекса свойств сплавов на основе орторомбического алюминида титана» в рамках НТП «Развитие атомных и энергетических проектов в Республике Казахстан» на 2021-2023 г., ИРН BR09158470.

#### **Личный вклад автора:**

Автор непосредственно принимал участие в постановке задач исследования, лично анализировал патентный поиск и литературные данные, участвовал в проведении экспериментов и аналитических работ, выполнил статистическую обработку результатов. Анализ полученных результатов и формулировка основных выводов выполнены совместно с научными консультантами.

#### **Связь работы с научно-исследовательскими программами:**

Работа выполнена в рамках межгосударственного проекта и госбюджетной научно-исследовательской программы, где автор участвовал в качестве ответственного исполнителя:

1. Межгосударственный проект по водородной энергетике (Внутренний номер соглашения 14.627.21.0003) при участии Федерального Государственного унитарного предприятия "Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей" (ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, РФ), государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии» (ГНУ ИПМ, Минск, Республика Беларусь) и Республиканского государственного предприятия «Национальный ядерный центр» РК, (РГП НЯЦ РК, г. Курчатов, РК).

2. Бюджетная программа «Развитие атомных и энергетических проектов» специфика «Прикладные научные исследования технологического характера в сфере атомной энергетики» по теме «Исследование перспективных материалов на основе системы Ti-Al-Nb для хранения и транспортировки водорода» (Номер госрегистрации - 0118РК01124) на 2018-2020 г.

### **Степень достоверности результатов:**

Обеспечивается применением хорошо апробированных экспериментальных методов и методик исследования, большим количеством экспериментальных данных и их статистической обработкой. Основные результаты диссертации опубликованы в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК, а также в рецензируемых зарубежных научных журналах, входящих в базу данных компаний ThomsonReuters и Scopus, и в сборниках материалов международных и отечественных конференций.

### **Апробация результатов работы:**

Материалы работы доложены на 5 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе:

1. XIV Международная научно-практическая конференция «Будущее атомной энергетики» (2018, Обнинск);
2. 14-ой Международная конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», (2020 Минск);
3. Международная конференция "Advanced materials manufacturing and research: new technologies and methods (2021, Усть-Каменогорск);
4. Международная научно-практическая конференция Российской и Международной инженерной академий, (2021, Санкт-Петербург);
5. IX Международная конференция «Семипалатинский испытательный полигон: наследие и перспективы развития научно-технического потенциала» (2021, Курчатов).

Кроме того, основные результаты докладывались и обсуждались на заседаниях научно-технического совета РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», а также на ежемесячных и ежеквартальных научных семинарах докторантов кафедры технической физики ВКТУ им. Д. Серикбаева и ВКУ им. С. Аманжолова.

### **Публикации:**

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 публикациях, в том числе в 3-х зарубежных научных изданиях, входящих в базу данных Scopus и Web of Science, в 3-х изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК, 5-и материалах Международных конференций и в 1-ом патенте на полезную модель Республики Казахстан.

### **Структура и объем диссертации:**

Работа изложена на 122 страницах, состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка использованных источников. Содержит 48 рисунков, 19 таблиц и список использованных источников из 131 наименований.

# **1 СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)**

Настоящий раздел содержит обзор научно-технической литературы и результаты патентного поиска, посвященный исследованиям металлгидридных материалов на основе алюминидов титана. Особое внимание было уделено структурно-фазовому состоянию сплавов системы Ti-Al-Nb и современным технологическим способам синтеза порошковых материалов в ПМ.

## **1.1 Алюминиды титана как основа решения проблемы хранения и транспортировки водорода**

Как известно, огромный интерес всего мира к использованию ВИЭ вызван возрастающим спросом на электроэнергию, дефицитом ископаемого топлива и растущими экологическими проблемами [1]. Поскольку ожидается, что переход на новые источники энергии будет происходить постепенно, лучшим способом замены ископаемого топлива может быть поиск источников энергии, которые смогут вписаться в сегодняшние модели потребления. То есть со стороны потребителя около 25 % первичной энергии используется в качестве электричества, а около 75 % используется в качестве топлива [2]. В настоящий момент доступен ряд источников энергии, такие как ядерная энергия, гидроэнергетика, солнечная энергия, энергия ветра, геотермальная энергия, энергия приливов и энергия океанских волн. Но в отличие от ископаемого топлива, ни один из этих источников энергии не может быть напрямую использован в качестве источника энергии. Задача состоит в том, чтобы выбрать универсальный энергоноситель будущего с высокой эффективностью использования и приемлемыми затратами на их получение [3].

Водород на протяжении многих десятилетий выступает в качестве многообещающего кандидата как универсальный энергоноситель будущего [3,4]. Текущее годовое производство водорода составляет около 70 миллионов тонн [4]. Он широко используется в промышленности. Однако из-за проблем с хранением и транспортировкой водорода, крупные потребители водорода (заводы по переработке аммиака, нефти и т. д.) предпочитают иметь собственные установки для производства водорода, а не покупать его у поставщиков. Количество водорода, продаваемого на коммерческой основе, составляет лишь небольшую часть рынка, ~ 5 %, от общего производства водорода [5]. Водород содержит больше химической энергии на вес, чем любой углеводород или альтернативное синтетическое топливо. Но он также является самым легким существующим веществом, и поэтому его проблематично эффективно хранить в небольших контейнерах. Водород имеет очень низкую температуру кипения и низкую критическую температуру, а в условиях окружающей среды он находится в состоянии газа с низкой плотностью. Один килограмм газообразного водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет объем 11,2 м<sup>3</sup> (чтобы обеспечить пробег автомобиля на

топливных элементах на 100 км, необходимо иметь на борту не менее 33,6 м<sup>3</sup> газообразного водорода [5, с. 20136]). Даже если реализация «водородной экономики» потребует еще несколько десятилетий, уже сегодня есть ниши, в которых водород как энергоноситель является предпочтительным. Из-за своей высокой плотности энергии водород на протяжении многих десятилетий является основным источником топлива в космических программах [4-6].

Для решения проблемы хранения водорода, среди методов, рассматриваемых в современной литературе, использование гидридов металлов в качестве твердотельных носителей водорода – является одним из самых оптимальных и перспективных методов для преодоления недостатков газовых и сжиженных методов хранения [7]. В настоящее время уже получено и исследовано большое количество простых и сложных систем для хранения водорода. Однако, металлгидридные системы не совсем предпочтительны в роли накопителей водорода, так как водород в них очень прочно связан. В тоже время водород активно взаимодействует с ИМС. Гидриды на основе ИМС могут содержать объемную долю активного и слабосвязанного водорода, и могут легко взаимодействовать с водородом. Согласно общим тенденциям, содержание водорода в ИМС 4-5 мас.% уже способствовало бы решению вопроса о его хранении и транспортировке [8, 9].

В настоящее время активно ведутся работы по изучению интерметаллидов на основе алюминидов титана с высоким содержанием ниобия [10-14]. Роль ИМС системы Ti-Al-Nb как конструкционных материалов с каждым годом возрастает. Наряду с этим, данные ИМС еще и имеют хорошую расположенность к поглощению водорода и могут рассматриваться как кандидатные материалы для решения задачи хранения водорода. Из всех алюминидов титана ИМС на основе B<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>AlNb, Ti<sub>3</sub>AlNb фаз [12], могут содержать и сорбировать достаточно объемное количество водорода. Этому способствуют образованные наноразмерные фазы, которые имеют большое количество пустот, заполняемых атомами водорода. Однако для полноценного использования ИМС системы Ti-Al-Nb в качестве накопителей водорода необходимо решить ряд вопросов и задач, связанных с фазовыми превращениями при их получении, которые существенно влияют на водородоемкость ИМС системы Ti-Al-Nb. Вместе с тем, анализ работ, выполненных к настоящему моменту, показывает, что все еще остается много вопросов относительно фундаментальных термодинамических и структурных характеристик гидридных фаз ИМС системы Ti-Al-Nb.

## **1.2 Фазовый состав и структура ИМС системы Ti-Al-Nb**

Известно, что тройная система Ti-Al-Nb представляет собой многочисленную группу сплавов и интерметаллидов, свойства и температурные параметры, образования которых все еще остаются малоизученными. Между тем новые данные по химическому взаимодействию титана, алюминия и ниобия могли бы быть необходимым заделом для получения multifunctional, многослойных и композиционных материалов. В отличие от уже известных и используемых конструкционных

материалов ИМС системы Ti-Al-Nb обладают уникальными эксплуатационными свойствами (жаропрочность, жаростойкость, высокие показатели прочностных свойств) [12, с. 10]. Вместе с тем за последнее десятилетие появилось немало работ, посвящённых изучению водородоемкости ИМС на основе алюминидов титана [7-15]. Как оказалось, использование ИМС системы Ti-Al-Nb как накопители водорода является перспективным, но малоизученным направлением. Проведение комплекса лабораторно-экспериментальных исследований по разработке новых технологий получения ИМС системы Ti-Al-Nb и изучения его основных свойств поспособствовала бы решению задач по хранению водорода.

Из всех известных алюминидов титана ИМС на основе  $\alpha_2$ -фаза ( $Ti_3Al$ ,  $DO_{19}$ ) в действительности может сорбировать большое количество водорода. Согласно литературным [15] данным, максимальное содержание водорода в кубическом гидриде  $Ti_3AlH_8$ , полученном из фазы  $\alpha_2$  ( $Ti_3Al$ ), может достигать 4,44 мас.%. Но из-за высокой температурной стабильности при активации, они не получили широкого применения [16, 17]. Однако уменьшению температуры активации способствует легирование  $\beta$ -стабилизатором. Согласно авторам работ [11, 14], эффективнее всего снижению температуры активации способствует легирование ниобием. К тому же ниобий повышает сорбционную емкость и улучшает эксплуатационные свойства системы Ti-Al [11, с. 751, 14]. Поскольку слабоупакованные структуры на основе ОЦК обычно превосходят плотноупакованные структуры на основе ГЦК и ГПУ в поглощении водорода.

Достоинства ИМС системы Ti-Al-Nb:

- все компоненты гидридообразующие;
- имеют уникальный комплекс эксплуатационных свойств;
- отличаются низкой удельной плотностью (4,5-5 г/см<sup>3</sup>);
- все компоненты имеют сравнительно низкую стоимость;
- сорбционные свойства возможно контролировать применением технологических приемов синтеза [10-14].

Известно, что характеристики сорбции/десорбции водорода водородаккумулирующими материалами напрямую зависят от их микроструктуры и фазового состояния (сплавы на основе FeTi, Mg + FeTi, сплавы на основе фаз Лавеса, сплавы на основе Zr-Ti-Mn-V, сплавы типа AB<sub>5</sub> и д.р. [18]). Однако влияние структурно-фазового состояния на водородонакопительные свойства как уже имеющихся материалов, так и относительно новых ИМС системы Ti-Al-Nb, до сих пор в достаточной мере не изучены и требуют дальнейших исследований.

ИМС системы Ti-Al-Nb, обладают широким спектром различных фаз, таких как:  $\alpha_2$ ,  $\beta$ ,  $\beta_0$ , B2 и O ( $Ti_2AlNb$ ) [19], которые затрудняют изучение свойств сорбции/десорбции данных ИМС, так как необходимо учитывать не только влияние микроструктуры на сорбционные свойства, но и химический состав исходной композиции и температурно-временные параметры высокоэнергетических воздействий.

В процессе взаимодействия ИМС системы Ti-Al-Nb с водородом образуются различные стабильные и нестабильные гидриды [20]. Связано это с фазовыми превращениями, происходящими в процессе сорбции/десорбции водородом. Согласно данным литературных источников, на сегодняшний день ИМС с однофазной ( $\beta_0$ (B2)) и двухфазной ( $\beta$ (ОЦК)/O) структурой рассматриваются как наиболее перспективные материалы для поглощения водорода. Структурно-фазовое состояние данных сплавов, а именно размер и объемная доля B2 и O-фазы в матрице, контролируются параметрами метода консолидации исходной композиции и пост-экспериментальной термообработкой. В одной из последних работ, авторами [11, с. 753] было обнаружено ограничение к поглощению водорода ИМС в однофазном состоянии ( $\beta_0$  или B2), из-за фазовых превращений ( $\beta \rightarrow \gamma$ ) гидридов. Показатели поглощения водорода, по-видимому, могут быть улучшены, если в сплав дополнительно ввести O-фазу ( $Ti_2AlNb$ ) [12, с. 66]. Помимо этого, выявлено, что незначительное деформирование однофазного ИМС ( $\beta_0$ ) также улучшает его водороднакопительные свойства [20, с. 50]. Авторами [11, с. 755] обнаружено образование кубического  $\beta$ -гидрида при насыщении водородом однофазного сплава (B2) при комнатной температуре, который стабилен до 400 °С. Однако после деформации (10,5 %) он легко переходит в нестабильный  $\gamma$  гидрид. В тоже время, дополнительное введение O-фазы, в структуру изучаемого сплава, улучшает его эксплуатационные свойства. Таким образом, в ИМС системы Ti-Al-Nb с однофазной структурой (B2) сорбция/десорбция водородом при низких давлениях приводит к образованию  $\beta$ -гидрида, с ОЦК-решеткой. Однако в данном случае  $\beta$  – гидрид обладает высокой стабильностью, поэтому после его образования дегидрирование невозможно, только если его не нагреть выше температуры 400 °С. При нагреве однофазного ИМС выше 400°С в объеме материала дополнительно образуется  $\gamma$ -гидрид, что свидетельствует о продолжающемся процессе сорбции. Обратимое превращение гидридов  $\beta$  и  $\gamma$  происходит медленно. Если в микроструктуру ИМС дополнительно ввести O-фазу, можно увеличить объем сорбируемого водорода и скорость обратного превращения  $\beta$  и  $\gamma$  гидридами. Образование орторомбической фазы  $Ti_2AlNb$  при консолидации ИМС системы Ti-Al-Nb играет ключевую роль при накоплении водорода, связано это с тем, что двухфазный сплав O +  $\beta$ /B2 поглощает водород более активно, чем однофазный сплав  $\beta$ /B2 из-за дополнительных межфазных границ между O и B2/ $\beta$  фазами.

Использование ИМС системы Ti-Al-Nb в качестве материала для накопления водорода в процессах сорбции/десорбции, а также благоприятное влияние орторомбической O-фазы ( $Ti_2AlNb$ ) на поглощение водорода были изучены в работах [14,18]. Авторы работ [11, с. 756, 14, 20] предположили, что образование фазы на основе ОЦК- решетки и орторомбической решетки на основе  $Ti_2AlNb$ , возникающие при добавлении Nb к  $Ti_3Al$ , могут обладать большей способностью поглощать водород, поскольку слабоупакованная структура на основе наноразмерных фаз приводит к повышению свойств сорбции/десорбции водорода по сравнению с плотноупакованной структурой

на основе ГЦК и ГПУ-решетки [10-14]. Следует отметить, что все образцы в вышеупомянутых исследованиях были подвергнуты высокотемпературной обработке для получения различных однофазных или многофазных микроструктур перед гидрированием.

Схематическое изображение решетки фазы  $Ti_2AlNb$ ,  $(Ti,Nb)_3Al$  и B2 системы Ti-Al-Nb представлены на рисунке 1.

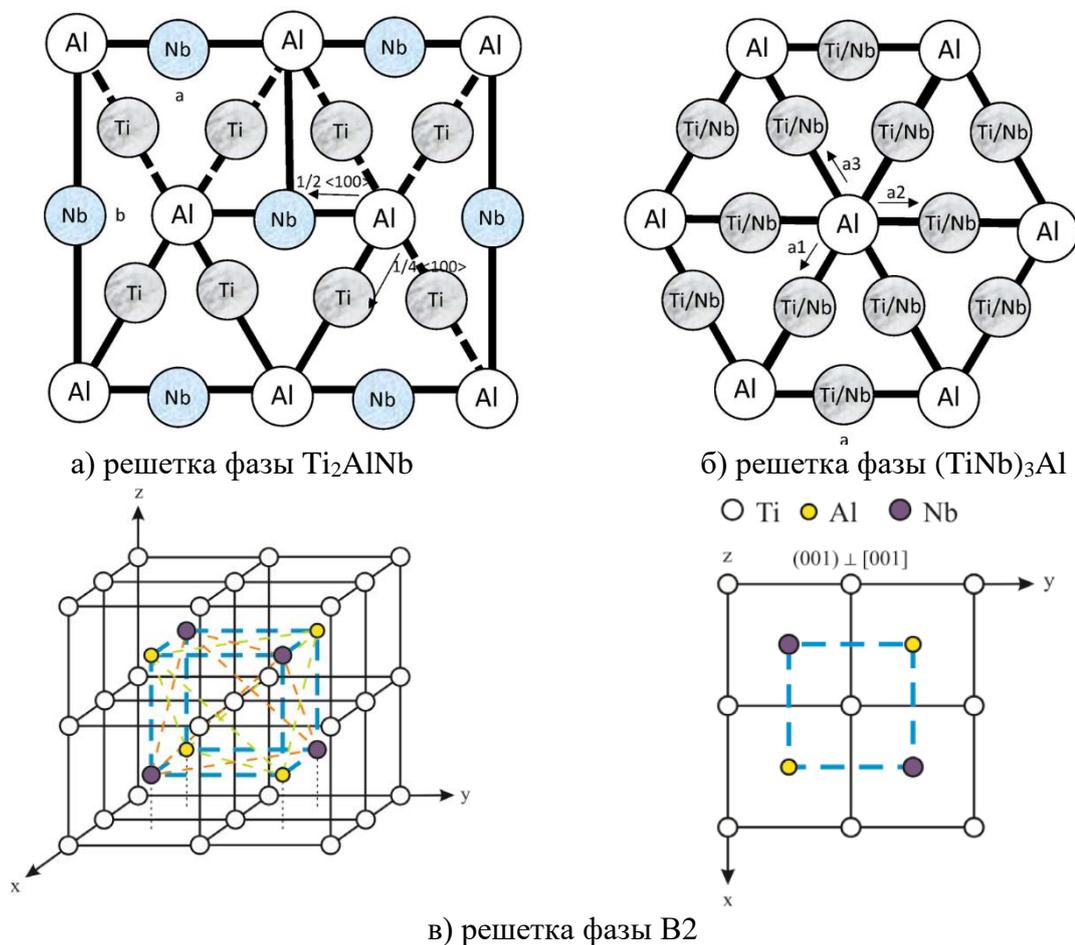


Рисунок 1 – Схематическое изображение решетки фазы, и B2 системы Ti-Al-Nb [12 с. 44,13 с. 2]

Благотворное влияние O-фазы на сорбционные свойства ИМС обусловлено особой кристаллической структурой O-фазы. O-фаза способствует обратимому гидридному  $\beta \rightarrow \gamma$  превращению. А также поглощение водорода O-фазой уменьшает вероятность асинхронии решетки между O и  $\beta$  фазами, что в свою очередь, облегчает зарождение гидридных фаз на межфазных границах O/ $\beta$  [11, с. 757,14].

Однако на данный момент все еще нет четкой картины о химическом составе основных элементов исходной композиции для получения ИМС системы Ti-Al-Nb с повышенными водородаккумулирующими свойствами. В различных работах, содержания Al и Nb варьируются в широком интервале значений. К примеру, авторами работ [5, с. 20136, 21] было отмечено, что высокое содержание Al, в ИМС системы Ti-Al-Nb, препятствуют образованию

упорядоченной структуры O-фазы, что в свою очередь снижает водородоемкость. Тогда как R. Chen. и др. [22] установили, что содержание водорода в ИМС системы Ti–Al–Nb, с высоким содержанием Al, зависит от температуры и давления сорбции/десорбции (рисунок 2). На содержание водорода также влияет объемная доля O фазы. Количество сорбируемого водорода увеличивается прямо пропорционально с повышением содержания доли O – фазы.

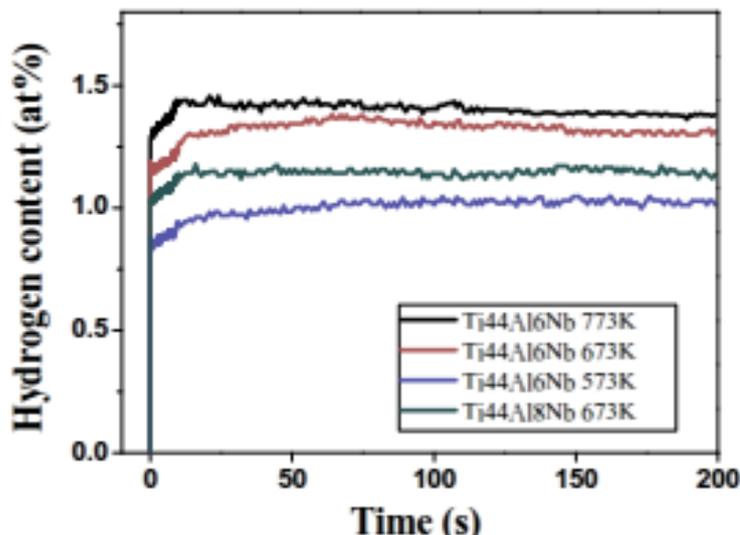


Рисунок 2 – Кривая кинетики поглощения водорода ИМС системы Ti–Al–Nb, при температурах от 573 К до 773 К и давлении водорода  $6 \cdot 10^4$  Torr [22, с. 13257]

Авторы А.М. Patselov и др. в своей работе [23-24] отмечают общую тенденцию к улучшению способности поглощения водорода с повышением содержания Nb в диапазоне 34-42 ат.%, а также подтверждают положительное влияние определенной степени деформации на водородоемкость.

По результатам выполненного литературного анализа можно утверждать, что до сих пор нет общей картины по влиянию легирующих элементов на фазовые превращения ИМС системы Ti–Al. К тому же структурообразование и свойства получаемых материалов напрямую зависят от содержания ниобия. К примеру, в работах [24, 25] указано, что легирование Nb до 10 % уменьшает температуру активации ИМС системы Ti–Al–Nb. При этом, как показано в [16, с. 185], повышение содержания Nb до 20 % отрицательно влияет на процесс сорбции/десорбции и снижает водородоемкость ИМС системы Ti–Al–Nb. Тогда как по результатам работ [14, с. 963, 25] содержание ниобия в диапазоне 34-42 ат.% улучшает способности поглощения водорода. К тому же изучение водородпоглощающих свойств ИМС системы Ti–Al–Nb представляет интерес не только в сфере водородной энергетики, но и в сфере высокопрочных конструкционных материалов. Поэтому исследование влияния водорода на структурообразование и фазовые превращения в ИМС системы Ti–Al–Nb, само по себе является актуальной задачей.

В связи с вышеизложенным, на сегодняшний день, особо актуальными являются задачи по изучению влияния ниобия и алюминия на фазо- и структурообразование ИМС системы Ti-Al, т.к. легированием ниобия возможно добиться оптимальных соотношений между количеством поглощенного водорода и температурой его активации.

### **1.3 Прогнозирование и оптимизация структурно-фазового состояния ИМС системы Ti-Al-Nb технологическими процессами**

Как известно, важным фактором быстрого и широкого внедрения новых сплавов в промышленность является технология получения из них готового изделия. Орторомбические алюминиды титана (т.е. ИМС системы Ti-Al-Nb) представляют собой самый молодой класс интерметаллидов Ti-Al. Данный тип ИМС на основе орторомбической фазы впервые был обнаружен в конце 1980-х, и получил повышенное внимание как потенциальный высокотемпературный конструкционный материал [25]. Современное понимание взаимосвязи микроструктура/свойства для ИМС системы Ti-Al-Nb выявляет привлекательную комбинацию низко- и высокотемпературных нагрузочных особенностей: высокую пластичность и хорошую степень вязкости разрушения при комнатной температуре, превосходную удельную прочность при повышенных температурах, хорошую стойкость к ползучести, окислению, а также низкий коэффициент теплового расширения [26]. До настоящего времени был проведен ряд экспериментов и исследований по изготовлению ИМС системы Ti-Al-Nb путем литья, прокатки иковки, в которых основной упор был сделан на устранение таких недостатков, как сегрегация и неоднородность микроструктуры [27, 28]. Главным образом это связано с тем, что термодинамические свойства элементов Ti, Al и Nb, температура плавления, плотность, коэффициент диффузии и т. д. сильно различаются. Поэтому на данный момент одним из ключевых вопросов материаловедения и машиностроения, которое необходимо решить, является поиск технологии изготовления ИМС системы Ti-Al-Nb, которая обеспечит оптимальные/необходимые свойства в зависимости от предназначения.

В последнее время все больше работ посвящено получению ИМС системы Ti-Al-Nb методом ПМ [29, 30]. Методы ПМ имеют высокий потенциал для решения многих проблем, связанных с производством ИМС системы Ti-Al-Nb, таких как сегрегация химических компонентов и пористость. Используя методы ПМ, можно получить высокую степень однородности состава и микроструктуру с мелким или сверхтонким размером зерен из предварительно легированного порошка [31-34]. На рисунке 3 представлены основные технологические процессы, которые используются при разработке материалов на основе титана [29, с. 81, 30, с. 435, 33].

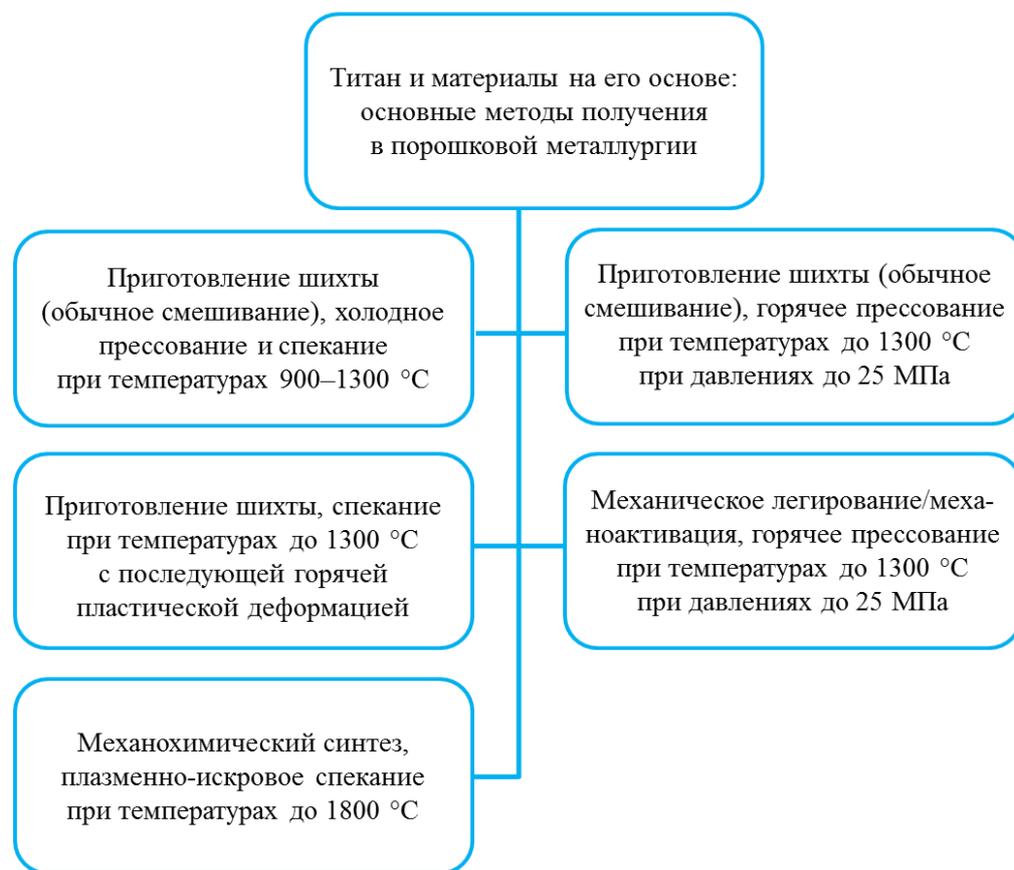


Рисунок 3 – Технологические процессы, используемые для получения изделий из сплавов на основе титана [34, с. 28]

Изделия, полученные из элементарных порошков, в основном, находятся в термодинамически неравновесном состоянии, и могут иметь уникальные свойства по сравнению с материалами, которые находятся в состоянии, близкому к равновесному.

На сегодняшний день в развитии ПМ материалов на основе титана актуальны следующие задачи:

- получение новых материалов, для эксплуатации в тяжелых условиях высоких температур и агрессивных сред;
- закономерности структурообразования и фазовых превращений порошковых композиций на основе титана;
- изучение взаимосвязи эксплуатационных свойств от структурно-фазового состояния получаемых изделий;
- применение новых методов синтеза порошковых композиций титана, которые обеспечат nano- и микрокристаллическую структуру в изделиях [34].

Как уже отмечалось, ИМС могут сорбировать объемное количество слабосвязанного водорода. Однако, активацию ИМС системы Ti-Al-Nb необходимо проводить в несколько этапов, так как его активационные свойства ограничены и не могут превысить емкости бинарных гидридов [35, 36]. Экспериментально установлено, что расстояние между ионами водорода во

всех металлах и ИМС должно быть не менее 2,1 А, что, вероятно, обусловлено электростатическим взаимодействием ионов водорода [15, с. 33]. Одним из методов, позволяющий «раздвинуть» пустоты для размещения атомов водорода, является метод предварительной механической обработки порошковых композиций [15, с. 33, 37].

### **1.3.1 Предварительная механическая обработка порошковых композиций системы Ti-Al-Nb**

Метод предварительной механической обработки порошковых композиций чаще всего используется для увеличения кинетических свойств хрупких ИМС при сорбировании водородом [37]. К примеру, ИМС  $Mg_2Ni$  с большой скоростью поглощает водород при температуре 200-300 °С, однако при десорбции требуется увеличение температуры до 500 °С. Снизить температуру десорбции возможно при проведении 10-20 циклов сорбции/десорбции, но в ходе этих процессов он разрушается и диспергируется. Однако если применить предварительную МА, увеличивая время обработки  $Mg_2Ni$ , можно снизить температуру десорбции до 300 °С [38]. К тому же после МА наблюдается увеличение количества сорбируемого водорода и скорости насыщения. Связано это, по-видимому, с образованием наноразмерных частиц и с увеличением удельной поверхности. Подобная картина поведения характерно и для ИМС  $LaNi_5$  и  $FeTi$ . Сорбирование водородом данных ИМС происходит при комнатной температуре, но их активация требует высокотемпературного воздействия. Проведение предварительного процесса МА данных ИМС также способствует снижению температуры активации [39, 40].

Использование метода МА на стадии предварительной обработки порошковых композиций, в том числе для системы Ti-Al-Nb, необходимо для получения особой структуры, увеличения количества удельной поверхности частиц, формирования неравновесной структуры и повышения количества дефектов в кристаллической структуре частиц [40, с. 3776, 41]. Кроме того, в процессе высокоэнергетического механического легирования размер металлических порошков непрерывно уменьшается, следовательно, порошки после МА могут иметь наноразмерные частицы [42].

По результатам работ различных авторов, уменьшение размеров частиц порошка или зерен образованных соединений в процессе МА улучшает пластичность и технологичность ИМС. В последние годы все больше работ посвящаются исследованиям роли МА в получении титановых сплавов и ИМС [41, с. 556]. Было опубликовано много работ о структурной эволюции ИМС системы Ti-Al в процессе МА, [42, с. 427], и немало работ посвящено ИМС системы Ti-Al-Nb. Однако проведено не так много работ, направленных на изучение влияния МА на параметры консолидации порошков. В результате МА происходят значительные изменения активности поверхностных слоев порошковых материалов. Известно, [43], что при консолидации порошковых

композиций граничная диффузия в первую очередь зависима от микроструктуры поверхностных слоев, а не от сердцевины частиц. Авторами [44] было установлено, что после предварительной МА наблюдается существенное уменьшение температуры и скорости роста зерен порошковых композиций при консолидации вследствие высокой поверхностной диффузии.

В работе [45] представлены результаты по МА ИМС  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в планетарной мельнице. Авторы наблюдали снижение температуры консолидации данных материалов. Аналогичную картину наблюдали, и авторы работы [46] при консолидации порошковых композиций на основе титана. Таким образом, использование МА порошков подавляет мартенситное превращение, снимает анизотропию изменения линейных размеров и улучшает процесс усадки при консолидации. МА позволяет не только оптимизировать структуру и фазовый состав получаемых сплавов и ИМС, но и способствует снижению температуры консолидации, соответственно уменьшает энергозатраты. Однако, в современной литературе практически не встречаются работы, посвящённые изучению понижения температуры консолидации порошков системы Ti-Al-Nb при комбинировании с методом ИПС.

### **1.3.2 Искроплазменное спекание (Spark Plasma Sintering)**

ИПС, также известное как спекание импульсным электрическим током или «технология спекания в электрическом поле», относится к новому классу синтеза материалов в ПМ. ИПС – это новая технология консолидации порошковых композиций [47-49]. В основе процесса лежит комбинирование нескольких технологических процессов консолидации порошков (рисунок 4) [50]. Хотя основные принципы этой процедуры были впервые предложены более 50 лет назад, ИПС приобрела большое значение только в течение последних 20 лет. Ученые приходят к пониманию того, что метод ИПС позволяет контролировать состояние поверхности порошка, поведение атомной диффузии, фазовую стабильность и поведение спекаемых частиц, а также ускорять уплотнение трудно спекаемых материалов. Возрастающее значение метода ИПС как инструмента для консолидации порошков и разнородных материалов подтверждается большим количеством статей (написанных на английском языке), опубликованных в последние годы.

По сравнению с традиционными методами порошковой металлургии, например, PLS, HP и HIP, которые характеризуются длительной и высокотемпературной термообработкой, ИПС проходит относительно быстро, поскольку тепло генерируется электротермическим эффектом и распределяется только внутри системы образец-пуансон, а не по всей камере печи.

Главное преимущество ИПС-технологии перед традиционными методами консолидации в ПМ, как считают исследователи, следующие [51-53]:

– более высокая скорость нагрева: несмотря на то, что процесс нагрева зависит от исходных порошков, типа и размера матрицы, а также производительности оборудования, большинство устройств ИПС могут достигать температуры до 1000 °С/мин. [54]. Следовательно, размер зерен на

ранней стадии спекания может эффективно контролироваться высокой скоростью нагрева [55]. В исследовании Liu и др. керамика MgO высокой чистоты с относительной плотностью 99,1% и средним диаметром зерна 50 нм была изготовлена при 1350° С с использованием сверхвысокой скорости нагрева (1300 ° С/мин.). Авторы утверждали, что укрупнение частиц почти полностью отсутствует в процессе уплотнения. В результате ИПС становится эффективным способом проведения исследований в области консолидации мелкозернистых материалов благодаря своей высокой скорости синтеза.

– более низкая температура спекания: результаты работ, публикуемые в настоящее время показывают, что процесс уплотнения при ИПС довольно сложно по сравнению с методами радиационного-кондуктивного нагрева. Уплотнение при ИПС может не коррелировать с механизмами с низкой кинетикой, такими как граница зерен и объемная диффузия, но может быть связано с кинетически более быстрыми механизмами диффузии, такими как диффузия испарение-конденсация, поверхностная диффузия и диффузия через расплав или не зависящие от времени процессы (пластическая деформация) [56, 57]. В результате температура уплотнения в процессе ИПС примерно на 200–300 °С ниже, чем в большинстве традиционных методов спекания, что дает возможность для консолидации огнеупорных и жаропрочных объемных материалов.

– более короткое время выдержки: в большинстве случаев достаточно максимум 15 мин. для получения материалов с желаемой плотностью при ИПС. Согласно работе Райченко и др., [58] для получения композитных масс Cu-50Ni с однородной микроструктурой требуется всего 45 мин., тогда как при традиционном изотермическом спекании требуется выдержка 4 ч при 1050 °С. Кроме того, относительно короткое время нагрева увеличивает прирост производительности и снижает затраты на обработку, также может предотвратить возникновение вредных реакций или фазовых превращений. В этом отношении ИПС подходит для изготовления различных материалов, включая трудно спекаемые материалы, новые углеродсодержащие материалы, объемные нанокристаллические металлы, функционально градиентные материалы и материалы сложной формы, а также для быстрого соединения разнородных материалов [59-61].

Одна из первых работ, посвящённая получению ИМС системы Ti-Al-Nb методом ИПС, была проведена Niu и др. [62]. Авторы использовали ИПС для изготовления ИМС на основе Ti<sub>2</sub>AlNb с целью получить более тонкую микроструктуру. Более того когда авторы в своих работах комбинировали МА и ИПС, им удалось получить гомогенную микроструктуру с мелким или сверхтонким размером зерен. Относительно малое время и высокие скорости нагрева ИПС, при комбинировании с МА, по-видимому, дают нам возможность оказывать существенное влияние на микроструктуру, фазовый состав, а вместе с ним и на физико-механические свойства ИМС системы Ti-Al-Nb.

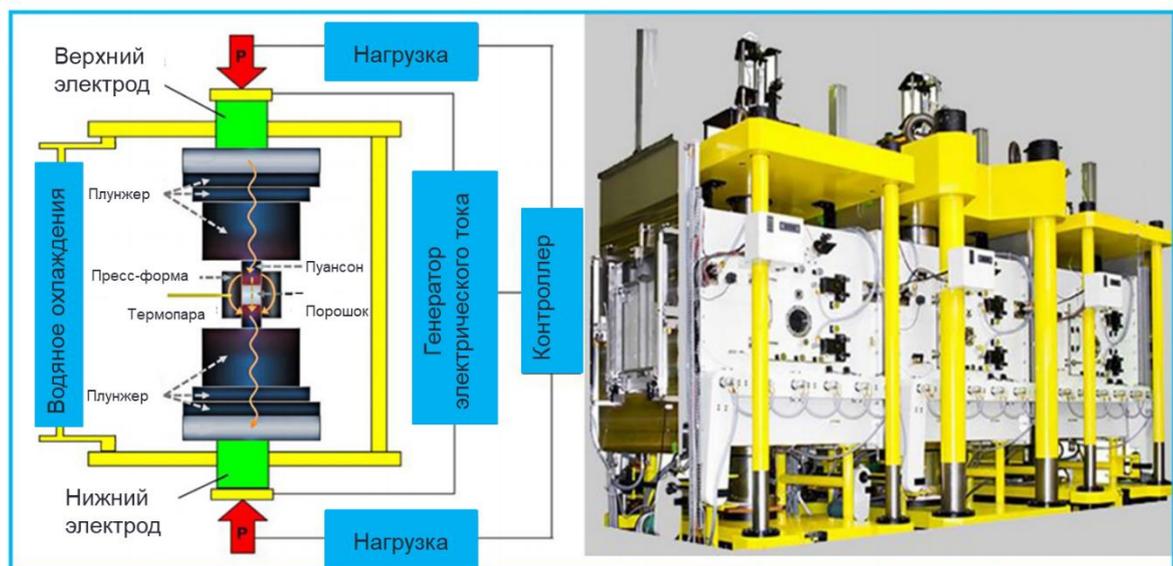


Рисунок 4 – Схематическое представление процесса ИПС [59, с. 5]

Так, в работе [63] авторами проделан большой объем работ по изучению влияния температуры консолидации и времени выдержки на фазовый состав ИМС системы Ti-21Al-25Nb-1V при ИПС. В серии экспериментов показана возможность контролируемого синтеза композитов, состоящего из различных интерметаллидных фаз  $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\beta_0$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha_2$  и O-фаза.

Исследования мелкозернистого сплава Ti-22Al-25Nb, полученного путем МА в течение 40 ч со скоростью вращения 400 об./мин. и последующего ИПС при температуре 950-1300 °С в течение 5, 7 и 10 мин. соответственно, показали: микроструктуру, состоящую из тонких равноосных зерен В2, тонких пластин O-фаз равноосной формы, ультратонких игольчатых O-фаз внутри зерен В2 и сверхтонких равноосных  $\alpha_2$ -фаз вдоль края зерен В2. Наилучшая комбинация механических свойств была продемонстрирована в сплаве, спеченном при 1200 °С / 10 мин. / 35 МПа; предел текучести и деформация разрушения которого составляли 1652 МПа и 32,2 % при комнатной температуре, 1163 МПа и 56,7 % при 650 °С соответственно [47, с. 10]. В работе [31, с. 1411] авторы рассматривали вопросы влияния размеров частиц исходной шихты на фазовый состав и структуру получаемых интерметаллических систем. Было установлено, что при условии размера частиц  $\geq 50$  мкм образование ИМС  $Ti_3Al$  и  $Ti_2AlNb$  происходит уже при температуре спекания 900-1000 °С, тогда как при размере частиц  $\leq 100$  мкм температура образования фаз увеличивается до 1300 °С.

Пожалуй, одной из самых показательных работ по получению ИМС на основе  $Ti_2AlNb$  методом ИПС в широком интервале температур, в настоящее время является работа Б.К. Каракозова и др. [32, 33]. Однако, надо отметить, что авторам понадобились большие температуры (1550 °С) для получения необходимой структуры, что скорее всего обусловлено отсутствием предварительной обработки исходной композиции.

С учетом вышеизложенного, комбинация методов МА с последующим ИПС дает нам, по-видимому, новое перспективное направление консолидации

ИМС системы Ti-Al-Nb. В настоящее время данное направление является малоизученным и требует проведения экспериментально-исследовательских работ не только по влиянию режимов спекания на структуру, фазовое состояние и эксплуатационные свойства ИМС системы Ti-Al-Nb, но и необходимости учета того, что при высокоэнергетических обработках методами МА и ИПС многокомпонентных композиций образуются устойчивые неравновесные структуры, которые требуют внимание и тщательного изучения. К сожалению, до настоящего времени, на наш взгляд, было проведено недостаточно исследований по изготовлению мелкозернистого ИМС на основе  $Ti_2AlNb$  из металлических порошков методом комбинирования МА и ИПС.

#### **1.4 Термоциклическая стабильность структурно-фазового состояния ИМС системы Ti-Al-Nb**

Как известно, существует ряд требований, которым должны удовлетворять гидриды металлов и ИМС для хранения водорода: высокая механическая прочность и устойчивость в многократных циклах сорбции/десорбции; высокие сорбционные характеристики (емкость и скорость сорбции); высокая термостойкость; малая стоимость; способ получения должен быть достаточно прост и технологичен [64]. При практическом использовании многих гидридов металлов и ИМС возникают трудности, связанные с тем, что материалы-поглотители сравнительно быстро теряют свои сорбционные свойства с увеличением числа циклов сорбции/десорбции водорода. При гидрировании монолитные образцы гидридов металлов и ИМС разрушаются с образованием мелкодисперсных порошков, уменьшается тепловой поток в слое материала-поглотителя, снижается скорость процесса сорбции и достигаемая емкость на единицу массы гидрида [64-66]. Таким образом, для технического применения гидридов металлов и ИМС необходимы стабильность их свойств при длительном цикле, а также термостабильность при воздействии повышенных температур. Понятно, что в зависимости от содержания легируемых элементов, технологии получения и температурных режимов возможно на практике получить различные гидридные системы с необходимой структурой и фазовым состоянием. Однако, рабочий ресурс гидридов металлов и ИМС для хранения водорода, можно определить только модельными испытаниями в лабораторных условиях.

На сегодняшний день все больше работ посвящены увеличению ресурса работ водородаккумулирующих материалов. Так, в работе [65] авторами были синтезированы гидриды магния с добавками  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $SeO_2$ . Все образцы поглощают и десорбируют меньше водорода в пятом цикле, чем в первом цикле из-за агломерации частиц при циклировании. Одним из вариантов увеличения циклической стабильности гидридов рассматриваются Миш-металлы (Mm), такие как Ce, La, Nd и Pr, которые способствуют повышению циклической стабильности [66]. Однако, как показывают исследования, повышенная концентрация Mm отрицательно сказывается на водородоемкости гидридов и скорости поглощения водорода. В работе [67] авторы установили изменение в

фазовом составе, сегрегации и дезинтеграции сплава  $\text{La}_2\text{Mg}_{17} + 40 \text{ мас.}\% \text{LaNi}_5$  во время циклирования при температурах до  $350^\circ\text{C}$ . Такие же результаты - уменьшение водородоемкости сплава  $\text{La}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{Mg}_{17}$  при циклировании приводят авторы работы [68].

В работе [69] приведены результаты исследования циклической устойчивости сплавов Mg и  $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$  легированных никелем. Авторами установлено, что сплавы стабильны даже после 800 циклов с небольшими колебаниями в емкости водорода, как показано на рисунке 5.

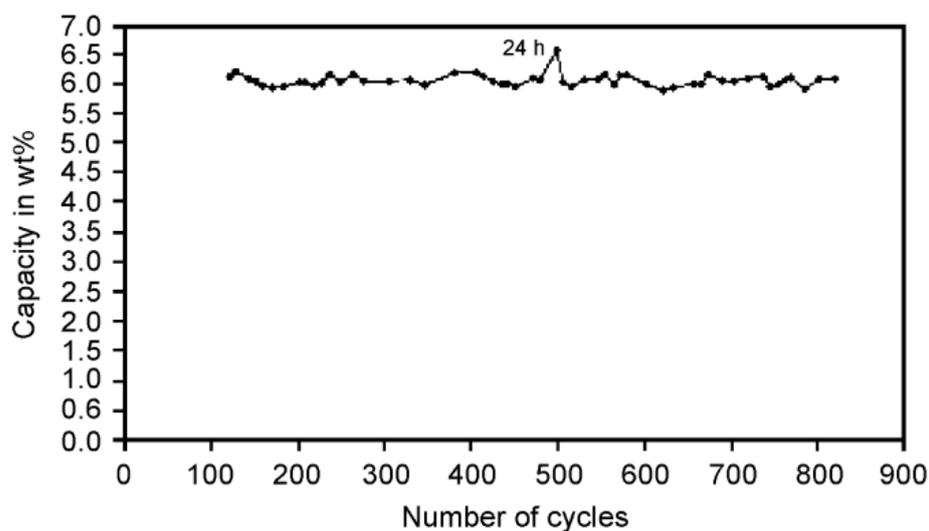


Рисунок 5 – Циклическая устойчивость химического магния, легированного Ni, при 503–643 К и 4,0 бар, время одного полного цикла 3 ч [69, с. 426]

Такую же высокую циклическую стабильность при 1000 циклах показывает  $\text{MgH}_2 + 0,2 \text{ мол.}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ , однако с увеличением количество циклов наблюдается увеличение времени десорбции, но в тоже время водородоемкость повысилась примерно на 8 % по сравнению с 500 циклами. Возможно, данный эффект связан с релаксацией структурных составляющих и роста кристаллитов [70]. Friedlmeier G и др. [71] наблюдали уменьшение кинетики поглощения водорода сплавом  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  и снижение водородоемкости после 4300 циклов на 15 %, что обусловлено образованием негидридной фазы  $\text{MgNi}_2$ , образующейся в процессе циклирования.

ИМС на основе орторомбических фаз ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ , B2) являются сравнительно новым направлением в области водородной энергетики. И рассматривая ИМС системы Ti-Al-Nb как решение вопроса транспортировки и хранения водорода, с учетом вышеизложенных достоинств, мы неизбежно наталкиваемся на вопрос о термоциклической стабильности этих материалов.

В настоящее время ряд исследований посвящены изучению микроструктуры и фазового состава ИМС системы Ti-Al-Nb в условиях практической эксплуатации [72, 73]. ИМС на основе Ti-Al с высоким содержанием Nb, практиками-материаловедами в первую очередь рассматриваются как конструкционные материалы, применяемые в

аэрокосмической и автомобильной отраслях. Эти сплавы используются в условиях высоких температурных воздействий и при различных видах напряжения [74, 75], что в свою очередь влияет на их эксплуатационные свойства.

Деградацию микроструктуры ИМС системы Ti-Al-Nb в жестких условиях эксплуатации можно подразделить на следующие три типа [76]:

- 1) изменение формы, объемной доли и состава присутствующих фаз за счет растворения/осаждения;
- 2) сплошное разрушение структуры за счет уменьшения межфазной площади;
- 3) локальное разрушение структуры за счет миграции границ зерен.

Необходимо отметить, что эти три вида разрушения структуры ИМС системы Ti-Al-Nb рассматриваются касательно конструкционных материалов, то есть вследствие воздействия высоких температур или иных видов напряжения/нагрузок [77]. Характер изменения и/или разрушения микроструктуры и фазового состава ИМС системы Ti-Al-Nb в термоциклических процессах сорбции/десорбции водородом могут, очевидно, отличаться не только из-за влияния водорода, но и из-за возникновения теплового напряжения вовремя термоциклирования. В настоящее время имеются несколько работ, где рассматриваются изменения микроструктуры и водородоемкости ИМС системы Ti-Al-Nb, в термоциклических процессах сорбции/десорбции. Так, в [32, с. 232] приведены результаты влияния водорода на фазовый состав и кристаллическую решетку однофазного ИМС после одного цикла сорбции/десорбции водорода при высоких температурах. Авторами после насыщения материала составом Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb, обнаружен рост интенсивности большей части пиков на дифракционных картинах, которую в первую очередь связывают с внедрением водорода в кристаллическую решетку ИМС.

Стабильность структурных составляющих после одного цикла отмечают и авторы работы [11, с. 751], однако с увеличением количества циклов обнаружено увеличение  $\gamma$ -фазы и уменьшение объемной доли O-фазы, и уже после 3 циклов процесса сорбции/десорбции присутствие O-фазы в ИМС системы Ti-Al-Nb не было обнаружено (рисунок б). Считается, что уменьшение объемной доли O-фазы при циклировании происходит вследствие того, что водород в ИМС на основе  $Ti_3Al$  стабилизирует OЦК-фазу точно так же, как Nb способствует превращению  $O \rightarrow \beta$  [78]. O-фаза преобразуется в  $\beta$ -гидрид в зависимости от времени, поскольку обратимость  $\beta \rightarrow \gamma$ -гидридного превращения более быстрее протекает при циклических процессах сорбции/десорбции с большим временным интервалом. Эти результаты дополнительно подтверждают данные о том, что O-фаза играет ключевую роль для обратимого преобразования  $\beta$  (или  $\beta_0$ )  $\rightarrow \gamma$ -гидрид.

Сорбционные свойства ИМС системы Ti-Al-Nb сильно зависят от химического состава исходной композиции. Так авторы [14, с. 964] приводят результаты, где после 4-х циклов существенных изменений в кинетике

поглощения водорода не происходит, и около 90 % обратимой водородоемкости 1-ого цикла сохраняется и в 4-м цикле.

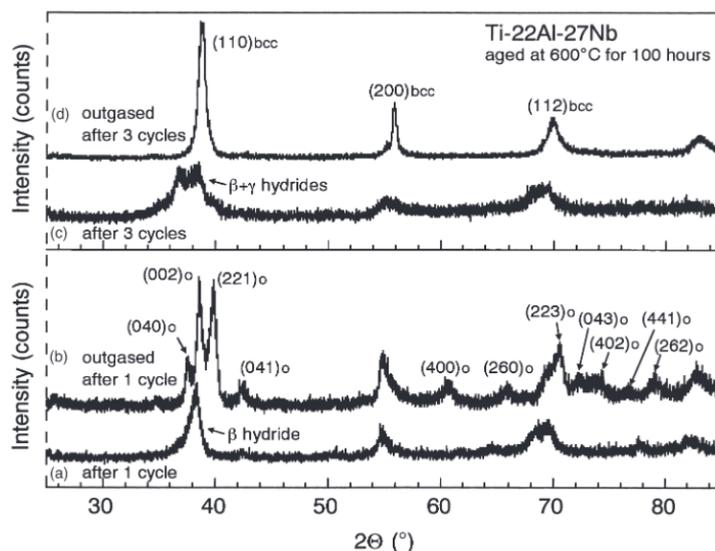


Рисунок 6 – Фазовый анализ образцов сплава Ti-22Al-27Nb, после однократного и трех циклов сорбции и десорбции водорода при 100 °С (β/О двухфазный) [14, с. 965]

Влияние длительных высокотемпературных процессов на микроструктуру ИМС системы Ti-Al-Nb хорошо показано в [79]. Во время длительного термоциклирования (500 и 1000 циклов) пластинчатые микроструктуры имеют тенденцию подвергаться значительной микроструктурной деградации, включая укрупнение границ пластинчатых колоний и осаждение частиц В2. Укрупнение границ колоний путем осаждения крупных зерен предпочтительно происходит на границах с большим углом разориентации.

Однако эти результаты не дают полной картины об изменениях структурно-фазового состояния и кинетики поглощения водорода сорбционно-активными ИМС системы Ti-Al-Nb в процессе термоциклического сорбирования, так как в работе речь идет только о высокотемпературном циклическом воздействии без водорода в атмосфере воздуха. Также, на наш взгляд, в современной литературе нет данных, касающихся большого количества циклических испытаний данных ИМС. Поэтому исследования стабильности микроструктуры и фазового состава во время длительных термоциклических процессов сорбции/десорбции имеют большое значение для безопасной эксплуатации ИМС системы Ti-Al-Nb в будущем. Более того остаются неизученными закономерности изменения микроструктуры и фазового состава ИМС системы Ti-Al-Nb в условиях большого количества термоциклических процессов сорбции/десорбции.

## 1.5 Предпосылки к реализации темы диссертационной работы

Предпосылками к разработке настоящей темы являются ранее полученные результаты исследовательских работ, связанные с получением водородаккумулирующих материалов. В 2016-2020 годы в рамках трехстороннего договора были проведены работы по проекту «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 котором Республика Казахстан в лице филиала «Институт атомной энергии» Республиканского государственного предприятия на праве хозяйственного ведения «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» принимала участие совместно с ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» (Россия) и Государственным научным учреждением «Институт порошковой металлургии» (Беларусь). Одной из основных целей научных исследований являлась разработка технологии и синтез новых перспективных наноматериалов для хранения и транспортировки водорода [80].

В рамках проекта специалисты филиала «ИАЭ» РГП НЯЦ РК во главе с доктором физико-математических наук, профессором Скаковым М.К. проводили работы по получению водородаккумулирующих ИМС системы Ti-Al-Nb. В результате проведенных работ были получены гетерофазные ИМС системы Ti-Al-Nb и представлены результаты по их водородоемкости в процессе наводороживания. Основные результаты проекта прошли необходимую апробацию и были представлены в открытой печати и научно-практических конференциях в Казахстане и за рубежом [81-89]. Результаты и выводы в рамках программы показали перспективность создания водородоаккумулирующих ИМС системы Ti-Al-Nb и были необходимым научным заделом для проведения дальнейших прикладных исследований. Основные результаты водородоемкости полученных материалов и требования к мобильным системам хранения водорода на сегодняшний день приведены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Таблица 1 – Характеристики водородоемкости однофазного (Ti<sub>2</sub>AlNb) ИМС системы Ti-Al-Nb после 1 цикла, полученного в рамках реализации трехстороннего проекта

№	Температура абсорбции, °С	Абсорбция водорода, мас. %	Энергия активации водорода, кДж/моль	Температура десорбции, °С	Десорбция водорода, мас. %
1	450	0,133	14,5	790	0,112
2	500	0,162	17,1	750	0,137
3	550	0,289	30,5	750	0,261

Таблица 2 – Современные требования к мобильным системам хранения водорода [90]

Японская правительственная программа WE-NET	Департамент энергетики США	Международное Энергетическое Агентство
Содержание водорода, мас. %		
>3	>6	>5
Температура активации, °С		
<100	<200	<150
Ресурс		
Более 90%, после 5000 циклов		

Как видно из таблицы 1 ИМС системы Ti-Al-Nb имеют хорошие перспективы для использования в области водородной энергетики, как накопители водорода. Однако, на данный момент ИМС системы Ti-Al-Nb не соответствуют предъявляемым международным требованиям, приведенным в таблице 2, и не могут быть использованы в виде мобильных систем хранения водорода.

В тоже время, детальный анализ полученных результатов, показывает на возможность увеличения количества сорбируемого водорода за счет усовершенствования технологических процессов, применяемых при их получении и модернизации структурно-фазового состава ИМС системы Ti-Al-Nb, т.к. ИМС с двухфазной структурой (B<sub>2</sub>+O) рассматриваются как наиболее предпочтительные материалы для хранения водорода. Этому способствуют образованные наноразмерные фазы, которые имеют большое количество пустот, заполняемых атомами водорода.

Таким образом, в рамках обобщения и обсуждения ранее полученных результатов были рекомендованы следующие перспективы дальнейшей разработки темы:

- разработка эффективных ИМС системы Ti-Al-Nb для безопасного хранения водорода;
- синтез наноструктурированных ИМС системы Ti-Al-Nb, с применением современных технологических процессов;
- исследование влияния многократных высокотемпературных процессов сорбции/десорбции водорода на структурно-фазовые состояния ИМС системы Ti-Al-Nb.

### **1.6 Заключение по литературному обзору, постановка цели и задач исследований**

В рамках научно-технического анализа современной литературы в области темы диссертационной работы мы попытались обобщить и систематизировать результаты, полученные исследователями, в том числе и нами, при изучении ИМС системы Ti-Al-Nb [80-89]. Особое внимание уделялось образованию и влиянию O-фазы на сорбционные свойства ИМС. Поведение O - фазы в

структуре получаемых материалов при процессах сорбции/десорбции может решить проблемы практического применения ИМС системы Ti-Al-Nb как накопителей водорода. В тоже время, уже сейчас понятно, что без тщательного рассмотрения следующих основных вопросов какой-либо прогресс в данном перспективном направлении материаловедения маловероятен:

– влияние легирующих элементов на структурно-фазовое состояние и кинетику поглощения водорода сорбционно-активными ИМС системы Ti-Al-Nb;

– изучение особенностей контролируемой технологии получения мелкозернистого ИМС системы Ti-Al-Nb из металлических порошков методом комбинирования МА и ИПС;

– изменение структурно-фазового состояния ИМС системы Ti-Al-Nb в процессе термоциклического сорбирования водорода

Следует отметить, что, несмотря на множество прикладных исследований, теоретического анализа получаемых результатов все еще остается много вопросов касаясь взаимодействий водорода с ИМС системы Ti-Al-Nb.

Более детальные экспериментально-исследовательские работы по изучению влияния водорода на структурно-фазовое состояние и эксплуатационные свойства ИМС системы Ti-Al-Nb являются актуальными задачами физического материаловедения.

На основании вышеизложенного, **цель настоящей работы** состояла в определении закономерностей формирования структуры и фазового состава ИМС системы Ti-Al-Nb в процессе термоциклического сорбирования водорода.

Для достижения указанной цели были сформулированы и решены следующие **задачи исследования**:

1. Изучить формирование фазового состава и структуры в порошковой композиции системы Ti-Al-Nb при МА;
2. Разработать способ получения водородаккумулирующих материалов из порошковой композиции системы Ti-Al-Nb;
3. Установить влияние ИПС на формирование фазового состава и структуры механоактивированной порошковой композиции системы Ti-Al-Nb;
4. Экспериментально изучить влияние термоциклических процессов сорбции/десорбции водорода на структурно-фазовое состояние ИМС системы Ti-Al-Nb.

## **2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Анализ современной научно-технической литературы (см. Главу 1) указывает на перспективность использования механоактивированных порошковых смесей при их последующей консолидации. Комбинация технологических процессов как МА и ИПС, это современное направление в ПМ, которое прочит новые пути получения материалов с уникальными свойствами.

Применительно к процессам получения ИМС системы Ti-Al-Nb подобных работ в литературе не обнаружено. Применение современных аналитических и испытательных оборудований позволило получить новые данные о эксплуатационных свойствах, структурообразовании и фазовых превращениях ИМС системы Ti-Al-Nb. Качества полученных ИМС были оценены по результатам определения водородоемкости и термоциклической устойчивости получаемых материалов.

### **2.1 Материалы исследования**

Формирование ИМС системы Ti-Al-Nb осуществлялось методом комбинирования МА и ИПС из трехкомпонентной порошковой композиции системы Ti-Al-Nb. В качестве исходного материала для получения водородоемких материалов использовали:

- порошок титана ПТК-1 в соответствии с ТУ 14-22-57-92;
- порошок ниобия НБП-1а в соответствии с ГОСТ 26252-84;
- порошок алюминия ПА-1 в соответствии с ГОСТ 6058-73.

В качестве других порошковых композиций, подготовленных для формирования ИМС непосредственно в ИПС, использовали стружки алюминия с размером частиц 100-200 мкм, а также нанопорошки алюминия. Мелкозернистые порошки алюминия были получены измельчением алюминиевой стружки ПА-1 на планетарной мельнице. Нанопорошки алюминия производства ООО «Новосибирские наноматериалы» были получены методом электрического взрыва проводника.

### **2.2 Определение соотношений компонентов системы Ti-Al-Nb с учетом стехиометрических характеристик исходной шихты**

Для выполнения работ по разработке основ технологии получения интерметаллида с нано-размерной орторомбической структурой в рамках темы диссертационной работы необходимо было определить соотношение компонентов исходной шихты с учетом стехиометрических характеристик.

Соотношение компонентов исходной шихты определялось с учетом уже имеющихся данных касательно алюминидов титана ( $Ti_3Al$  и  $Ti_2AlNb$ ) [91]:

- содержание алюминия не более 23-25 ат. %, так как его повышение более 25 ат.% снижает вязкость;

– содержание ниобия более 15 ат. %, для увеличения пластичности и жаропрочности ИМС [92].

На рисунке 7 приведена последовательность реакций бинарных систем Al-Nb и Al-Ti и тройной системы Al-Nb-Ti [93].

Проанализировав приведенную схему, можно отметить, что образование O-фазы в системе Ti-Al-Nb происходит следующим образом:

- $\beta_0 + \sigma \leftrightarrow O_1$  при температуре 1269°K;
- $\beta_0 + \sigma \leftrightarrow \alpha_2 + O_1$  при температуре 1260°K.

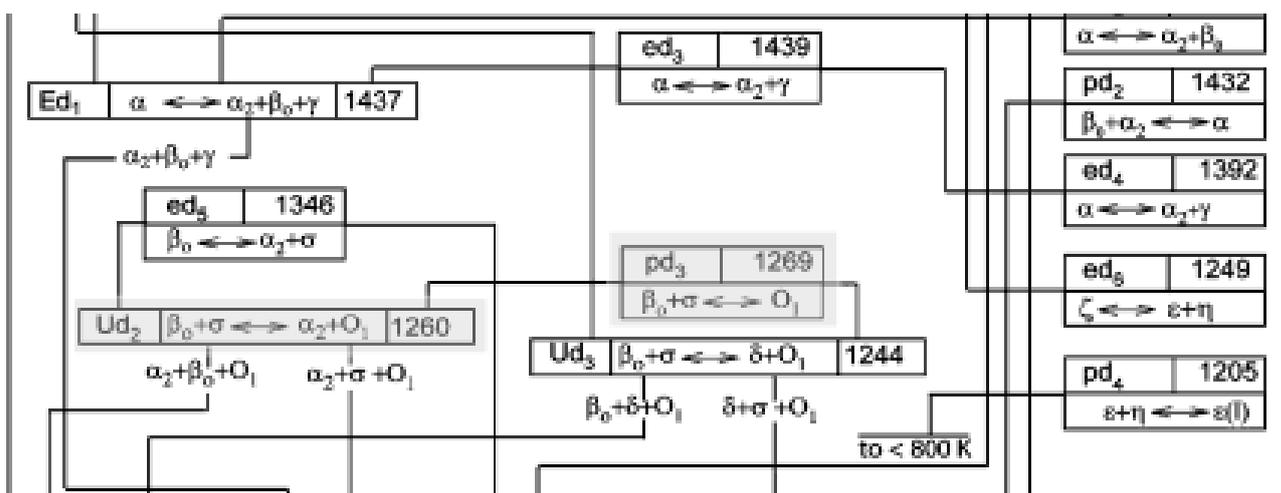


Рисунок 7 – Схема реакций в системе Ti-Al-Nb [93, с. 144]

На рисунке 8 представлены диаграммы состояния системы Ti-Al-Nb при различных температурах. Исходя из диаграммы (рисунок 8а), можно сказать, что при температуре 1173°K O-фаза образуется из  $\beta_0$ - и  $\sigma$ -фаз.

На основе дифференциального термического анализа (ДТА), проведенного для различных составов Al-Nb-Ti, можно отметить, что O-фаза существует при температурах не более 1500°K (рисунок 8б, в, г) и появляется уже при присутствии 10 % (атомной доли) в сплаве ниобия. Более подробное рассмотрение треугольника Гиббса указывает на граничные концентрации существования данной фазы (атомные доли): Ti – min 50 %, max 80 %; Nb – min 15 %, max 40 %; Al- min 15 %, max 30 % [92, с. 12].

Таким образом, зная химическую формулу и массу полученной композиции, можно определить массы исходных составляющих титана, алюминия и ниобия по формуле (1):

$$x(\text{исх}) = \frac{M_1 \cdot m}{M_2}, \quad (1)$$

где  $M_1$  - молярная масса определенного компонента в исходной композиции;

$M_2$  – молярная масса полученной композиции;

$m$  – масса полученной композиции компонентов.

Для получения процентного соотношения исходных компонентов используется следующая формула:

$$X = \frac{X_1}{m} * 100\%, \quad (2)$$

где,  $X_1$  – масса определенного компонента материала;

$m$  – масса полученной композиции компонентов.

Зная химическую формулу вещества, можно сказать, что оно содержит:

- 2 атома титана (молярная масса – 47,88 г/моль);
- 1 атом алюминия (молярная масса – 26,98 г/моль);
- 1 атом ниобия (молярная масса – 92,91 г/моль).

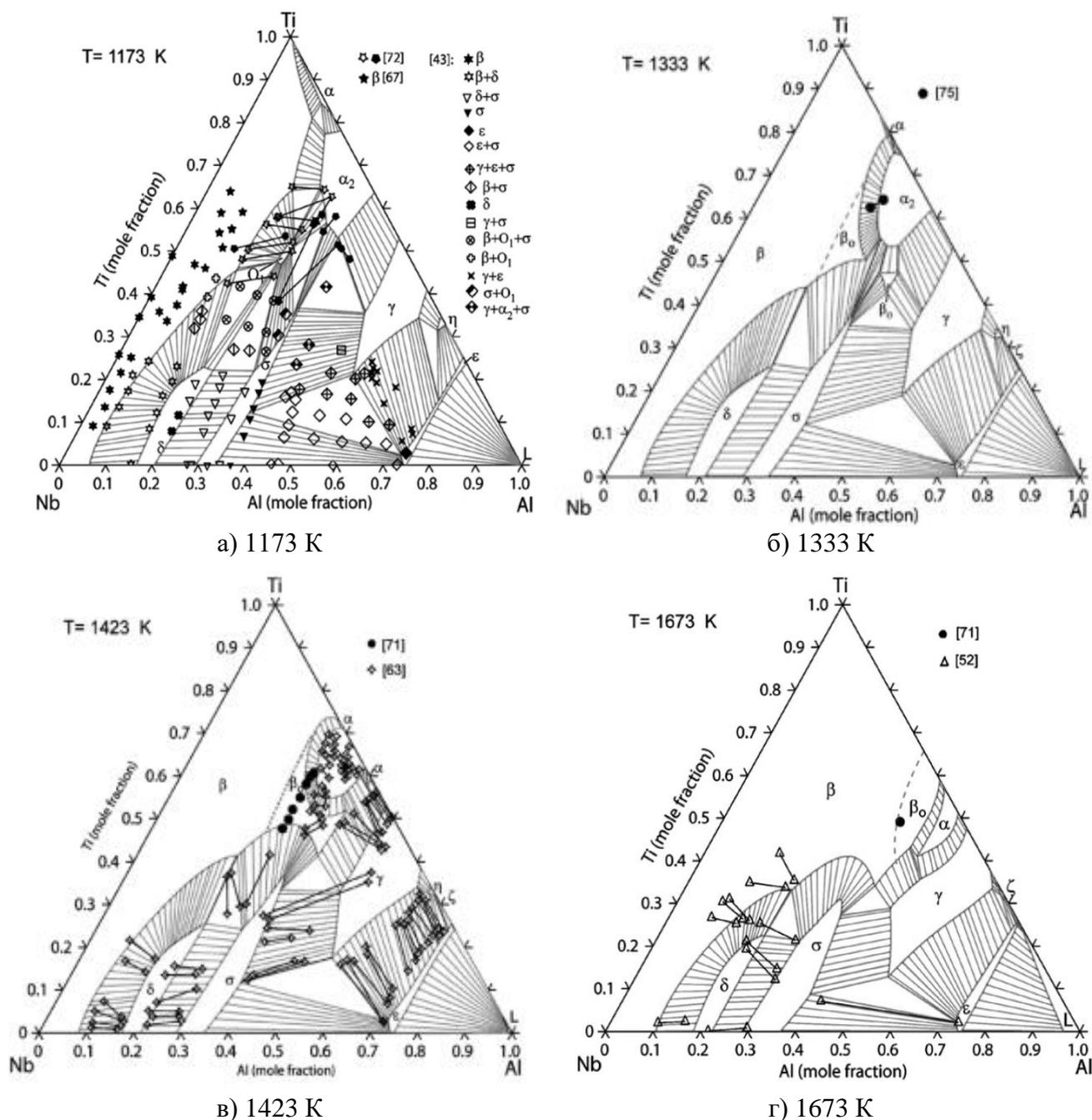


Рисунок 8 – Изотермический разрез диаграммы состояния Ti–Al–Nb при различных температурах [93, с. 147]

Исходя из того, что масса порошка  $Ti_2+Al+Nb$  равна 50 грамм, его молярная масса составляет 215,65 г/моль. По формуле (1) вычислим значения масс исходных компонентов:

- для титана 
$$m(Ti) = \frac{2 * 47,88 * 50}{215,65} = 22,20 \text{ г}$$

- для алюминия 
$$m(Al) = \frac{26,98 * 50}{215,65} = 6,26 \text{ г}$$

- для ниобия 
$$m(Nb) = \frac{92,91 * 50}{215,65} = 21,54 \text{ г}$$

По формуле (2) процентное соотношение компонентов будет равно:

$$X(Ti)_{исх\%} = \frac{22,20}{50} * 100\% = 44,4 \%$$

$$X(Al)_{исх\%} = \frac{6,26}{50} * 100\% = 12,52 \%$$

$$X(Nb)_{исх\%} = \frac{21,54}{50} * 100\% = 43,08 \%$$

Таким образом, по результатам анализа диаграммы состояния и стехиометрического расчета соотношение компонентов системы Ti-Al-Nb было определено, что для синтеза 50 г ИМС с доминирующей O – фазой в структуре при температуре 1173 К необходимо 22,20 г титана, 6,26 г алюминия и 21,54 г ниобия.

## 2.3 Формирование однородных порошковых композиций на основе системы Ti-Al-Nb

### 2.3.1 Механоактивация

Смешивание и МА порошковых композиций проводили с помощью планетарной мельницы Retsch PM 100 CM, при соотношениях массы порошковой композиции к массе мелющих тел 1:23. МА проводили в размольных стаканах со специально изготовленной крышкой, обеспечивающей инертную среду в объеме стакана (аргон,  $4,5 \cdot 10^3$  Торр), для предотвращения окисления порошковых композиции. После МА порошки извлекали из размольных стаканов в специальном боксе, где обеспечивалась инертная среда.

В состав конструкции мельницы входят: контроллер, установленный на корпусе, барабан для размола со специальным держателем, размольный стакан с защитной рубашкой и шарами из оксида циркония. Скорость вращения центрифуги и его направление обеспечиваются с помощью частотного преобразователя. Фиксация размольного стакана обеспечивается с помощью

специального держателя, при этом для исключения вибрации при размоле устанавливается противовес в соответствии с загружаемой массой порошка и мелющих тел.

Для последующего ИПС необходимо получение многокомпонентных порошковых частиц с высокой удельной поверхностью и высокодефектной структурой. При этом нельзя допустить механосинтез исходных порошковых композиций. Основными параметрами управления процессом МА являются длительность и скорость вращения барабана. Сушку исходной порошковой композиции проводили с применением сушильного шкафа СНОЛ 3,5.3,5.3,5/3,5-И1 при температуре 70 °С в течении 4 ч.

Полученную композицию засыпали в барабаны планетарно-шаровой мельницы и проводили МА. Процесс МА порошковых композиций системы Ti-Al-Nb включает в себя следующие этапы:

1. Измерение массы исходной порошковой композиции и мелющих тел;
2. Засыпка порошковой композиции и мелющих тел в размольный стакан;
3. Закрытие размольного стакана с применением специальной крышки для откачки воздуха и создания инертной среды ( $4,5 \cdot 10^3$  Торр, аргон);
4. Установка стакана в пазы центрифуги и крепление с помощью специального держателя;
5. Задача скорости вращения от 50 до 650 об./мин. и длительности процесса МА с помощью контроллера;
6. Демонтаж держателя стакана и извлечение стакана с центрифуги после МА;
7. Помещение стакана в бокс с инертной средой, вскрытие и извлечение порошковой композиции;

### 2.3.2 Высокотемпературная обработка

Отжиг полученных образцов на всех этапах работ по данной тематике производился в камерной печи с выдержкой в инертной среде (аргон).

Камерные электропечи термообработки – это наиболее распространенный вид печей, предназначенные для термообработки металлов (закалка, отпуск, отжиг) и любых других типов термообработки материалов (обжиг керамики, фарфора) не оказывающих разрушающего воздействия на конструкцию камерной печи. Для обеспечения равномерности нагрева в камерных печах нагрев проводится с трех сторон – снизу и с боковых стен.

В качестве нагревателей используется сплав Х23Ю5Т (фехраль) расположенные зигзагами. Нагревательные элементы камерных печей термообработки размещены на специальных керамических держателях и защищены карбид-кремниевыми плитами. Концы нагревателей камерных электропечей выводятся на заднюю стенку и защищаются кожухом. Технические характеристики печи приведены ниже в таблице 3.

Таблица 3 – Технические характеристики печи

Модель	Размеры раб. камеры электропечи, мм Ш × Д × В	Температура, С.	Мощность, кВт	Напряжение, В
ПКС-5 × 10 × 5-1250	500 × 700 × 500	1250	30	380

Для проведения высокотемпературной обработки образцов была изготовлена специальная капсула (рисунок 9) с инертной средой (аргон).



а) Капсула



б) шнуровой асбест



с) керамические тигли

Рисунок 9 – Внешний вид капсулы и тиглей при загрузке образцов

Капсула с инертной средой для печи термообработки изготовлена из термостойкой жаропрочной стали и имеет крышку для загрузки образцов сверху. В круговой уплотняющий профиль фланца по верхнему краю капсулы вложен шнуровой асбест для уплотнения (9б). Капсула снабжена лифтом для установки 3-х керамических алундовых тиглей с крышками объемом 25 см<sup>3</sup> (9с). Алундовые тигли имели маркировку на боковой поверхности, нанесенную с помощью графитового карандаша. Тигли были установлены на подкладку из асбестового картона, который также имел соответствующую дублирующую маркировку с помощью карандаша.

Для предотвращения окисления образцов во время отжига тигли с образцами продувались аргоном под низким давлением, а затем после установки крышек и опускания тиглей в капсулу дополнительно продувалась аргоном и капсула.

После термической обработки капсула остывала вместе с печью до 200 °С и извлекалась из печи с помощью клещей-щипцов. После чего крышка капсулы открывалась и доставались тигли с образцами. После остывания до комнатной температуры образцы извлекались из тиглей и помещались в пластиковую герметичную упаковку с нанесением маркировки.

### 2.3.3 Консолидация порошковой композиции методом ИПС

Для улучшения и оптимизации процессов изготовления водородаккумулирующих ИМС системы Ti-Al-Nb используются различные методы. Среди всех методов на сегодняшний день ИПС является новым перспективным методом, который нашел широкое применение в разных отраслях ПМ. Этот метод основан на одновременном применении высокого давления и высокой температуры. При ИПС консолидация порошков может проводиться при более низких температурах и малой длительности процесса по сравнению с традиционными методами. Это в свою очередь предотвращает рост зерен и способствует формированию однородной структуры, которые улучшают эксплуатационные свойства материалов.

Большие токи (до 10000 А) в сочетании с короткими импульсами (3,3 мс) обеспечивают быстрый нагрев порошковой засыпки до заданных температур. Сам процесс спекания проходит в течении 5-10 мин. при больших давлениях (150 МПа) на порошковую засыпку. Температура, скорость нагрева, длительность спекания и давление на засыпку контролируются с помощью контроллера управления. Точечная оценка температуры осуществляется с помощью термопар и пирометров, а давление на засыпку контролируется при помощи электронного динамометра.

ИПС порошковых композиций системы Ti-Al-Nb проводился в Алтайском Государственном Техническом Университете им. И. И. Ползунова (Россия, Барнаул) на основе договора № 45-05-1/19 от 01.05.2019 гг. по теме «Исследование перспективных материалов на основе системы Ti-Al-Nb для хранения и транспортировки водорода».

ИПС осуществляли на установке ИПС-515S (Syntex Inc., Япония), в вакууме (0,04 Торр). Изменение линейных размеров порошковой композиции в процессе консолидации регистрировалось встроенными измерительными средствами оборудования. Температура в процессе спекания регистрировалась через технологическое отверстие в боковой стенке пресс-формы высокотемпературным пирометром (диапазон температур измерения 575 – 2500°C).

### 2.3.4 Пробоподготовка композиций

С целью изучения структурно-фазового состояния полученных материалов – алюминидов титана – были проведены работы по вырезке заготовок для 2-х типов образцов, отличающихся между собой по размерам и назначению.

Образцы типа I были предназначены для проведения микроструктурного и фазового анализа. Размеры образцов составили 13,5×5,65×2 мм. Всего изготовлено по 6 образцов данного типа для каждой температуры спекания.

Образцы типа II подвергались термической обработке и испытаниям на термоциклическую устойчивость. Изготовлено по 6 образцов размерами 6,5×5,65×2 мм также для каждой температуры спекания.

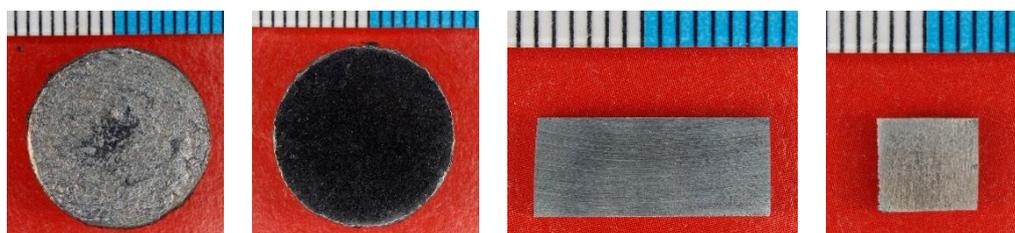
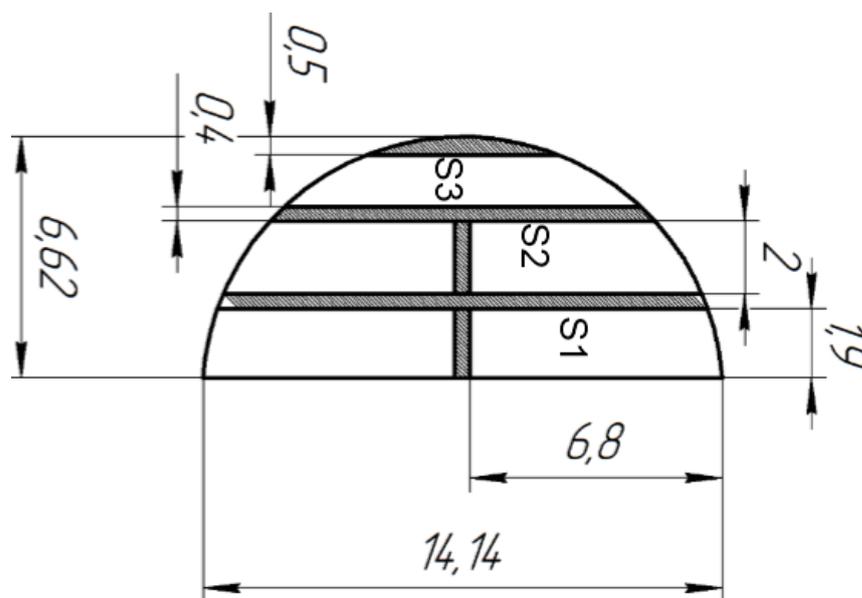
Схема реза и внешний вид образцов после ИПС и вырезки представлены на рисунке 10.

Вырезку образцов проводили с помощью электроэрозионного проволочно-вырезного станка АРТА 123 ПРО.

#### Пробоподготовка для ПЭМ

Предварительно из спеченных образцов были вырезаны заготовки – диски диаметром 3 мм. Далее методом последовательного шлифования диски утонялись до толщины 100 мкм. На последней стадии шлифования использовалась абразивная бумага с зернистостью 1200.

Для подготовки образца использовался димпл-гриндер Gatan. Диск фиксировался на вращающемся столике димпл-гриндера, после чего при одновременном вращении образца и абразивного диска в образце шлифуется углубление – сегмент сферы. Шлифование велось до момента, когда остаточная толщина образца в вершине сегмента не достигала 7-10 мкм. Для шлифования использовалась алмазная суспензия различной степени зернистости. Первоначально применялась паста 4-6 мкм, на заключительном этапе дисперсность алмазной пасты составляла 1-2 мкм. После шлифования алмазными пастами поверхность образца полировалась суспензией оксида алюминия дисперсностью ~ 50 нм.



Ø25×5

13,5×5,65×2

6,5×5,65×2

Рисунок 10 – Схема разделки и внешний вид образцов сплава на основе системы Ti-Al-Nb

Следующим шагом изготовления образца, пригодного для изучения на ПЭМ, являлось ионное утонение. Для этой цели применялась установка PIPS Gatan. Утонение ведется за счет ускоренных ионов аргона. Максимальное ускоряющее напряжение данной установки составляет 6 кВ. Утонение велось до формирования отверстия в заготовке. Толщина краев отверстия, прозрачная для электронов, не превышает 100-120 нм.

### 2.3.5 Термоциклические эксперименты по сорбции/десорбции водородом сплавов системы Ti-Al-Nb

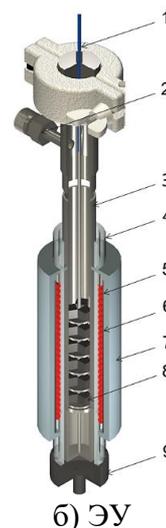
#### Установка «ВИКА»

Термоциклические эксперименты по сорбции/десорбции с образцами ИМС системы Ti-Al-Nb проводились на экспериментальной установке «ВИКА». Установка предназначена проведения процессов гидрирования/дегидрирования различных материалов в интервале температур от 20 °С до 1500 °С.

В экспериментах использовалась ранее изготовленное и экспериментально отработанное устройство, позволяющее размещать внутри своего объема сразу несколько исследуемых образцов. Внешний вид установки «ВИКА» и экспериментального устройства представлен на рисунке 11.



а) Внешний вид



б) ЭУ

(1 – термопара; 2 – штуцер откачки и подачи; 3 – корпус ампулы; 4 – кварцевая труба; 5 – нагреватель; 6 – корпус нагревателя; 7 – теплоизоляция; 8 – исследуемые образцы; 9 – подача азота для охлаждения)

Рисунок 11 – Экспериментальная установка ВИКА

Эксперименты по термоциклической сорбции/десорбции водорода с образцами сплава на основе системы Ti-25Al-25Nb (at.%) проводились с шестью образцами. Исходные геометрические размеры и масса образцов представлены в таблице 4.

Условия проведения экспериментов:

- эксперименты по сорбции/десорбции – циклические;
- среда насыщения образцов – водород;

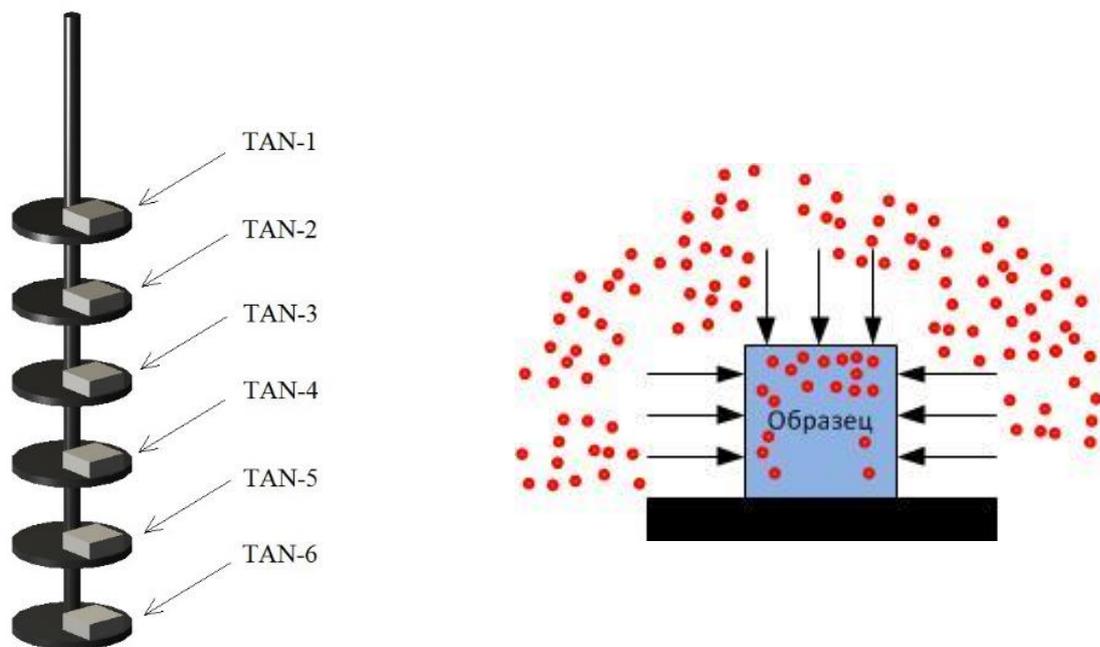
- перепад давление водорода при насыщении – от 760 Торр до 300 Торр
- температура при насыщении – 500 °С – 510 °С;
- температура при дегазации образцов 600 °С – 610 °С
- количество циклов – 10;
- количество образцов с контрольными значениями – 1

Таблица 4 – Исходные параметры исследуемых образцов

Образец	Масса, мг	Размеры мм×мм×мм
№1	0,1911	7,6×5,5×2
№2	0,2152	7,9×5,5×2
№3	0,1361	5,4×5,2×2
№4	0,1240	5,3×5,1×2
№5	0,1267	5,4×5,0×2
№6	0,1184	5,1×5,2×2
Контрольный образец	0,1452	5,4×5,1×2
<i>Примечание: Контрольный образец (исходный) не подвергался термоциклам.</i>		

Методика экспериментов заключалась в следующем:

1. перед загрузкой образцов в ЭУ были проведены контрольные измерения геометрических параметров и массы исследуемых образцов;
2. исследуемые образцы, в количестве 6 шт., загружались в объем ЭУ согласно схеме, приведенной на рисунке 12;
3. Перед загрузкой образцов была проведена дегазация объема ЭУ в течение 30 мин. при температуре 700 °С при непрерывной откачке;
4. объем ЭУ с исследуемыми образцами откачивался до давления  $10^{-3}$  Торр, после чего проводился нагрев с последующей дегазацией (процесс предварительного отжига образцов);
5. после процесса дегазации температура в ЭУ снижалась до 50 °С и в объем ЭУ напускался водород;
6. в последующем температура в объеме ЭУ увеличивалась до температуры 500 °С и на данной температурной полке выдерживалась, до момента прекращения изменения давления (в сторону уменьшения).
7. после первого цикла насыщения (процесс сорбции) исследуемых образцов водородом, ЭУ охлаждалось до комнатной температуры;
8. водород откачивался из объема ЭУ и два образца (№1 и №2) выгружались из устройства;
9. объем ЭУ, с оставшимися четырьмя образцами, откачивался до давления  $10^{-3}$  Торр, после чего откачка прекращалась и проводился нагрев исследуемых образцов до температуры 610 °С – 620 °С (процесс десорбции образцов);



а) Схема размещения

б) Схема насыщения

Рисунок 12 – Схема размещения и насыщения образцов на подложке в объеме ЭУ

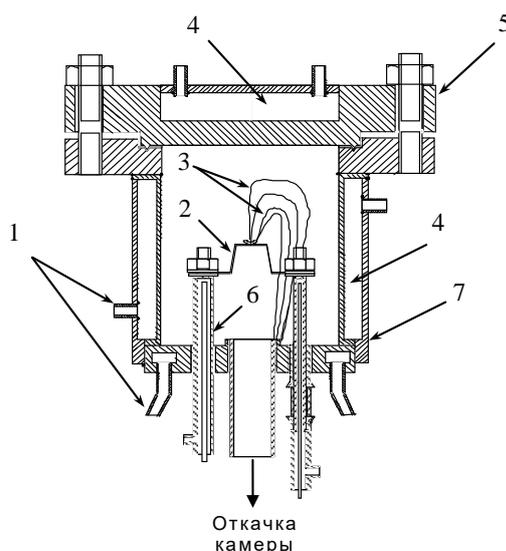
10. после образцы охлаждались до температуры 500 °С;
11. при температуре образцов 500 °С в объем ЭУ напускался водород до давления 750 Торр (начало следующего цикла сорбции); По мере уменьшения давления в объеме ЭУ, напускалось фиксированное количество водорода до достижения давления ~750 Торр;
12. после того, как образец был насыщен водородом (до квазиравновесного состояния) ЭУ с образцами охлаждалось до комнатной температуры, водород с полости ЭУ откачивался и начинался следующий цикл сорбции/десорбции (в соответствии с пунктами 9 – 12);
13. после пяти циклов сорбции/десорбции образцов, ЭУ охлаждалось до комнатной температуры, водород откачивался и два следующих образца (№3 и №4) выгружались из ЭУ. С оставшимися двумя образцами проводился следующий цикл сорбции/десорбции (в соответствии с пунктами 9 – 12).

#### Методика проведения экспериментов по десорбции

Экспериментам по десорбции подвергались ранее выгруженные образцы (№2 – после 1 цикла, №4 – после 5 циклов и №6 – после 10 циклов). Остальные образцы (№1, №3, №5) предназначались для исследования структурно-фазового состояния ИМС системы Ti-Al-Nb после проведения эксперимента по насыщению водородом.

Порядок проведения экспериментов по десорбции заключался в следующем:

1) исследуемый образец загружался в танталовый тигель ТДС-камеры установки «ВИКА» (рисунок 13);



1, 4 – охлаждения; 2 – нагреватель; 3 – термопары; 5 – крышка камеры; 6 – питание; 7 – корпус вакуумной камеры

Рисунок 13 – ТДС-камера установки «ВИКА»

2) после загрузки образца в тигель проводилась откачка камеры (сначала форвакуумным спиральным насосом, затем высоковакуумным турбомолекулярным насосом);

3) далее проводился процесс дегазации объема камеры при температуре 150 °С с непрерывной откачкой (давление остаточных газов в измерительном тракте на конец отжига составляло  $5 \cdot 10^{-5}$  Торр);

4) после охлаждения камеры с образцами до комнатной температуры проводился ТДС-эксперимент.

5) образец линейно нагревался до температуры 600 °С, со скоростью 10 °С/мин. Одновременно проводилась масс-спектрометрическая регистрация изменения парциальных давлений остаточных газов в объеме ТДС-камеры с исследуемым образцом;

6) после ТДС-эксперимента, образец выгружался из камеры и загружался следующий исследуемый образец.

## 2.4 Методы исследования структуры и фазового состава порошковых композиций системы Ti-Al-Nb

### 2.4.1 Морфологический и металлографический анализы

Металлографический анализ исследуемых материалов проводился на базе филиала «ИАЭ» РГП НЯЦ РК с применением оптического микроскопа ICX41M и Метам LV-41. Оптическая микроскопия – широко используемый метод исследования микроструктуры материалов. В оптическом микроскопе используется видимый свет и серия линз для получения увеличенного

изображения образца. В данной работе оптический микроскоп использовался для исследования эволюции микроструктуры порошковой композиции и ИМС системы Ti-Al-Nb после высокоэнергетических обработок и после многократных процессов сорбции/десорбции.

Работы по определению распределения частиц и образованных фаз по размерам после процесса МА и ИПС были проведены с использованием программного комплекса «AltamiStudio». Данная программа предназначена для проведения измерений и обработки изображений поверхности образцов. Изображения поверхности исследуемых образцов получали с применением фотоаппарата Canon EOS 1200D.

#### 2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия

Морфология и распределение частиц по размерам механически активированных порошков, а также микроструктура и элементный состав полученных ИМС были исследованы в режиме топографического и композиционного контраста на базе филиала «ИАЭ» РГП НЯЦ РК с помощью сканирующего электронного микроскопа TescanVega3 с приставкой энергодисперсионного спектрального анализа X-AsT.

Сканирующая электронная микроскопия – один из универсальных методов анализа морфологических характеристик и химического состава твердых материалов. Сфокусированный электронный луч используется для сканирования поверхности материала и воссоздания изображения. Когда луч проходит через поверхность образца, генерируются различные сигналы, которые затем используются для получения информации о морфологии и составе образца.

Сигнал вторичных электронов является наиболее широко используемым сигналом в сканирующей электронной микроскопии для создания изображений. Когда первичный луч падает на поверхность образца, происходит ионизация атомов образца. Электроны, испускаемые в результате этой ионизации, называются вторичными электронами. Они имеют энергию менее 50 эВ и выходят из областей в пределах нескольких нм от образца. Разрешение поверхности от сигналов вторичных электронов может достигать до 10 нм и предоставлять информацию о топографии поверхности материала.

Отраженные электроны подвергаются однократному или многократному рассеянию и уходят от поверхности с энергией более 50 эВ. Его разрешающая способность составляет около 1 мкм. Сигнал обратно отраженных электронов предоставляет информацию о составе и структуре образца.

#### 2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование сплавов системы Ti-Al-Nb, подвергнутых термоциклическим процессам абсорбции/десорбции водородом, методами просвечивающей электронной микроскопии проводились в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (Россия, Томск) на основании договора №123 от 01.11.2021 по теме «Исследование влияния

различных температурно-временных параметров термической обработки на формирование комплекса свойств сплавов на основе орторомбического алюминиды титана».

Тонкую структуру получаемых материалов после термической обработки и после 1-го цикла сорбирования исследовали с применением просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100F (Jeol) с максимальным ускоряющим напряжением 200 кВ. Разрешение прибора составляет 0,14 нм. Расшифровка электронограмм осуществлялась по стандартной методике.

В ПЭМ для создания изображения используется пучок электронов высокого напряжения. Электронная пушка в верхней части ПЭМ испускает электроны, которые проходят через вакуумную трубку микроскопа. Вместо стеклянной линзы, фокусирующей свет (как в случае оптических микроскопов), в ПЭМ используется электромагнитная линза, которая фокусирует электроны в очень тонкий луч. Затем этот луч проходит через очень тонкий образец, и электроны либо рассеиваются, либо попадают на флуоресцентный экран в нижней части микроскопа. На экране появляется изображение образца с его отдельными частями, показанными разными оттенками в зависимости от его плотности. Это изображение можно изучить непосредственно в ПЭМ.

Еще одна замечательная особенность электронного микроскопа заключается в том, что можно получить картину дифракции электронов.

Это важная информация, которая раскрывает природу материалов (образца), особенно его атомное расположение. Аналогичную информацию можно получить с помощью рентгеновского излучения, но у него отсутствует корреляция с изображением облучаемой области. Электронные микроскопы позволяют наблюдать изображения при большом увеличении и проводить дифракционный анализ в нанометровом масштабе для той же области облучения. Метод дифракции электронов может выявить расположение молекул и атомов в кристаллическом образце. Этот метод играет важную роль в области материаловедения.

#### 2.4.4 Рентгенодифракционный анализ

Анализ кристаллических характеристик и фаз образцов сплавов проводили на базе филиала «ИАЭ» РГП НЯЦ РК с использованием рентгеновского дифрактометра Empyrean производства компании Panalytical. Отличительной особенностью данного прибора является детектор, изготовленный по технологии Pixcell, обладающий высокой скоростью счета, широким динамическим диапазоном и линейностью.

#### Методика проведения съемки дифрактограмм

Режим работы детектора PIXcellD – сканирующий линейный детектор (scanning line detector). Излучение: Cu K $\alpha$ ; напряжение и ток: 45 кВ, 40 мА. Использовалась фиксированная щель расхождения размером 1° (расстояние от щели расхождения до фокуса трубки 87 мм), антирассеивающая щель 2°, маска

падающего пучка с маркировкой 10, обеспечивающая ширину падающего пучка 9,9 мм. Температура воздуха при проведении съемки 23°C.

Режим съемок: размер шага сканирования – 0,026 °2θ, время экспозиции 240,8 с, исследуемая область углов 2θ составляла от 10° до 135°.

Методика обработки и анализа дифрактограмм

Обработка дифрактограмм проводилась посредством программы для обработки и поиска «HighScore».

Описание профиля пиков дифрактограмм производилось с помощью симметричной функции псевдо-Фойгта. В программном обеспечении достигается подгон расчетного профиля к экспериментальному до максимального соответствия. Подбор расчетного профиля приводит к формированию числовых значений параметров пиков, необходимых для определения фазового состава. Основными параметрами для фазового качественного анализа являются угловые положения и относительные интенсивности пиков.

Для идентификации фазового состава использовалась база данных COD и база данных PDF-2 ICDD Release 2004. Особенностью базы данных COD является ограничение в карточках эталонов данных угловым диапазоном до 90 °2θ.

Оценка количественного содержания фаз проводилась на основе визуальной оценки интенсивности пиков соответствующих фаз на дифрактограммах.

#### 2.4.4 Определение концентрации водорода

Определение концентрации водорода в исследуемом сплаве в процессах сорбции/десорбции проводились следующими способами:

- Объемный метод [88];
- Гравиметрический метод [79, с. 112].

Гравиметрический метод

Метод количественного химического анализа, при котором количество поглощенного и/или высвободившегося водорода определяется по изменению массы исследуемых образцов [79, с. 112]. Это один из наиболее часто используемых методов измерения концентрации водорода в металлах. Для высокой точности получаемых результатов на каждом этапе работ проводится постоянный контроль массы образцов с помощью аналитических весов Mettler Toledo MS205DU.

Объемный метод

Объемный метод представляет собой косвенное измерение содержания водорода, где идет постоянная регистрация давления (расширения газа) в ячейке для образцов во время изотермического процесса. Содержание водорода в сплавах может быть сформулировано в соответствии с контролируруемыми в реальном времени давлением и температурой, откалиброванными объемами узлов оборудования, а также реальным уравнением состояния водорода [88, с.

68]. Он основан на изменении давления в ячейке для образцов до и после поглощения образцом водорода.

### **3 ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb**

В настоящей главе приводятся результаты работ по изучению структурообразования и фазового состава механоактивированных порошковых композиций системы Ti-Al-Nb.

Разработана методика и экспериментально определены оптимальные параметры высокоэнергетической обработки порошковых композиций. Изучено влияние размера частиц на структуру и фазовый состав механоактивированных порошковых композиций. Получены результаты зависимости фазообразования и его количества от параметров термической обработки.

Результаты исследования, приведенные в данном разделе, опубликованы в работах [94-100].

#### **3.1 Оптимизация параметров механоактивации трехкомпонентной порошковой композиции**

Предварительная МА, порошковых композиции обеспечивает увеличение химической активности металлических частиц [101, 102]. Применение МА на стадии предварительной подготовки порошковых композиции приводит к увеличению удельной поверхности и реакционной способности металлических частиц, что в свою очередь в последующем приводит к снижению температуры спекания [103, 104].

С целью выбора оптимальных режимов предварительной МА и получения механоактивированной порошковой композиции с модифицированной структурой, были проведены экспериментальные исследования по определению влияния режимов МА на структурное состояние металлических частиц порошковой композиции системы Ti-Al-Nb [100, 101].

На первом этапе предварительной МА из-за большого количества порошковой композиции, а также из-за высокой интенсивности вращения барабана (1200 об./мин.) планетарной мельницы, наблюдалось налипание большого количества Ti и Al на мелющие тела и стенки размольного стакана. Это приводило к уменьшению соотношения исходных составляющих в порошковой композиции (Ti, Al) и преобладанию ниобия. Для решение данной проблемы рассматривались несколько вариантов:

- добавление жидких химических растворов, таких как стеариновая кислота, гексан, метиловый и этиловый спирт, бензин, бензол;
- снижение интенсивности вращения барабана планетарной мельницы до 650 об./мин.;
- снижение количества обрабатываемого материала в размольном стакане до 50 г.

Однако согласно работам авторов [105-107] добавление поверхностно-активного вещества в порошковую композицию оказывает влияние на конечный размер, форму металлических частиц, а также увеличивает

вероятность загрязнения порошка материалом мелющих тел и размольного стакана. В связи с этим было решено снизить интенсивность вращения барабана планетарной мельницы от 1200 об./мин. до 650 об./мин. и уменьшить количество обрабатываемого порошка. Параметры экспериментов, проведенных для подбора оптимальных режимов МА порошковой композиции системы Ti-Al-Nb приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Параметры МА исходной композиции

Наименование материала	Длительность, мин.	Скорости вращения, об./мин.	Среда испытаний
Композиция Ti-Al-Nb	5	650	Аргон
	10		
	15		
	20		

На рисунке 14 приведены дифрактограммы исходной порошковой композиции состава Ti-Al-Nb и механоактивированных композиций идентичного состава, после процесса МА в течение 5, 10, 15 и 20 мин.

Как видно из дифрактограмм фазовый состав порошковой композиции после МА в течении 5 и 10 мин. и при вращении барабана планетарной мельницы с интенсивностью 650 об./мин., значительных изменений по сравнению с исходным состоянием не имеют. Фазовый состав характеризуется наличием:

- $\alpha$ -Ti с ГЦК решеткой;
- $\beta$ -Nb с ОЦК решеткой;
- металлического алюминия с ГЦК решеткой.

В тоже время характерным для дифрактограмм как исходной, так и прошедших измельчение в планетарной мельнице композиций во временном диапазоне от 5 до 10 мин., оказалось присутствие набора пиков высокой интенсивности, хорошо идентифицируемого в первом приближении как соответствующий твердому раствору водорода в ниобии (Nb,H) с ОЦК кристаллической решеткой. Отличительными характеристиками пиков этого набора являлись более чем в 3 раза большая полуширина и существенное отличие значения параметра решетки, составляющего 0,345 нм, от значения параметра решетки  $\beta$ -Nb, составляющего 0,330 нм.

В фазовом составе композиции после МА в течении 15 мин. в планетарной мельнице присутствие линий фазы (Nb,H) не обнаруживается. Состояние же фаз в этой композиции характеризуется не значительным увеличением ширины линий  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Nb с оценочно не измененными величинами параметров решеток. При этом интегральная интенсивность линий  $\beta$ -Nb в нем оказалась сравнима с суммарной интегральной интенсивностью линий  $\beta$ -Nb и (Nb,H) в исходной композиции. Данные обстоятельства указывают на трансформацию фазы в процессе измельчения в планетарной мельнице.

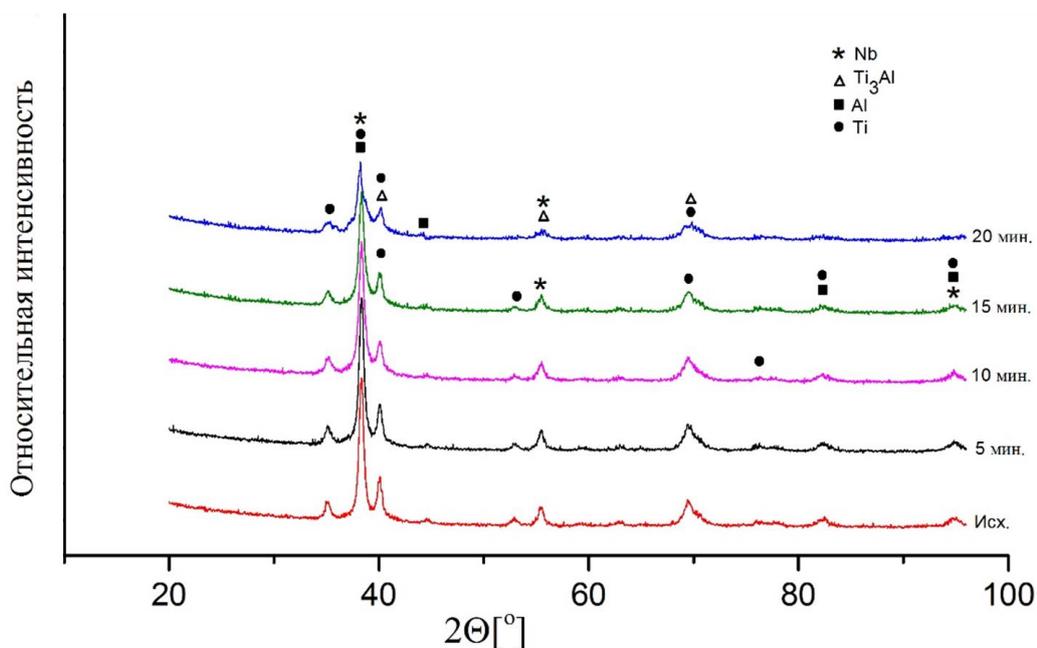


Рисунок 14 – Дифрактограммы порошковых композиций системы Ti-Al-Nb (исходной и механоактивированных при 650 об./мин.)

МА в течении 20 мин. привело к увеличению диффузного фона, снижению интенсивности, и увеличению ширины обнаруженных пиков компонентов порошковой композиции (рисунок 14). По данным результатам можно утверждать о наличии неравновесных дефектов в механоактивированной порошковой композиции. Значительным трансформациям после измельчения в планетарной мельнице подвергся также металлический алюминий, надежно идентифицировать линии которого по признаку троекратного превышения интенсивности пика над флуктуациями фона на дифрактограммах не удалось. При этом на дифрактограммах вместе с линиями Ti и Al появляются пики интерметаллида  $Ti_3Al$ . Таким образом, по результатам рентгеноструктурного анализа, значительные изменения структурных параметров исходных компонентов в процессе МА при интенсивности вращения барабана планетарной мельницы 650 об./мин. наблюдается только по истечению 20 мин. механоактивирования порошковой композиции системы Ti-Al-Nb. Связано это в первую очередь с изменением кристаллической решетки компонентов порошковой композиции. Изменению подвергаются как отдельные металлические частицы, так и растворы на их основе, за счет образования дефектов структуры (дислокаций, вакансий). Такая дефектная структура имеет большой запас энергии и повышенную удельную поверхность частиц, и обеспечивает высокую реактивность системы при последующей консолидации [91, с. 303].

### 3.2 Влияние условий механоактивации на гранулометрический и фазовый состав порошковой композиции

В ПМ при получении различных сплавов и ИМС в реальных условиях работы проводятся с порошковой композицией, состоящей из частиц различного размера, так как на сегодняшний день все имеющиеся методы получения порошков не могут обеспечить равномерность размеров частиц металлических порошков. Вместе с тем, для получения прессовки с определёнными свойствами требуется, чтобы исходные порошки обладали определенной зернистостью. Смешивание элементарных порошков различных фракций в определенных пропорциях позволяет добиться равномерности свойств конечных материалов. [108].

Для исследования влияния размеров частиц на структурно-фазовое состояние получаемых ИМС системы Ti-Al-Nb были подготовлены порошковые композиции, с различной зернистостью алюминиевой составляющей. Увеличение размера частиц всех составляющих порошковой композиции могло привести к присутствию в структуре получаемых материалов большого количества, не растворившегося Ti и Nb. Эксперименты по ИПС проводились в Новосибирском государственном техническом университете (Россия) на основании договора №189 от 01.05.2019 года.

Для получения тестовых засыпок композиционных порошковых композиций использовались порошки титана (45 – 60 мкм), ниобия (40 – 63 мкм), а также алюминия с размером частиц в достаточно широком интервале значений (алюминиевый нанопорошок (менее 500 нм); алюминиевый порошок (50 – 60 мкм); алюминиевая стружка (100 – 200 мкм)), в соотношении Ti-25Al-25Nb at.%. Подробные параметры процесса МА приведены в таблице 6.

Таблица 6 – параметры процесса МА

Наименование материала	Длительность, мин.	Скорость вращения, об./мин.	Время интервала, мин.	Среда испытаний
Смешивание				
Исх. композиция	35	250	-	Аргон
Механоактивация				
МА-1С, стружка	20	650	-	Аргон
МА-1П, порошок				
МА-1Па, нанопорошок				
МА-2С, стружка	180	350	10 через каждые 30	

Анализ полученных рентгенограмм порошковой композиции после МА выявил ряд сложностей в определении фазового состава, связанных с наложением большинства сильных линий определяемых фаз. Однако, вместе с этим, при длительности МА 20 мин. для всех порошковых композиций с различными размерами частиц алюминия наблюдались основные пики отдельных элементов: Ti, Al, Nb. Данное обстоятельство указывает на

присутствие в композиции частиц, которые не провзаимодействовали между собой в процессе МА.

По результатам анализа дифрактограмм общими фазами для состава образцов всех порошковых композиций являются  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Nb и Al с кубической решеткой. Вид наложения дифрактограмм порошковой композиции системы Ti-Al-Nb представлен на рисунке 15.

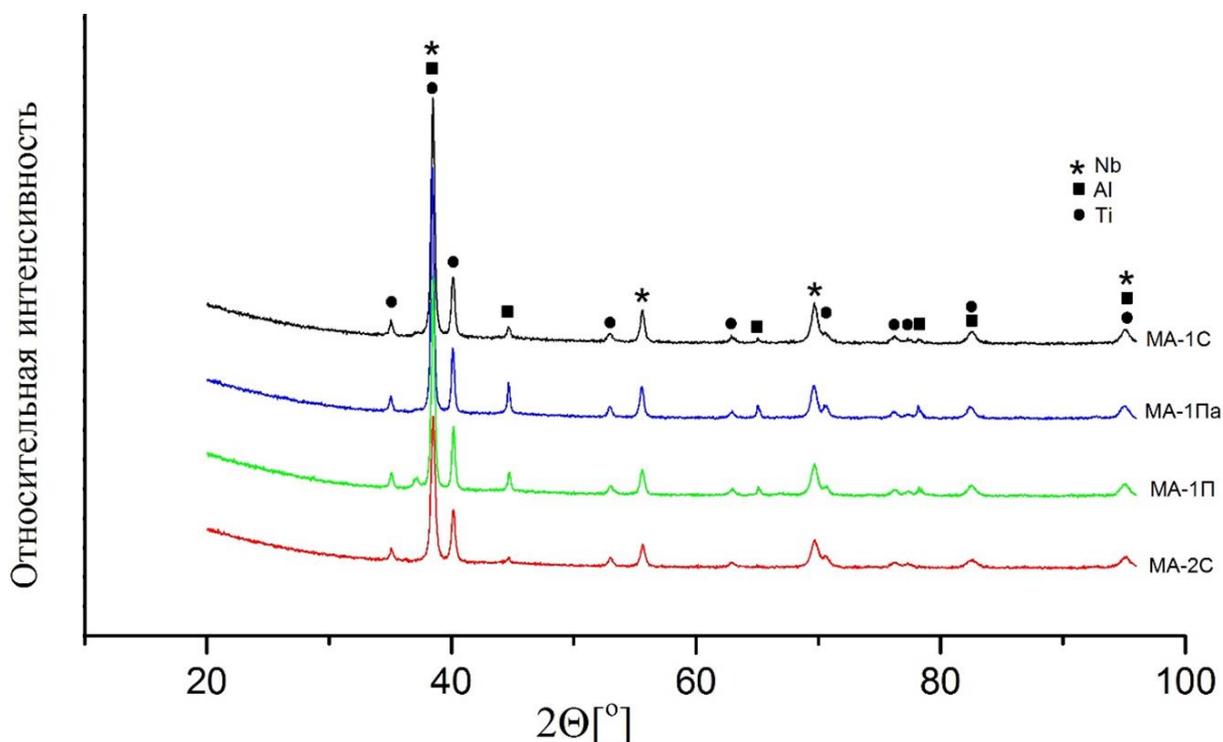


Рисунок 15 – Дифрактограммы порошковой композиции Ti-Al-Nb после процесса МА в зависимости от размера частиц

При детальном изучении дифрактограмм была установлена зависимость линии интенсивности и ширины пиков от длительности процесса МА и размеров частиц алюминиевой составляющей. Максимальная интенсивность пиков алюминиевой фазы после МА наблюдается на дифрактограммах композиции МА-1Па, тогда как для порошковой композиции МА-1П наблюдается обратный эффект: дифракционные пики Ti, Al и Nb уменьшались по интенсивности и расширялись по ширине. Подобная картина характерна и для порошковой композиции МА-2С, после 180 мин. МА. Согласно результатам работ [109] это связано с процессом синтеза метастабильных пересыщенных твердых растворов, который происходит путем смешивания элементарных порошков при МА порошковой композиции системы Ti-Al-Nb. Поэтому после МА, как в случае композиции МА-1П с длительностью 20 мин. так и в случае МА-2С в течение 180 мин., большая часть Al растворилась в решетках Ti и Nb путем взаимопроникновения с образованием твердых растворов (Ti, Al) и (Nb, Al). Кроме того, как показано в работе [97], в процессе пробоподготовки путем МА также образовывается орторомбическая фаза

Ti<sub>2</sub>AlNb. С увеличением длительности МА содержание данной фазы также увеличивается [109, с. 45].

Фазовый состав образца после МА в течении 180 мин. характеризуется уверенной идентификацией следующих трех фаз (рисунок 15, образец МА-2С):

- металлический ниобий β-Nb с частично разрешенным Kα<sub>1,2</sub> дуплетом;
- интерметаллидная фаза Ti<sub>3</sub>Al с гексагональной решеткой и TiAl с тетрагональной решеткой.

Дифракционные линии решетки фазы TiAl пересекаются с линиями гранцентрированной кубической решетки (ГЦК) алюминия. Это создает сложности при определении линий твердых растворов с участием алюминия. Присутствие самой фазы TiAl идентифицировано по наличию непересекающихся реперных линий. Аналогичная ситуация наблюдалась и для линий фазы Ti<sub>3</sub>Al и твердого раствора на основе α-Ti. Где для раствора на основе α-Ti были зафиксированы уменьшение параметров решетки. Утверждение о присутствии в образцах именно Ti<sub>3</sub>Al фазы базируется на идентификации в рентгенограммах образцов всех дополнительных пиков, присущих именно этой фазе. Значения постоянных решеток выявленных фаз после МА приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Значения постоянных кристаллических решеток после МА

Фаза	Параметры решетки, нм	Пространственная группа	Номер карты
β-Nb	a=0,330	Im-3m (229)	01-089-5157
α-Ti твердый раствор	a=0,290, c=0,467	P 63/mmc	96-153-2766
TiAl	a= 0,400, c= 0,408	P4/mmm (123, AuCu type)	03-065-5414
Ti <sub>3</sub> Al	a=0,580, c= 0,467	P63/mmc (194, Ni <sub>3</sub> Sn type)	03-065-7534
α-Ti	a=0,295	P63/mmc (194)	00-044-1294

Вместе с тем, на дифрактограмме порошковой композиции после МА в течении 180 мин. обнаруживаются пики α-Ti, которые идентичны состоянию этой фазы в исходной шихте. Однако их интенсивность по сравнению с пиками фазы Ti<sub>3</sub>Al в 10 раз ниже, это указывает на значительную степень взаимодействия Ti-Al в порошковой композиции.

Сканирующая электронная микроскопия механически активированных порошковых композиций в режиме топографического и композиционного контраста показала, что в результате многократных эффектов «холодной сварки» Al, Ti, Nb и разрушения формируются слоистые композиционные частицы. Однако в случае порошковой композиции МА-1Па с использованием алюминиевого нанопорошка после обработки в течении 20 мин. (рисунок 16а) происходит «налипание» алюминия на титановые и ниобиевые частицы, без образования твердого раствора, чем и объясняется максимальная

интенсивность пиков алюминиевой фазы после МА на полученных дифрактограммах.

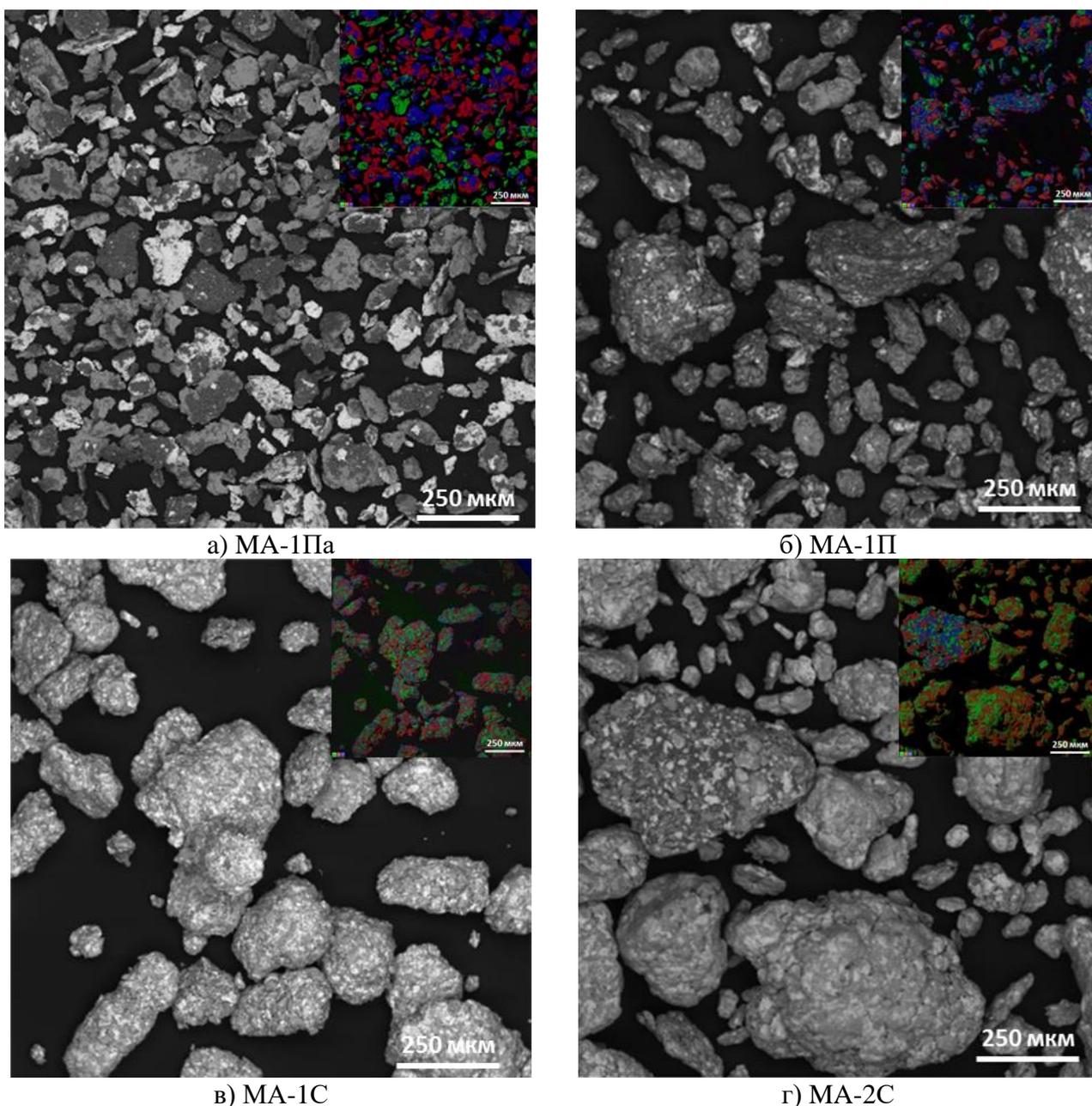


Рисунок 16 – Наложение карт и СЭМ - изображение в режиме композиционного контраста с порошковых композиций после МА (Ti-красный, Al-синий, Nb-зеленый)

После МА частицы порошков неоднородны и имеют многогранную форму. С увеличением времени МА происходит постепенная трансформация формы частиц в сферическую, которые характерны, в основном, частицам малых размеров. Результаты ЭДС- анализа локальных областей частиц после эффекта холодной сварки представлены на рисунке 17 и в таблице 8. Как видно из рисунка, области с темно-серым оттенком характерны участкам с повышенным содержанием титана, тогда как участки светло-серого оттенка

характерны участкам с повышенным содержанием ниобия. По результатам ЭДС- анализа локальных точек можно сказать, что фракции порошковых композиций неоднородны в пределах каждой отдельной частицы и состоят из участков, обогащенных или обедненных содержанием титана и ниобия. При этом Al практически полностью растворяется, не считая отдельных, локальных участков. Содержание как основного преобладающего, так и второстепенных исходных составляющих на каждом отдельном участке варьируется в широком интервале значений.

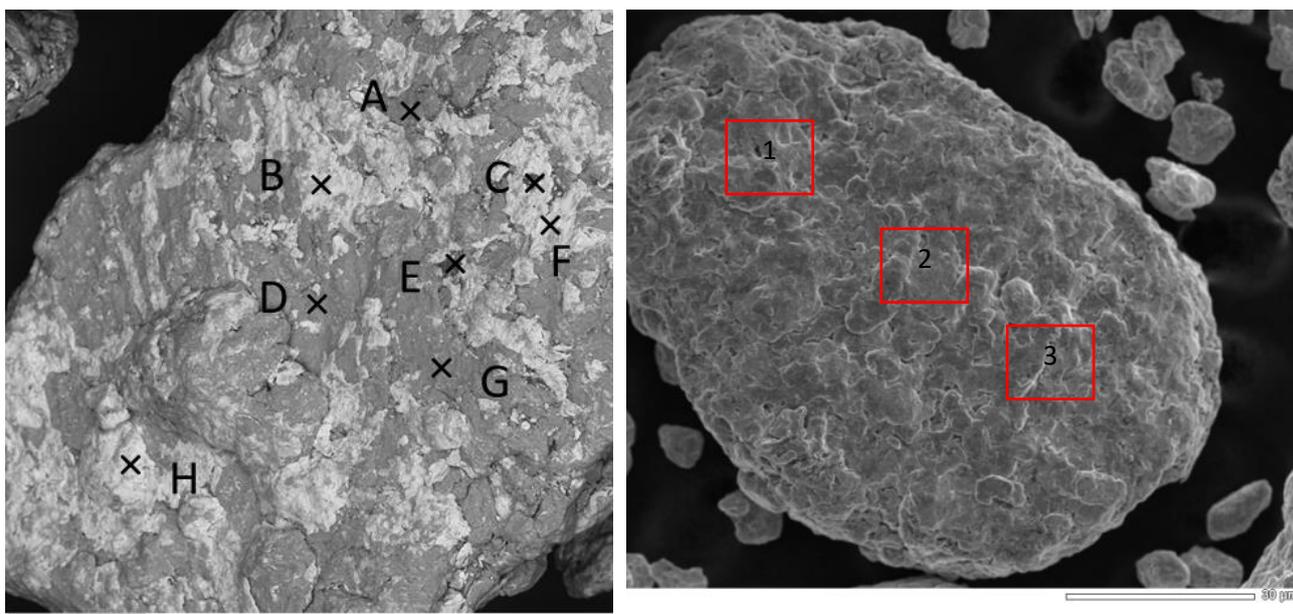


Рисунок 17 – СЭМ - изображение и локальный элементный анализ частиц порошковой композиции МА-2С после МА в течение 180 мин.

Таблица 8 – Результаты локального элементного анализа частицы порошковой композиции МА-2С в массовых долях

Наименование	Al	Ti	Nb	Наименование	Al	Ti	Nb
A	13,06	71,20	15,75	E	76,14	7,20	16,66
B	6,37	4,30	89,33	F	6,22	11,82	81,96
C	70,11	9,16	20,73	G	11,05	81,02	7,93
D	6,65	88,53	4,82	H	16,58	28,26	55,16
1	22,6	72,6	4,8	2	70,8	5,1	24,1
3	69,8	5,9	24,3				

Анализ размеров частиц показал, что их распределение неравномерно во всем объеме порошковых композиций (рисунок 18). Такое распределение обусловлено многократной пластической деформацией частиц, их циклическими конгломерациями, и разрушением, вследствие чего после МА увеличивается доля как мелкой, так и крупной фракции. Как видно из рисунка 18, наиболее подвержены к конгломерации частицы порошковой композиции с алюминиевой стружкой МА-1С и МА-2С с размером частиц более 100 мкм.

При этом для композиции с применением алюминиевого порошка и нанопорошка, фракции с размером частиц более 300 мкм не обнаружены. Видно, что конгломерация частиц зависит от длительности процесса МА, так как с увеличением времени МА растет, и активация поверхности частиц, что в свою очередь приводит к постоянным циклическим процессам «холодной сварки и разрушению» этих частиц.

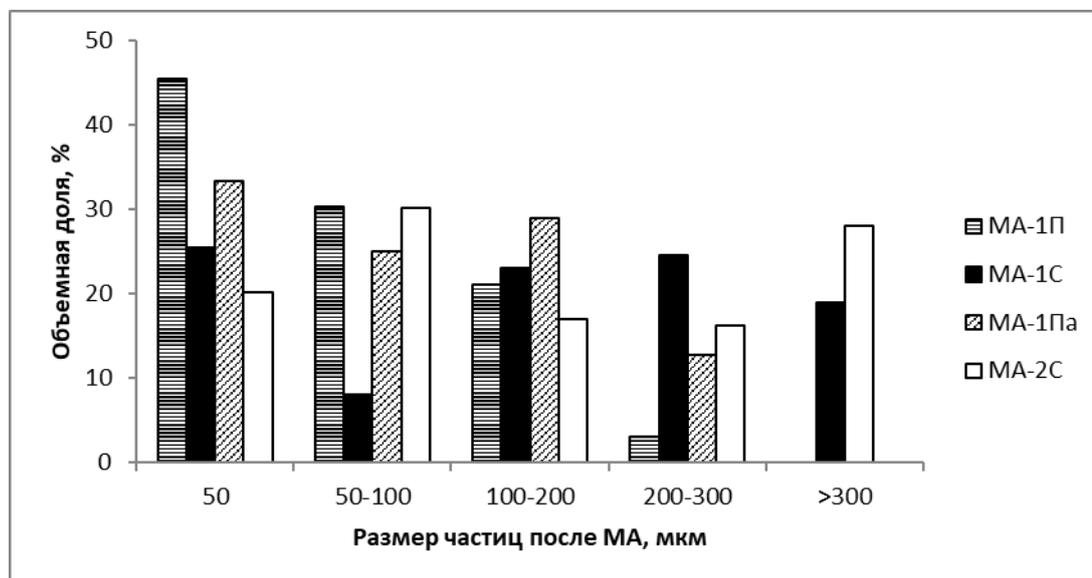


Рисунок 18– Гранулометрический состав порошковой композиции после МА

### 3.4 Влияние термической обработки на фазовый состав механоактивированной порошковой композиции

В процессе МА металлических порошков трехкомпонентной системы Ti-Al-Nb на ряду с активацией поверхности металлических частиц, были обнаружены образования ИМС  $Ti_3Al$  и  $Ti_2AlNb$ . Согласно авторам работы [93, с. 144] предварительная термообработка механоактивированной порошковой композиции увеличивает содержание данных ИМС и благотворно влияет на структуру ИМС системы Ti-Al-Nb при последующем спекании. Температурно-временные параметры отжига образцов были выбраны на основании состояния треугольников Гиббса для тройной системы Ti-Al-Nb [93, с. 147] и представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Режимы получения образцов

Параметр	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Температура, °С	800	900	1027
Продолжительность, мин.	120		
Среда испытания	Аргон		

Для работ по определению влияния изотермического отжига на фазовый состав порошковой композиции дополнительно было проведено МА

порошковой композиции МА-2П в течении: 10, 20 и 30 мин. с интенсивностью вращения барабана планетарной мельницы 1200 об./мин. Чтобы избежать налипания компонентов порошковой композиции на мелющие тела и стены размольного стакана, МА проводилось с добавлением поверхностно-активной органической жидкости (стеариновая кислота). Так как последующая термообработка в среде аргона с постоянной продувкой поспособствовала бы устранению загрязнения, вызванного добавлением стеариновой кислоты.

Результат фазовой идентификации образцов композиции после МА представлен на рисунке 19. Анализ рентгенограмм образцов выявил ряд сложностей в определении фазового состава, связанных с наложениями большинства сильных линий определяемых фаз. Уровень фоновой линии дифрактограммы образца режима МА-20П примерно на 15% ниже уровня фона дифрактограмм образцов режимов МА-10П и МА-30П. При условии одинаковой подготовки образцов для рентгенографирования, отличия в уровне фона может свидетельствовать об отличиях в элементном составе образца от остальных. Линии, отвечающие фазе Nb и твердому раствору водорода в ниобии  $\alpha$ - (Nb,H), максимальны в образце режима МА-10П, однако линии этой фазы сдвинуты влево – это свидетельствует об искажениях в параметрах решетки фазы твердого раствора.

Интенсивности реперных линий (чистых линий, без наложений линий других фаз) металлического титана и алюминия на всех дифрактограммах находятся на одном уровне.

Для дифрактограмм образцов после МА характерно присутствие пиков малой интенсивности, которые по положениям и относительным интенсивностям совпадают со штрих-диаграммой орторомбической фазы  $Ti_2AlNb$ . Однако большая часть реперных линий орторомбической фазы  $Ti_2AlNb$  совпадает с положениями пиков линий металлического титана, алюминия и ниобий-содержащих фаз Nb и (Nb, H).

Оценка количественного содержания фаз определяется полуколичественным методом соотношения интенсивности. Результаты оценки содержания фаз представлены в таблице 10.

Оценка структурных параметров осуществлялась с использованием данных о межплоскостных расстояниях (положениях пиков), ширины и площади пиков, идентифицированных как пики титана, ниобия и гидроксида ниобия. Оценка погрешностей величин рассчитывалась по методу наименьших квадратов. Сложность определения структурных параметров заключалась в том, что некоторые линии имели взаимные пересечения.

Параметр решетки  $a_{Ti}$  гексагонального  $\alpha$ -Ti растет при МА, но выделить зависимость при изменении режимов не удалось. Параметр  $c_{Ti}$  одинаков в пределах погрешности определения для образцов режимов МА-10П и МА-20П. В образце режима МА-30П уровень параметра  $c_{Ti}$  ниже предела погрешности.

Наблюдается тенденция роста параметра решетки  $a_{Nb}$  кубического ниобия от исходного образца (0,330 нм) до образцов с разными временами МА (0,330 нм).

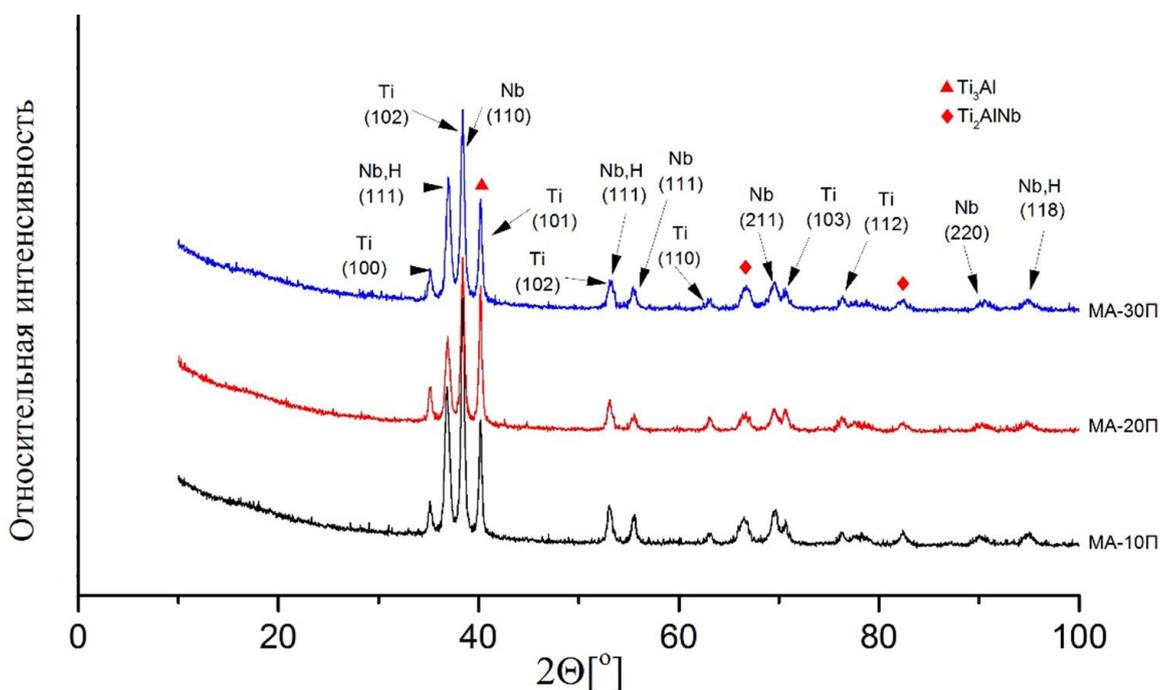


Рисунок 19 – Дифрактограммы композиции после проведения механоактивации

Таблица 10 – Результаты оценки содержания фаз в образцах материалов композиции режимов МА-10П, МА-20П, МА-30П и в материале исходной композиции

Фаза/ Образец	Содержание принятых фаз, %				
	$\alpha$ -Ti	Nb	(Nb, H)	Al	Ti <sub>2</sub> AlNb
Исх. композиция	80	13	7	-	-
МА-10П	74	13	10	1	2
МА-20П	83	8	6	-	3
МА-30П	79	8	9	1	3

Параметры решетки  $a_{(Nb,H)}$  гидрида ниобия оценены в предположении кубической решетки. Параметр решетки исходной композиции максимален, по мере увеличения времени МА параметр решетки гидрида ниобия уменьшается в пределах погрешности. Параметр решетки  $c_{Ti}$  титана и  $a_{(Nb,H)}$  гидрида ниобия отличаются для образца МА-30П.

Усредненные параметры ширины линий  $h_{Ti}$  титана не отличаются в пределах погрешностей по времени МА, но существенно отличаются ширина линий от исходного образца.

Наблюдается увеличение ширины линий  $h_{Nb}$  ниобия с увеличением времени МА. Значения  $h_{Nb}$  для всех образцов после МА более чем в 2 раза отличаются от значений  $h_{Nb}$  исходного образца.

Значительные отличия ширины линий гидрида ниобия исходного материала и материалов после МА не наблюдаются.

Изменение дифрактограмм в зависимости от температуры термической обработки представлено на рисунке 20 а,б,в.

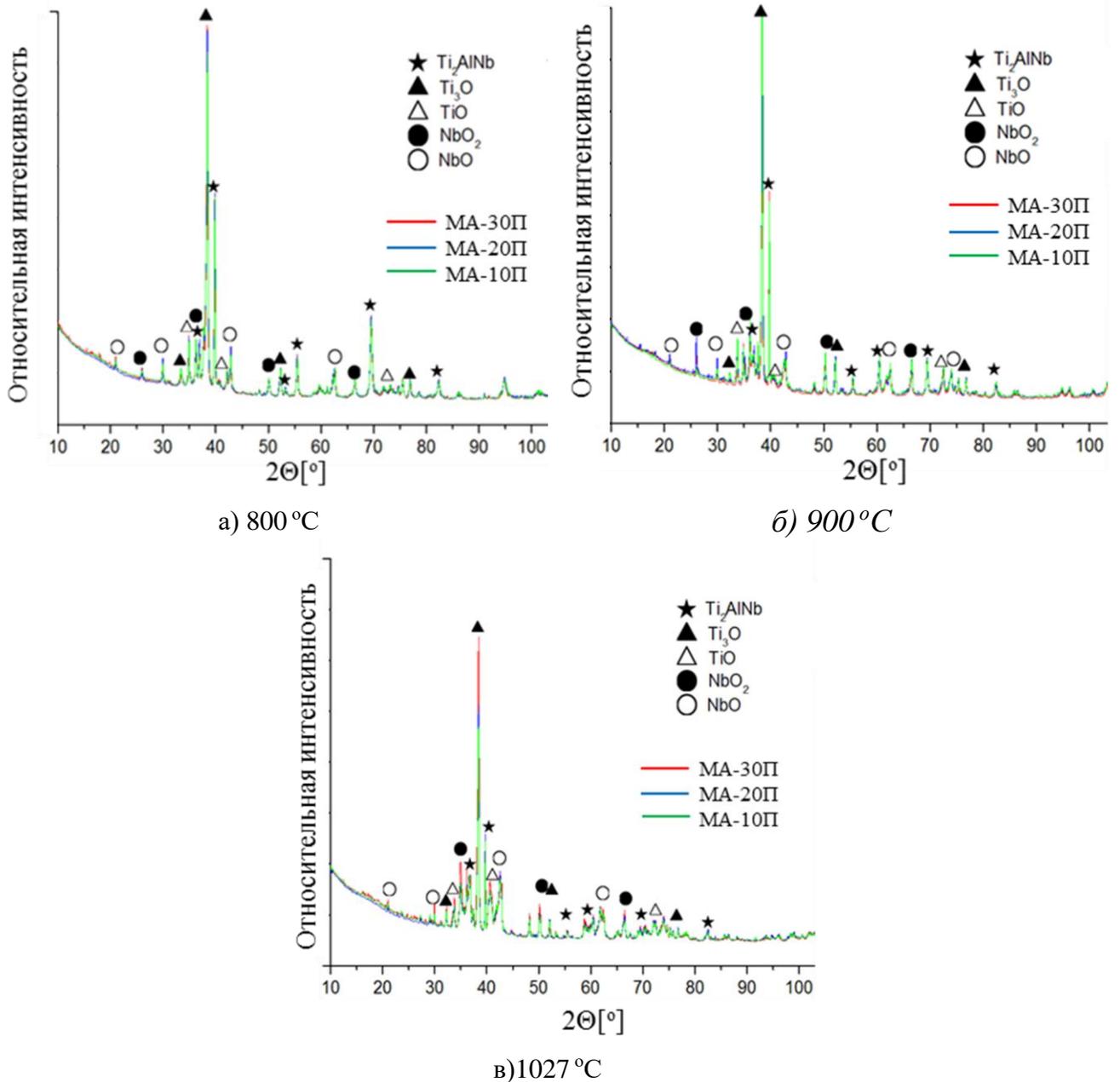


Рисунок 20 – Диффрактограммы композиции после проведения термического отжига при температурах

Из множества карточек дифрактометрических данных, соответствующих фазам оксидов титана и ниобия, были выбраны несколько карточек по принципу максимального и минимального содержания кислорода (по степени максимального соответствия по угловому положению и интенсивностям пиков). Это способствовало идентификации изменения фазового состава.

Результаты фазового анализа порошков после термической обработки при различных температурах следующие:

1) Наблюдается повышенное содержание окислов титана и ниобия ( $Ti_3O$ ,  $TiO$ ,  $NbO$ ,  $NbO_2$ );

2) С увеличением температуры термообработки интенсивность пиков ниобия уменьшается, растет интенсивность пиков, соответствующих фазе  $\text{NbO}_2$ ;

3) Увеличение температуры термообработки негативно сказывается на качестве дифрактограмм (снижается разрешаемость пиков, уровень интенсивности профиля дифрактограммы понижается, большинство пиков дифрактограмм уширяется и отрисовка их профиля затруднена) – это связано с изменением фазового состава, а именно, с появлением фаз окислов, и возможно, с уменьшением размеров кристаллитов. В связи с этим, затруднена обработка дифрактограмм, полученных от порошков, прошедших термическую обработку при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$ .

### **3.7 Изучение особенностей спекания механоактивированных порошковой композиций системы Ti-Al-Nb**

Консолидацию механоактивированных порошковых композиций проводили методом ИПС. Для работ по исследованию влияния размера частиц на структуру получаемых материалов, ИПС подвергались порошковые композиции, механоактивированные в течении 20 и 180 мин. с различными размерами алюминиевой составляющей.

Блок схема поэтапного комбинирования предварительной МА трехкомпонентной порошковой композиции и последующего ИПС представлена на рисунке 21.

Первичные эксперименты по ИПС проводили при температуре  $1500^\circ\text{C}$ , давлении статической подпрессовки 60 МПа, скорости нагрева  $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ . и времени изотермической выдержки 15 мин. В полученных образцах, наблюдались плавления алюминиевой составляющей композиции, оказывающие негативное влияние на качество изделий. Повышение температуры до  $1500^\circ\text{C}$ , при спекании порошковой композиции системы Ti-Al-Nb, приводит к резкому увеличению температуры частиц Al в композиции. Из-за плавления частиц Al становится невозможным управлять процессом фазообразования, что, в конечном счете, приводит к сложности получения требуемого продукта.

В связи с этим дальнейшие эксперименты проводились при температурах  $1000 - 1300^\circ\text{C}$  и давлении статической подпрессовки 20 МПа с изотермической выдержки в течении 5 мин.

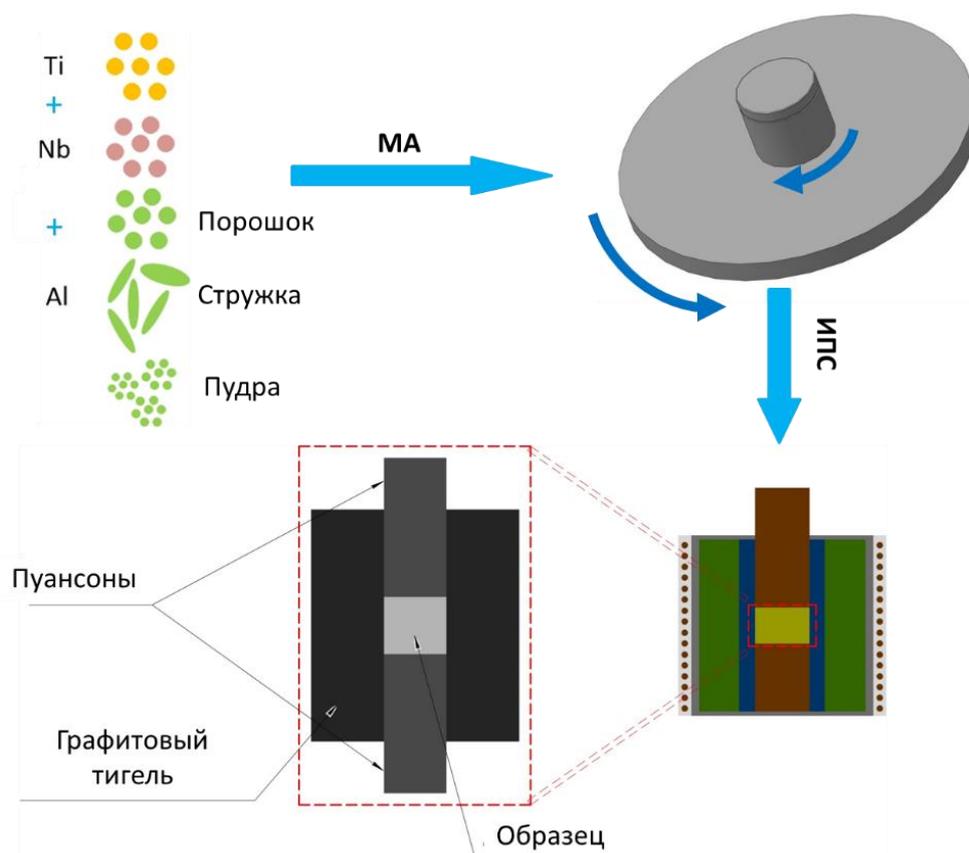


Рисунок 21 – Схема комбинирования технологических процессов для получения ИМС системы Ti-Al-Nb

На рисунке 22 представлена кривая изменения линейных размеров образцов Ti-Al-Nb в процессе ИПС до температуры 1300 °С, анализ которых позволил установить следующие особенности в протекании процессов консолидации исследуемого материала. Усадочные кривые образцов носят двухстадийный характер. Высокая интенсивность термической усадки под давлением 20 МПа наблюдается при относительно низких температурах (ниже предела чувствительности пирометра) и протекает до диапазона температур 635-685 °С (в зависимости от типа порошка). Её интенсивность, с приближением к температуре 575 °С возрастает. В диапазоне температур 635-840 °С (в зависимости от типа порошка) усадка практически прекращается. Можно предположить, что в случае порошковых композиций МА-1С и МА-1Па происходит образование ИМС, однако для порошков МА-1П и МА-2С период медленного протекания усадки слишком мал, что может объясняться плавлением и равномерным распределением в объеме алюминиевой составляющей порошковой композиции. Затем, вплоть до температуры 1100-1200 °С (в зависимости от типа порошка) интенсивность усадки возрастает вновь и существенно снижается после температуры 1200 °С. Стоит отметить, что основная доля усадки приходится на неизотермическую стадию нагрева. Это свидетельствует о высокой интенсивности процессов консолидации материала.

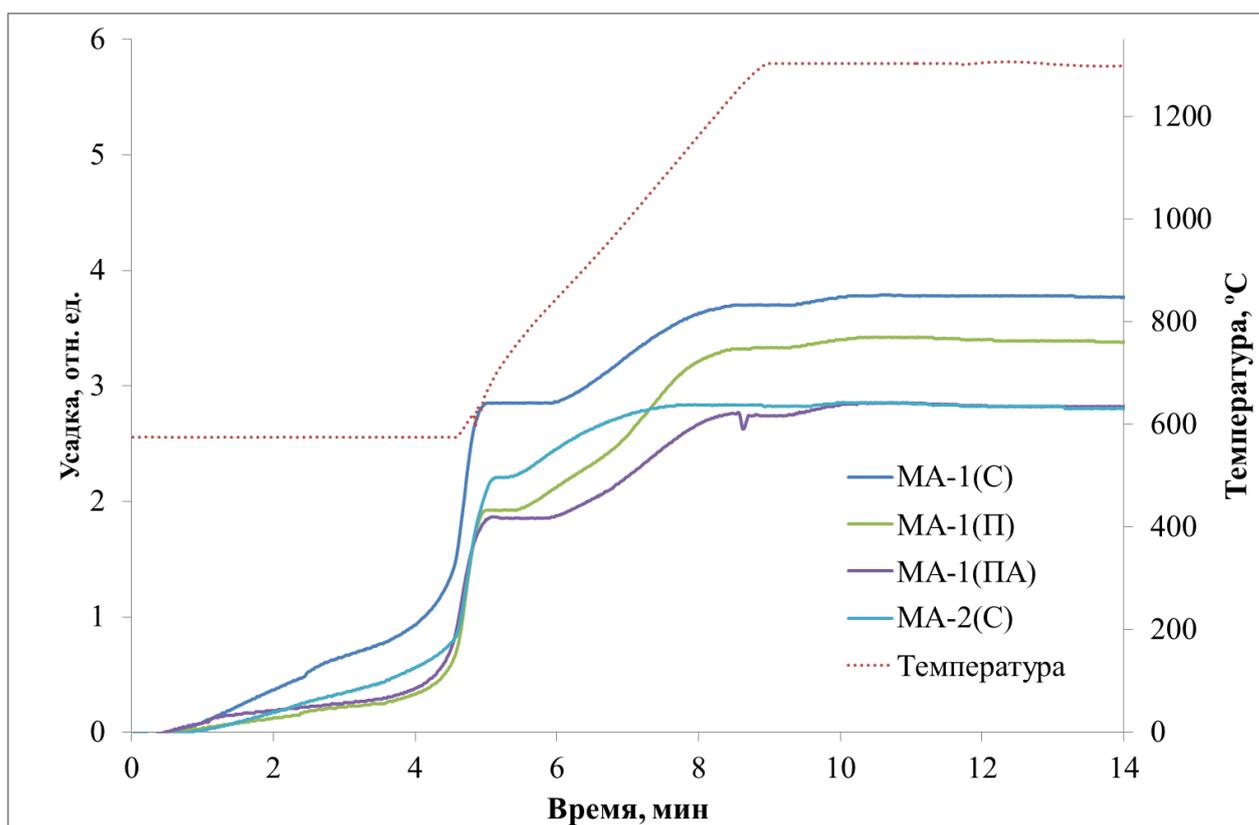


Рисунок 22 – Динамика линейной усадки реакционных композиций на основе Ti-Al-Nb в процессе ИПС при температуре 1300 °C

По результатам проведенных работ можно заключить, что поиск оптимальных режимов электроимпульсного плазменного спекания для порошковых композиций МА-1С, МА-1Па, МА-1П и МА-2С целесообразно проводить в диапазоне температур 850 – 1300 °C со скоростями нагрева 100-200 °C/мин., что позволит минимизировать вероятность плавления алюминиевой составляющей в процессе высокотемпературной консолидации.

Таким образом, на основе полученных результатов для проведения работ по определению влияния температуры спекания на структуру ИМС системы Ti-Al-Nb были подобраны наиболее оптимальные параметры температурно-временных режимов метода ИПС (Таблица 11). В результате спекания при различных режимах воздействия на порошковую композицию было получено 12 образцов.

Таблица 11 – Параметры ИПС

Наименование	Время выдержки, мин.	Температура спекания, °C	Скорость нагрева, °C/мин.	Давление, МПа	Среда испытаний
МА-1С	5	1000	150	20	Вакуум
МА-2С		1200			
МА-1Па		1300			
МА-1П					

### 3.6 Выводы по разделу

Таким образом, на основе полученных результатов работ, приведенных в третьей главе можно сделать следующие выводы:

- разработана методика МА порошковой композиции системы Ti-Al-Nb и способ получения водородаккумулирующих перезаряжаемых ИМС системы Ti-Al-Nb, включающий в себя предварительную МА порошковой смеси в течении 20 мин. при ускорении 650 об./мин. и последующим ИПС.

- на основе изучения фазового состава механоактивированных порошковых композиций установлено, что большая часть алюминиевой составляющей растворяется в решетках Ti и Nb, путем взаимопроникновения, образуя твердые растворы (Ti, Al) и (Nb, Al) и различные промежуточные соединения;

- обнаружено, что во время МА в результате многократных эффектов «холодной сварки» металлических частиц и их разрушения формируются слоистые композиционные частицы многогранной формы, размер которых зависит от длительности процесса МА;

- в результате высокотемпературного нагрева механоактивированной порошковой композиции системы Ti-Al-Nb обнаружено повышенное содержание окислов титана и ниобия ( $Ti_3O$ , TiO, NbO, NbO<sub>2</sub>). При этом в образцах, предварительно прошедших МА, после воздействия на них последующей термической обработки при температурах 800 – 1027 °С, содержание орторомбической фазы  $Ti_2AlNb$  возрастает до уровня 6-9 %;

- определено, что резкое увеличение температуры ИПС в композиции до 1500 °С приводит к плавлению алюминиевой составляющей и к его вытеканию из пресс-формы, вследствие чего становится невозможным управлять процессом фазообразования. В связи с этим было решено дальнейшие эксперименты проводить в интервале температур 1000 – 1300 °С и давлении статической подпрессовки 20 МПа с изотермической выдержкой в течение 5 мин.

## 4 ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО - ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИПС

В данной главе приведены результаты исследования изменения микроструктуры и фазового состава механоактивированной порошковой композиции системы Ti-Al-Nb после ИПС. Также обсуждается формирование двухфазной структуры в полученных образцах в процессе двухстадийной термической обработки. Результаты исследования, приведенные в данном разделе, опубликованы в работах [110-115].

### 4.1 Фазообразование в системе Ti-Al-Nb в результате ИПС

На рисунке 23 приведены результаты рентгенофазового анализа (РФА) исследований образцов, полученных комбинированием методов МА и последующего ИПС при 1000°C. В фазовом составе образцов после консолидации при 1000 °C обнаружено высокое содержание  $\beta$ -Nb и фазы  $Ti_3Al$  с увеличенным на 30% интенсивностью. Аналогичное увеличение интенсивности наблюдаются и для твердых растворов на основе титана ( $\alpha$ -Ti(Al,Nb)) с изменением параметров решетки в сторону увеличения. Главными отличительными чертами дифракционных картин образцов после спекания при 1000 °C являются отсутствие линий фазы TiAl, и наличие новой фазы Nb<sub>2</sub>Al с тетрагональной решеткой пространственной группы  $R4_2/mnm$  и параметрами решетки  $a=0,996$  нм и  $c=0,518$  нм.

В тоже время в фазовом составе образцов после ИПС при температуре 1000 °C, выявлены фазы на основе кубической модификации металлического Nb и продуктов взаимодействия ниобия и титана с алюминием. Параметр решетки одной из кубических фаз очень хорошо соответствует параметру решетки интерметаллида состава  $Ti_2AlNb$ , имеющейся в базе данных. В качестве соединений ниобия с алюминием удовлетворительно идентифицируются слабо интенсивные пики фаз  $AlNb_2$  и  $Al_3Nb$  (тетрагональной сингонии). Фазы на основе титана представлены фазами гексагональной сингонии вида  $Ti_3Al$  и  $Al_3Ti$  (тетрагональной сингонии). Пики, соответствующие этим фазам имеют малую интенсивность, но все же достаточную для формальной идентификации большинства реперных линий. Фаза гексагональной сингонии вида  $Ti_3Al$  имеет пространственную группу  $R63/mmc$ . Асимметричное уширение пиков этой фазы указывает на присутствие модификаций фазы в пределах области гомогенности. Фазы  $Al_3Ti$  и  $Al_3Nb$  имеют одинаковую кристаллическую структуру и практически совпадают по параметрам решетки и угловым положениям линий. Это обстоятельство позволяет предположить присутствие этой фазы в виде ряда твердых растворов (Nb,Ti)Al<sub>3</sub>.

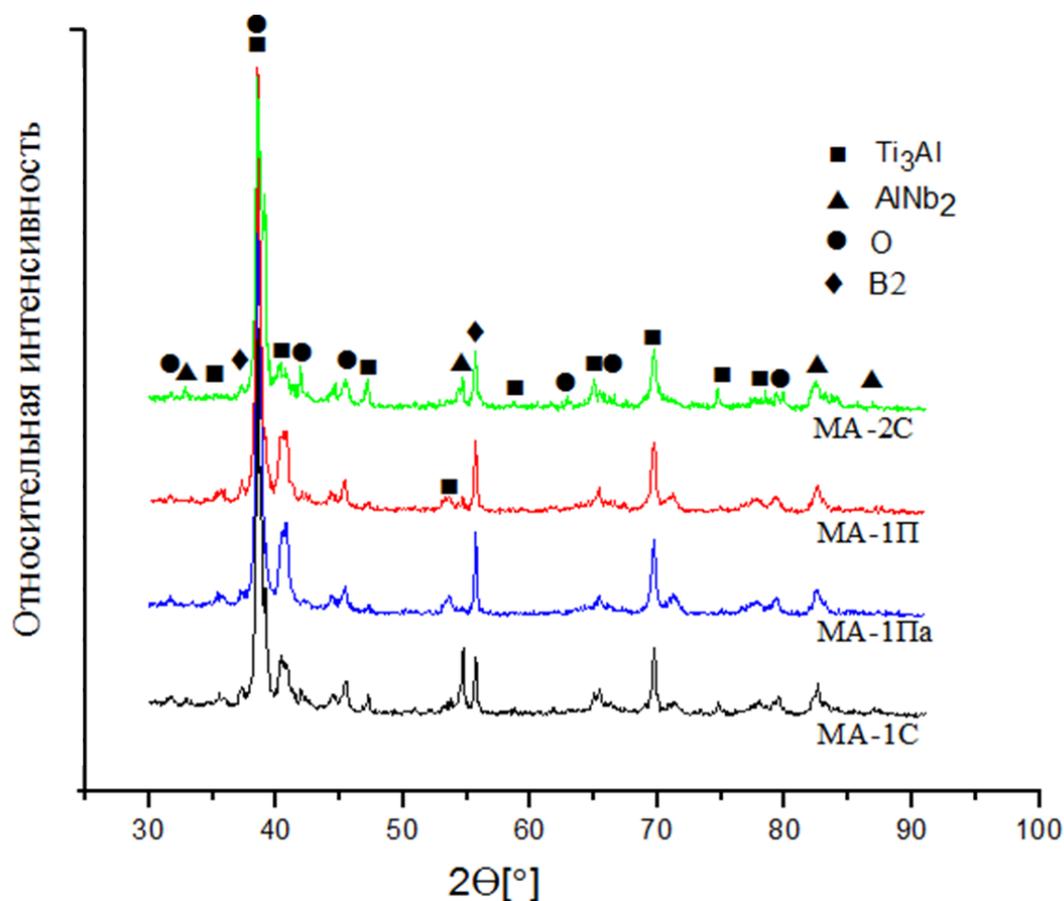


Рисунок 23 – Дифрактограммы порошковой композиции после ИПС (1000°C)

Таким образом, согласно результатам РФА для всех образцов (рисунки 23, 24) наблюдались три основные фазы  $\alpha_2$ ,  $\text{AlNb}_2$  и  $\text{B}_2$  при относительно низкой температуре спекания (1000°C). Также было обнаружено сравнительно небольшое содержание  $\text{O}$ -фазы. При этом на дифрактограммах образцов  $\text{MA-2C}$  и  $\text{MA-1Пa}$  пики  $\text{O}$ -фазы характеризуются более высокой интенсивностью, тогда как для двух других образцов ( $\text{MA-1C}$ ,  $\text{MA-1П}$ ) наблюдается обратная картина. Образцам, спеченным при температуре 1000°C, характерно объемное количество непрореагировавшего  $\text{Nb}$ . Однако содержание  $\text{Nb}$  как и в случае с  $\text{O}$ -фазой зависит от времени процесса МА и размера алюминиевых составляющих в исходной шихте. Наибольшее (рисунок 24) содержание непрореагировавшего  $\text{Nb}$  характерно образцам с алюминиевой стружкой в исходном составе, в котором вследствие МА наблюдалась конгломерация частиц с размером более 300 мкм. Однако в случае образца  $\text{MA-2C}$  также обнаружено повышенное содержание  $\text{O}$ -фазы по сравнению с другими образцами. Возможно, увеличение длительности времени МА приводит к улучшению текучести смешиваемых порошков, что в свою очередь положительно влияет на образование  $\text{O}$ -фазы.

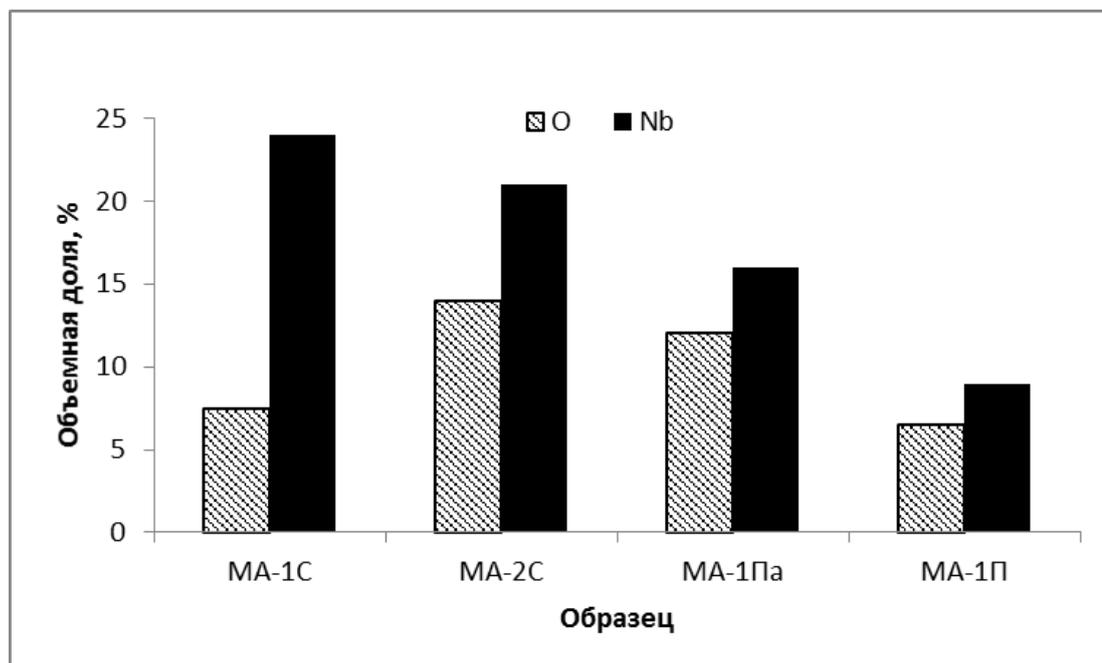


Рисунок 24 – Результаты количественной оценки фаз в образцах, спеченных при 1000 °С / 5 мин. / 20 МПа

Повышение температуры спекания порошковой композиции до 1200 °С приводит к перераспределению фазового состава получаемых образцов. Основными кристаллическими фазами, идентифицированными в составе образцов, спеченных при 1200 °С являются (рисунок 25):

- фаза с объёмно-центрированной кубической решёткой типа  $\alpha$ -Fe. Параметр решетки фазы хорошо соответствует кубическим модификациям ряда фаз из баз данных на основе металлического Nb, Ti и твердых растворов на их основе. Пики, соответствующие этой фазе на дифрактограммах имеют асимметрию, выраженную в наличии более полого склона со стороны больших углов, что соответствует представлениям о наличии твердых растворов с уменьшенным параметром решетки.

- фаза, хорошо соответствующая одной лишь карточке базы данных фаза  $Ti_2AlNb$ , где кристаллическая решетка отнесена к кубической примитивной  $Rm\bar{3}m$ . Всем основным пикам этой фазы можно сопоставить также и решетку пространственной группы  $Im\bar{3}m$  (229), как и у описанной выше ОЦК фазы на основе ниобия с существенно более низкой величиной параметра решетки, численно совпадающим параметру примитивной кубической решетки (0,3233 нм). Обе выявленные фазы по структурным составляющим близки к B2-фазе. Вероятнее всего основное различие между ними заключается в количественном содержании Al и Nb. В качестве возможной интерпретации можно предположить наличие одной фазы как сверхструктурной для другой с упорядоченной подрешеткой.

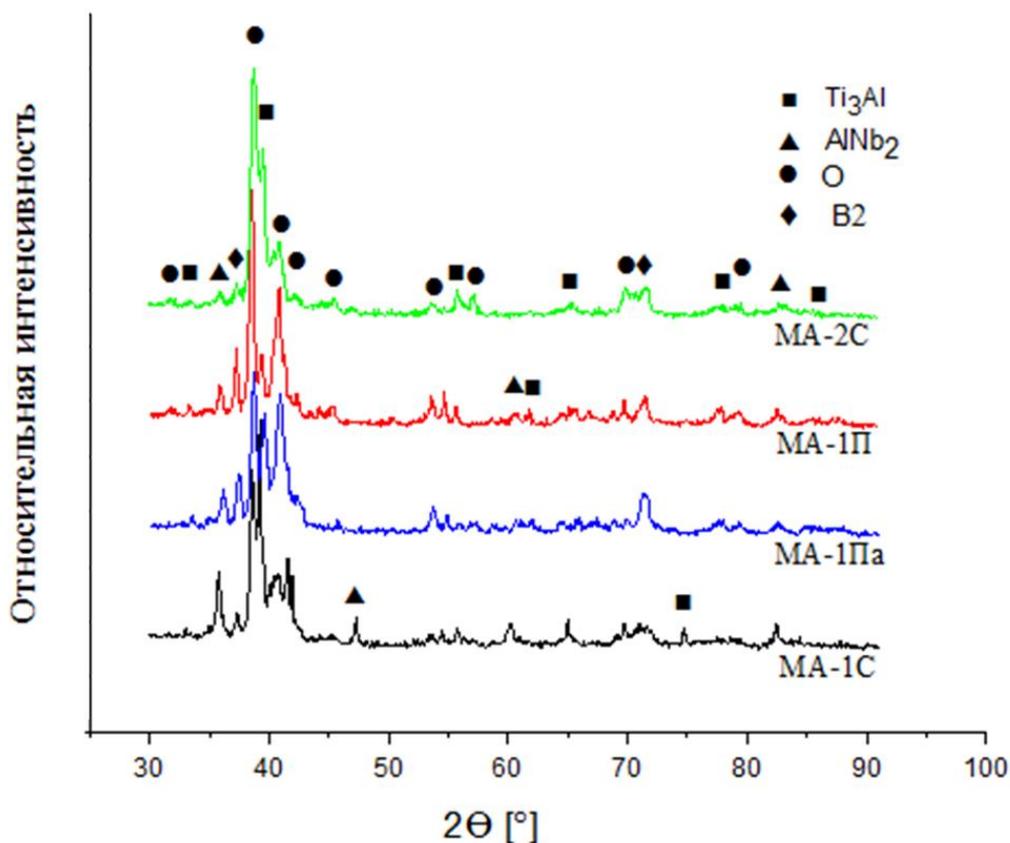


Рисунок 25 – Дифрактограммы порошковой композиции после ИПС (1200°C)

Описанные выше две основные фазы хорошо совпадают со всеми интенсивными отражениями на дифрактограмме образца и, следовательно, являются основой фазового состава.

Таким образом, после повышения температуры спекания сужается ширина пиков с гексагональной решеткой  $(Al,Nb)(Ti,Nb)_3$ ,  $(Al,Ti)(Ti,Nb)_2$ . На дифракционной картине образцов спеченных при 1200 °C большей уверенностью определяются линии орторомбической фазы  $AlNbTi_2$ . Кроме того состав образцов после спекания при 1200 °C, представлен еще двумя фазами типа  $Nb_2Al$ ,  $Ti_3Al$ , при этом наблюдаются увеличения параметров решетки. Параметры решеток выявленных фаз представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Значения постоянных кристаллических решеток после МА

Фаза	Параметры решетки, нм
B2/ $\beta$ (1)	a=0,330 нм
B2/ $\beta$ (2)	a=0,3233 нм
$Ti_3Al$ $((Al,Nb)(Ti,Nb)_3)$	a=0,580 нм и c=0,469 нм
$Nb_2Al$ $((Al,Ti)(Ti,Nb)_2)$	a=0,998 нм и c=0,517 нм
$AlNbTi_2$	a=0,610 нм; b=0,960 нм; c=0,468 нм

На рисунке 26 приведено также сопоставление штрих-диаграммы карточки дифрактометрических данных образца МА-2С, соответствующая О-фазе интерметаллида  $Ti_2AlNb$ , с орторомбической базоцентрированной кристаллической решеткой. Как видно, штрих-диаграмма орторомбической фазы имеет хорошее соответствие для утверждения о ее присутствии в фазовом составе.

Необходимо все же отметить, что основной фазовый состав вполне соответствовал дифрактограмме и без предположения о присутствии О-фазы (1200°C).

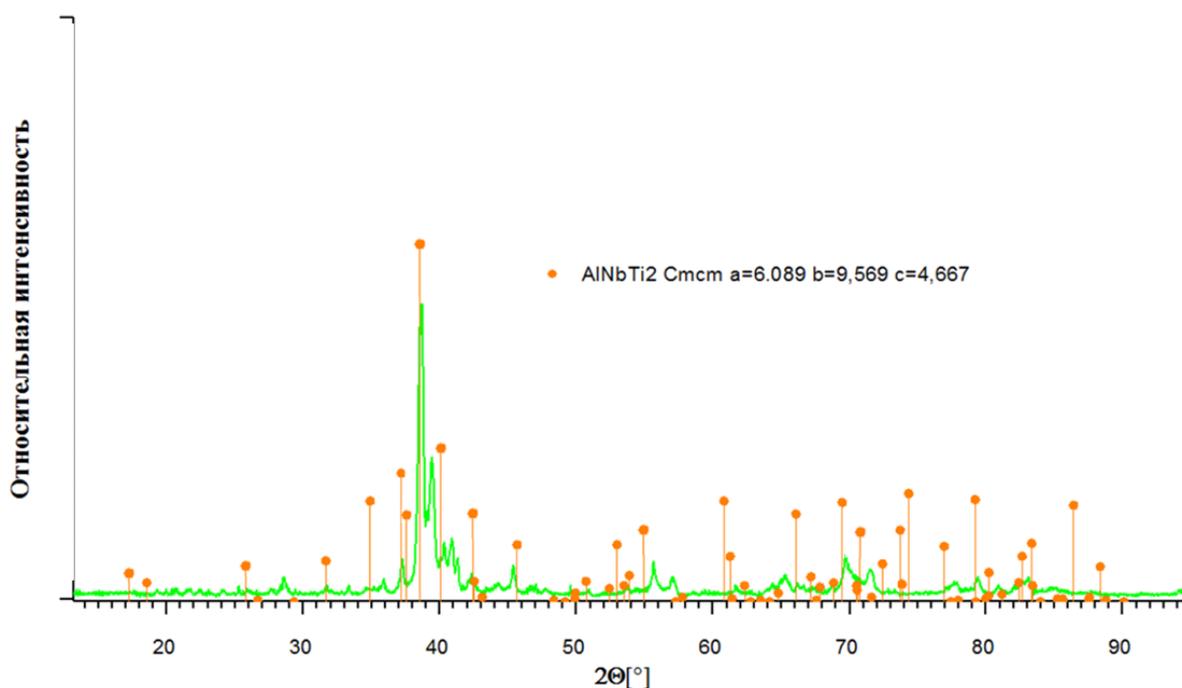


Рисунок 26 – Результаты качественного РФА образца МА-2С

Сравнение дифрактограмм, снятых с образцов, прошедших ИПС при температуре 1200 °С показало, что повышение температуры спекания в образце МА-1С привело к растворению части фаз на кубической основе ( $\beta/B2$ ) с образованием фазы гексагональной-модификации титана типа  $Ti_3Al$  и тетрагональной фазы типа  $AlNb_2$ , присутствовавших в малых количествах в образце, спеченном при 1000 °С. Данный эффект хорошо заметен на дифрактограмме, представленной на рисунке 23, где были выявлены дополнительные линии интенсивности этих фаз в области угла 45° и 75° 2θ. Однако на двух других образцах, где условия высокоэнергетической обработки были аналогичными, данный эффект отсутствует. Таким образом можно заключить, что увеличение размера частиц в порошковой композиции отрицательно влияет на фазовый состав получаемых материалов и увеличивает содержание вторичных интерметаллических фаз.

При этом для всех образцов после ИПС при 1200 °С все еще характерно объемное содержание Nb с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК) пространственной группы  $Im\bar{3}m$ . В тоже время следы непрореагировавшего Ti все еще присутствуют и имеет определенное соответствие дифрактограмме, но не может быть уверенно идентифицирована ввиду значительного несовпадения углового положения самой интенсивной линии в области угла  $40^\circ 2\Theta$  и отсутствия явных соответствий реперных отражений в остальном угловом диапазоне.

Как можно увидеть на рисунке 27, наибольшее содержание O-фазы 39% зафиксировано в образце МА-2С, который активировали в течение 180 мин. Однако, надо обратить внимание и на тот факт, что большой размер частиц в исходной композиции, и их конгломерация в процессе МА отрицательно влияет на долю O-фазы в объеме образца и снижает его. Это хорошо проиллюстрировано на образце МА-1С, где было зафиксировано наименьшее содержание O-фазы и наибольшее содержание  $\alpha_2$ - фазы.

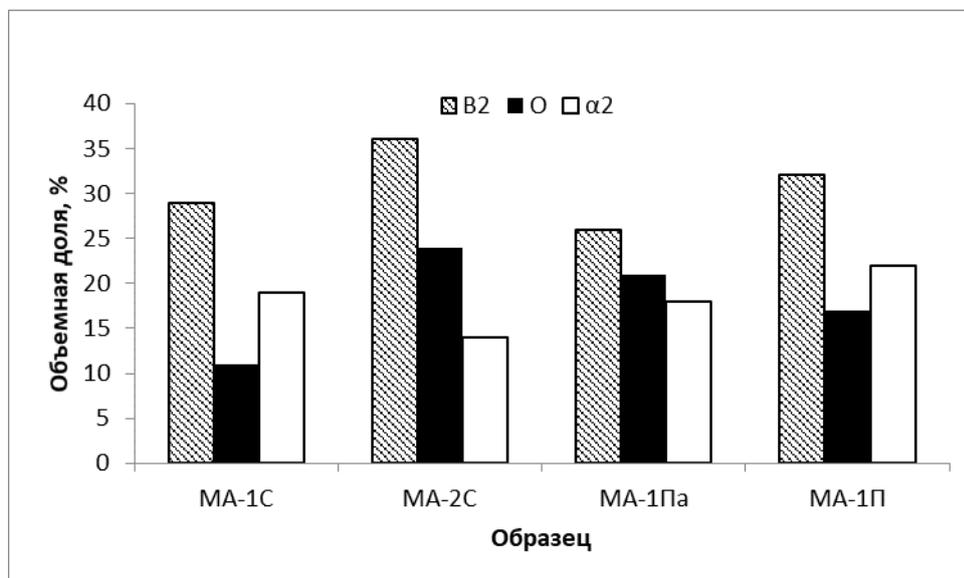


Рисунок 27 – Распределение фаз в образцах, спеченных при 1200°С / 5 мин. / 20 МПа

Согласно авторам работ [116, 117], в процессе ИПС в динамике линейной усадки реакционных композиции на основе Ti-Al-Nb при температуре 1200°С наблюдаются два эндотермических пика в интервале температур 850-1150 С, которые согласно фазовой диаграмме системы Ti-22Al-25Nb (at. %) [117, с. 47], соответствуют фазовому превращению ИМС  $Ti_2AlNb$ . S.L. Semiatin и др. предполагают, что первый пик соответствует переходу фаз  $\alpha_2 + B2/\beta + O$  в фазу  $\alpha_2 + B2$ , тогда как второй пик соответствует переходу фазы  $\alpha_2 + B2$  в фазу B2, чем и объясняется повышенное содержание B2 фазы во всех образцах, полученных как при температуре спекания 1000°С, так и 1200°С. В нашем случае при консолидации элементарных порошков после процесса МА мы

наблюдали аналогичную двух стадионную динамику линейной усадки спекаемых образцов (рисунок 22). Однако, температурные границы фазовых превращений ИМС были меньше и проходили в интервале 575-850°C. Это может быть обусловлено проведением предварительной МА, которая благотворно повлияла на последующую консолидацию элементарных порошков. При этом следует иметь ввиду, что высокое содержание алюминия может сильно сдвинуть границы фазовых превращений.

Результаты исследований фазового состава образцов, прошедших ИПС при температуре 1300°C представлены на рисунке 28.

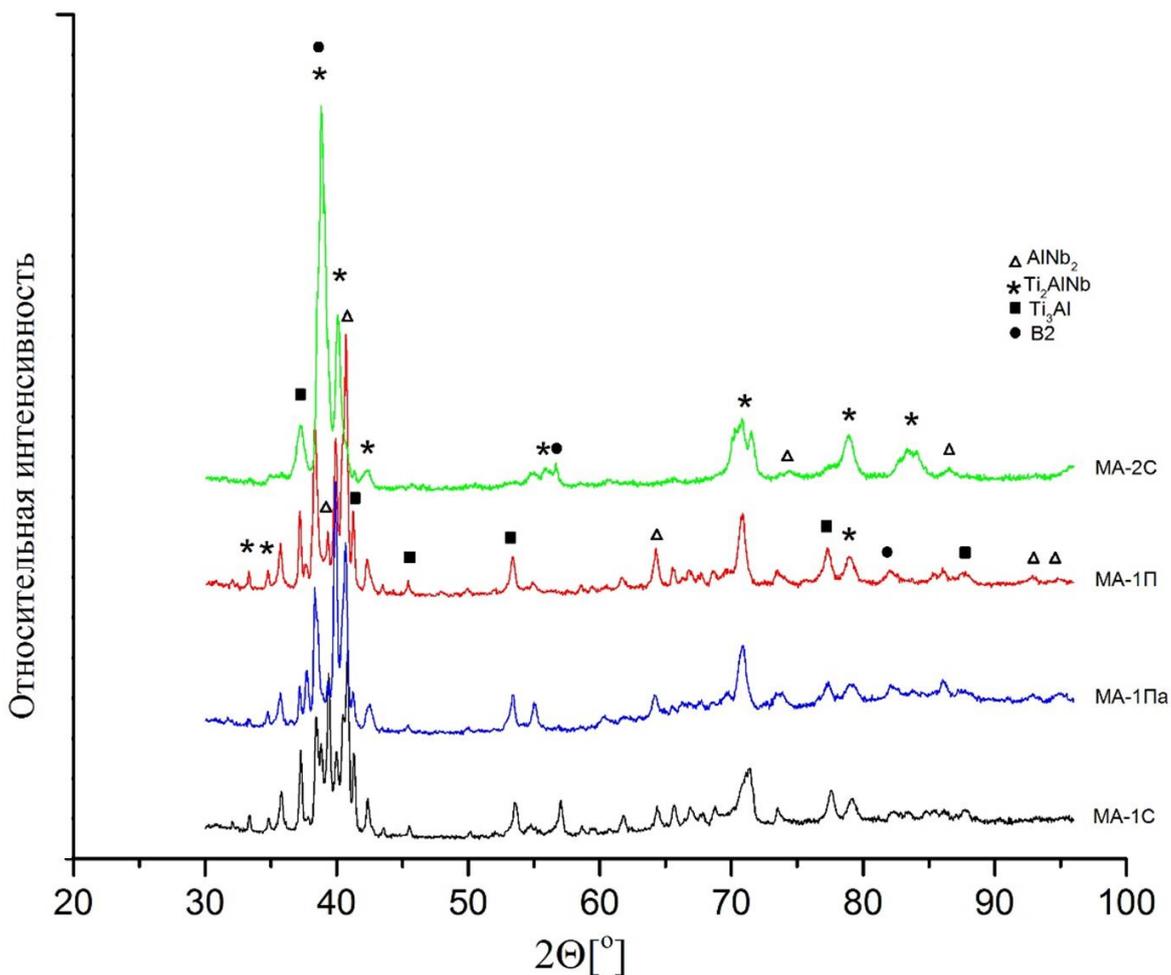


Рисунок 28 – Результаты качественного РФА образцов полученных после предварительной МА и ИПС

Основными кристаллическими фазами, идентифицированными в составе образца, являются:

- модификация соединения типа  $Ti_3Al$  гексагональной сингонии, пространственная группа  $P63/mmc$  (194, кристаллическая решетка типа  $Ni_3Sn$ );
- соединение  $AlNb_2$  (кристаллическая решетка типа  $FeCr$ ) тетрагональной сингонии, пространственная группа  $P42/mnm$  (136);

- О-фаза интерметаллида на основе алюминида титана  $Ti_2AlNb$ , (пространственная группа  $Cmcm$  (63), упорядоченная по трем элементам). Оценка количественного содержания этой фазы в образцах на уровне 21-51 мас. %.

- твердый раствор на основе объемно-центрированной кубической решетки пространственной группы  $Im-3m$  (229) ( $\beta$ -фаза) с параметром решетки 0,328 нм, хорошо соответствующий одной из карточек базы данных для интерметаллида или раствора состава  $TiNb$ . Оценка количественного содержания этой фазы в образцах на уровне 40-70 мас. %.

Как видно на рисунке, все основные пики на дифрактограмме очень хорошо описываются фазами типа  $Ti_3Al$  и  $AlNb_2$ , даже без введения набора пиков О-фазы  $Ti_2AlNb$ . В то же время линии О-фазы также хорошо ложатся на дифрактограмму, практически всегда совпадая с интенсивными отражениями фазами типа  $Ti_3Al$  и  $AlNb_2$ . В этом, собственно, и состоит основное затруднение в идентификации О-фазы.

Для идентификации пиков небольшой интенсивности удастся удовлетворительно сопоставлять карточки баз дифрактометрических данных:

- металлический Nb с кубической объемно-центрированной упаковкой, пространственная группа  $Im-3m$  (229).

Таким образом, даже при температуре спекания 1300 °С во всех исследуемых образцах все еще присутствуют следы непрореагировавшего Nb, однако их количественное содержание изменяется от образца к образцу. И главным образом это связано с размерами алюминиевой составляющей в исходной шихте и параметрами предварительной МА.

Изменения объемной доли О-фазы между разными образцами приведены на рисунке 29. Как видно из рисунка при температуре ИПС 1300 °С для всех образцов основной фазой являются фаза В2 и О-фаза, в то же время наблюдается присутствие небольшого количества фазы  $Ti_3Al$ . Определение объёмной доли фазы  $AlNb_2$  было затруднено ввиду их малого содержания и локального распределения. Содержание О-фазы для всех образцов является наибольшей по сравнению с другими фазами и достигает максимума в образце МА-2С, значение которой составило 50.92 %. Такая зависимость О-фазы характерна для всех образцов вне зависимости от размера частиц и длительности МА. Это указывает на то, что О-фаза быстро осаждается из фаз В2 и  $Ti_3Al$ . Таким образом, увеличение длительности процесса МА оказывает положительное влияние на структуру ИМС, а именно на образование О-фазы. Согласно структурному анализу увеличение времени МА для образца МА-2С привело к более однородному распределению О-фазы, которые характеризуются тонким строением ламелей, тогда как структура образцов полученных после 20 мин. МА характеризуется большей неоднородностью по распределению и размерам О-фазы. Это можно связать с образованием

твердого раствора ОЦК (Ti, Al, Nb) и с повышением его содержания при увеличении длительности МА.

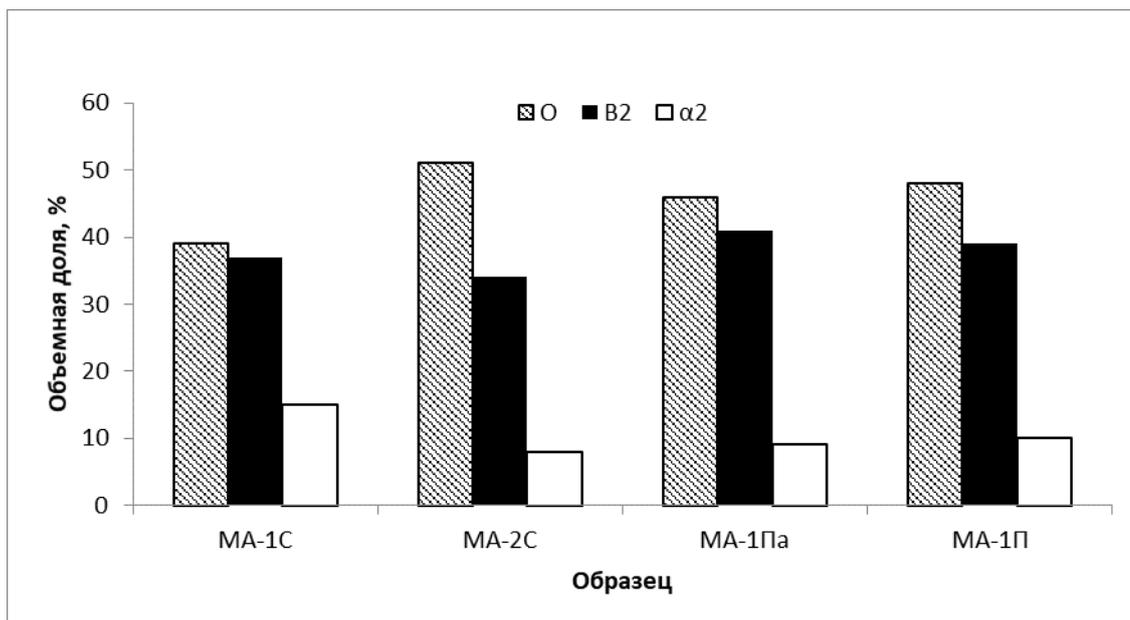


Рисунок 29 – Изменения объёмной доли О-фазы в образцах в зависимости от размера частиц и длительности МА

На фоне всех других образцов, наибольшие трудности возникали при определении фазового состава образца MA-1C. Возможно, это связано с коротким временем процесса МА и крупными размерами композиционных частиц в порошковой композиции. В процессе ИПС при высоких температурах происходит расплавление частиц порошковой композиции, которые в последующем осаждаются, при этом расплавлению подвергаются частицы малых размеров, а более крупные частицы подвержены к увеличению размеров за счет осадков расплава, который приводит к объемному содержанию непрореагировавшего Nb и неоднородному распределению выявленных фаз. Однако, согласно полученным результатам, увеличение длительности процесса предварительного МА нивелирует данный эффект и благотворно влияет на процесс спекания.

Как видно из рисунка 30, дифрактограмма образца в целом очень хорошо описывается выявленными выше набором фаз. В то же время точная идентификация линий весьма неоднозначна. В области малых углов имеются некоторые угловые несоответствия линий (рисунок 30б) и даже совсем не идентифицированные пики (рисунок 30в) высокой интенсивности для всех из описанных фаз. Линии О-фазы хорошо ложатся на дифрактограмму, практически всегда совпадая с интенсивными отражениями фаз типа  $Ti_3Al$  и  $AlNb_2$ . Тем не менее можно выделить пики, которые более уверенно можно принять в качестве реперных для идентификации фазового состава. Это пики в угловом диапазоне  $52-56^\circ 2\theta$  и с угловым положением около  $60,5^\circ$ . Во многих исследованиях именно в угловом диапазоне  $52-56^\circ$  индексируют и разделяют

линии трех основных фаз ( $\alpha'$ -,  $\beta$ /B2- и O- фаз). Пик с угловым положением около  $61^\circ 2\Theta$  является не пересекающимся с линиями других фаз отражением орторомбической решетки O-фазы  $Ti_2AlNb$ . Пики с угловыми положениями около  $53,5$  и  $55,5^\circ$  являются реперными линиями для  $\alpha$ - и  $\beta$  фаз титана.

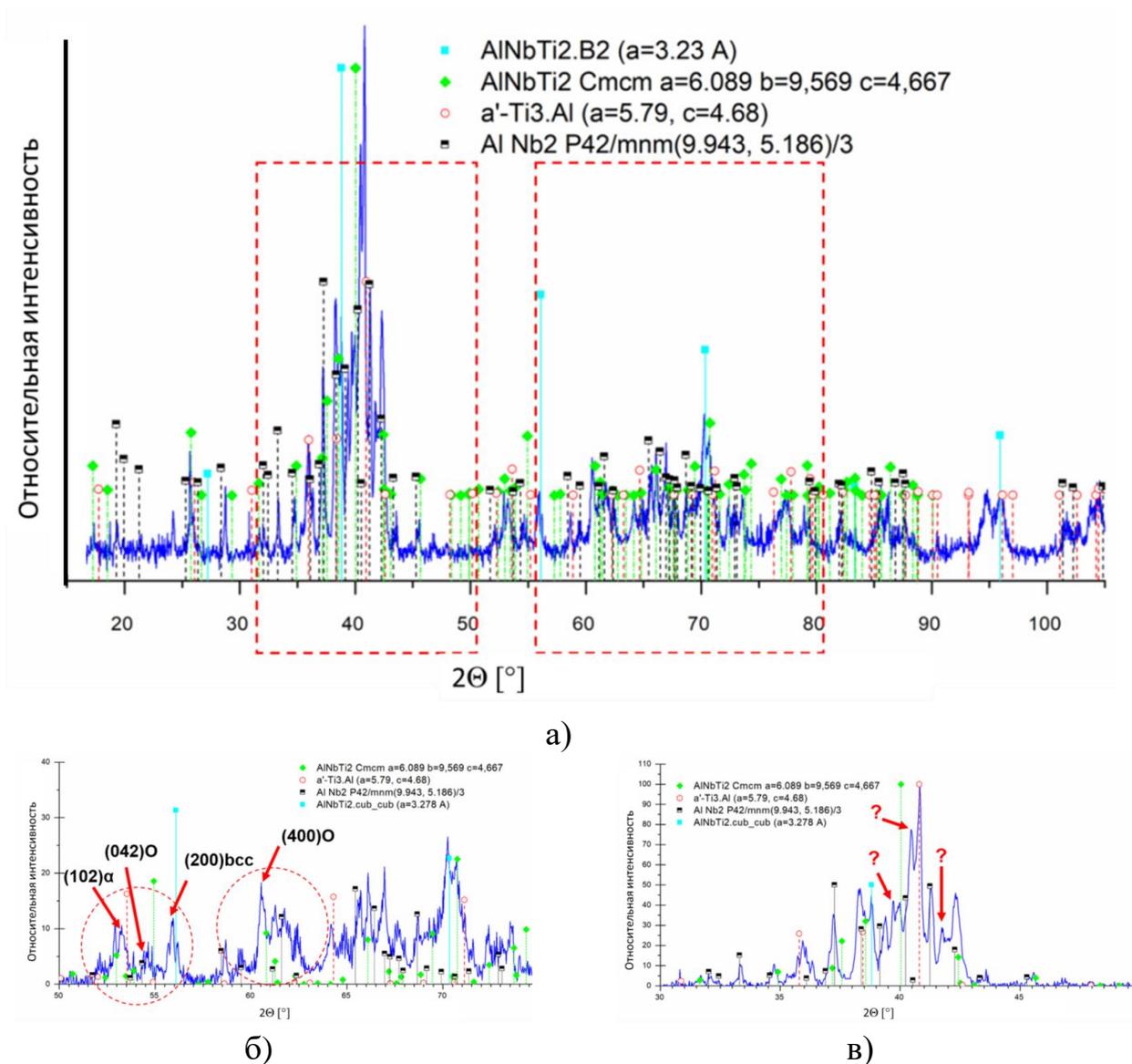


Рисунок 30 – Анализ дифрактограммы образца МА-1С, подвергнутого спеканию при температуре  $1300^\circ\text{C}$

Во многих работах [63-66,84,91,92], посвященных описанию материалов системы Ti-Al-Nb, близкой по составу к  $Ti_2AlNb$  обсуждается механизм образования O-фазы мартенситным превращением из соответствующих по составу  $\alpha'$  и  $\beta$ /(B2) фаз, в процессе спекания соответствующих сплавов при температурах ниже  $1300^\circ\text{C}$ . Многие авторы в своих работах [63-66,84,91,92] упоминают также, что выделения O-фазы в этом случае имеют сопряжения основных кристаллографических плоскостей с определенными кристаллографическими плоскостями материнских фаз. Следуя такому

принципу, можно с определенной степенью осторожности предполагать наличие в структуре выделений  $O_1$ - и  $O_2$ - фаз, сопряженных с кристаллическими решетками материнских  $Ti_3Al$  и  $AlNb_2$ . Менее вероятной может являться образование  $O$ -фазы, в пределах структуры, которой сформированы две подрешетки, образованные за счет упорядочения положений атомов алюминия и ниобия.

Структура  $O$ -фазы ( $Ti_2AlNb$ ) описывается, как упорядоченная по всем трем элементам. В то же время, в большом количестве исследований наличие  $O$ -фазы и ее свойства исследуют после предварительного отжига и закалки соответствующих сплавов. В некоторых исследованиях при этом в характеристиках фазы оговаривают степени ближнего и дальнего порядка, вероятно именно атомов алюминия и ниобия. Во всех описанных структурах ударения ставятся на отражения от основной решетки на базе  $\alpha$ - или  $\beta$  титана, в то время как отражениям атомов Nb не уделяется должного внимания.

Описанные в данном исследовании отклонения дифракционных пиков от положений линий фаз, принятых для идентификации фазового состава, вполне ожидаемы и вероятны ввиду достаточно широких областей гомогенности всех фаз.

Ввиду отсутствия в микроструктурах образцов структурных составляющих, строго соответствующих элементным составам фаз, представленных в базе данных, было бы опрометчивым ожидать их появления в экспериментальных образцах с теми же составами, параметрами решетки, относительными интенсивностями линий. Для строгой идентификации и индексации линий всех фаз необходим дотошный анализ, основанный как минимум на вариативном подборе параметров решетки всех из идентифицируемых фаз, желательно с учетом знания о влиянии на интенсивность отражений атомов каждого из элементов, составляющих кристаллическую решетку. Такой анализ может быть относительно легко проведен для дифрактограмм однофазных образцов, но с увеличением количества фаз, имеющих к тому же сопряжения по кристаллографическим плоскостям, становится не простой системной задачей.

В этом плане важным в данном исследовании и практически не описанным в работах почти всех авторов является факт присутствия тетрагональной фазы типа  $AlNb_2$ , который присутствует во всех дифракционных картинах, спеченных методом ИПС образцов составов  $Ti_2AlNb$ , исследованных в этой работе. Судя по результатам картирования элементного состава и определения локальных элементных составов структурных составляющих, в атомном составе кристаллической решетки этой фазы явно присутствует титан в малых количествах, что, однако не приводит к существенному отличию наборов пиков, приведенных в карточках базы данных для этой фазы от экспериментально обнаруживаемых пиков на дифрактограммах. Это в какой-то мере говорит о стабильности кристаллической структуры.

Обсуждая присутствие фазы типа  $AlNb_2$  в фазовом составе образцов следует упомянуть, что приведенные выше результаты анализа не учитывают

вероятные фазы, содержащие углерод в элементном составе. Вместе с тем, например в образцах, прошедших ИПС при температуре 1300°C с хорошей степенью соответствия удается идентифицировать наборы пиков с фазами на основе карбида титана. В большом количестве исследований анализ свойств материалов системы  $Ti_2AlNb$  проводился либо на литых сплавах, полученных дуговой переплавкой, либо спекался в условиях, исключающих присутствие углерода. В исследованных нами образцах при спекании использовались пресс-форма и пуансоны-электроды из графита, что приводило, в частности к заметному образованию карбидов на контактных поверхностях образцов. Аналогичным примером может являться кристаллизация циркония в виде фаз  $Zr(C,O)_x$  с объемно-центрированной кубической решеткой типа CsCl вместо  $\alpha$ - $Zr(O)$  гексагональной сингонии в сплавах системы U-Zr-O, в присутствии относительно малых содержаний углерода. Однако методами обычного механического воздействия, а именно шлифованием контактных поверхностей можно убрать слой образованных карбидов, глубина проникновения которых не превышает 500 мкм, из-за малого количества времени ИПС.

#### **4.2 Эволюция микроструктуры ИМС системы Ti-Al-Nb в зависимости от температуры ИПС**

Для всех образцов спеченных при 1000°C характерна неоднородная многофазная структура (интерметаллидные фазы  $\alpha_2$ ,  $AlNb_2$ , B2, O) без пор и трещин с массивными выделениями непрореагировавшего ниобия. Изображения поверхности неоднородной структуры образцов спеченных при 1000°C в режиме композиционной съемки, полученные с помощью СЭМ, представлены на рисунках 31, 32. Для всех образцов в областях, прилегающих к выделениям непрореагировавшего ниобия, наблюдается образование зерен B2-фазы с присутствием на них выделений O-фазы, характер распределения и формы которых различны как в объеме одного образца, так и в других образцах.

Увеличение температуры спекания до 1200°C, во всех образцах привело к заметному снижению неоднородности структуры получаемых материалов. Основной матрицей поверхности для данных образцов является B2-фаза. Объемная доля фазы- $\alpha_2$  существенно сократилась, однако изменения размеров не заметно. Фаза  $\alpha_2$  во всем объеме материала разделена между собой зернами фазы B2. Таким образом, для образцов, спеченных как при температуре 1000°C, так и при 1200°C характерно повышенное содержание B2 фазы, которая является основной матрицей для всех образцов вне зависимости от температуры спекания.

В микроструктуре полученных образцов вне зависимости от размеров частиц алюминиевой составляющей, были обнаружены отдельные зерна фазы B2, где наблюдалось образование Видманштеттовой структуры. Кроме этого, в образцах, полученных из механоактивированных порошков в течение 20 мин. (МА-1С, МА-1Па и МА-1П) кроме O-фазы наблюдалось присутствие небольшого количества  $\alpha_2$ -фазы и фазы  $AlNb_2$ .

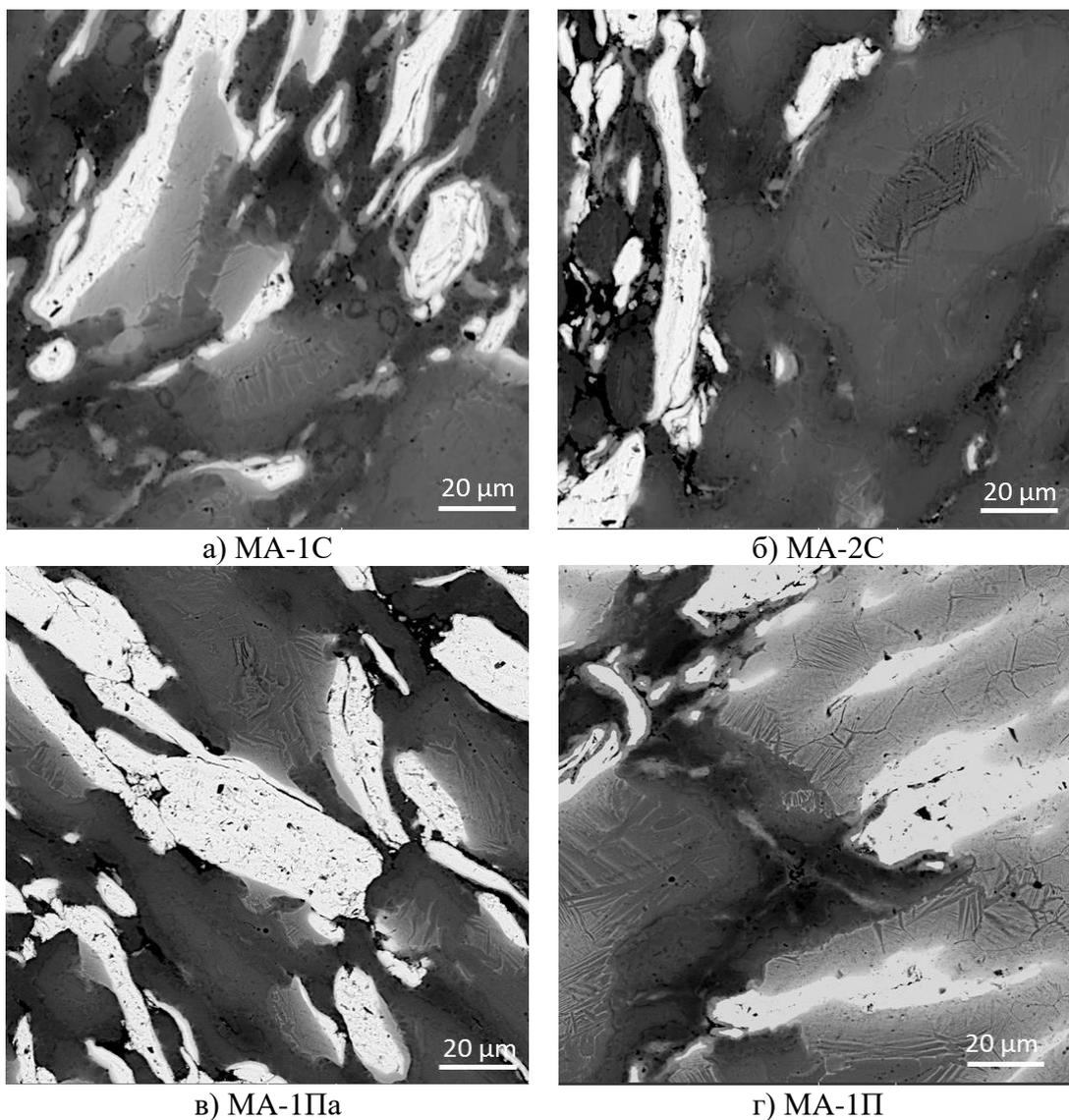


Рисунок 31 – СЭМ-изображения образцов системы Ti – 25Al – 25Nb (at %), спеченных при 1000 °С / 5 мин. / 20 МПа

Поверхности образцов спеченных при 1200 °С являются преимущественно четырехфазными с островным распределением двух крупных образований с составом  $AlTi_{2+x}Nb_y$  и  $(Al_zTi_{1-z})Nb_{2+x}$  ( $x \sim 0,2 \div 1$ ;  $y \sim 0,05$ ;  $z \sim 0,5 \div 0,7$ ). На центральных участках с высоким содержанием ниобия состав соответствует  $(Al_zTi_{1-z})Nb_{5+x}$ , в центральной части и на периферии состав соответствует  $(Al_zTi_{1-z})Nb_2$ . Состав еще одной структурной составляющей близок к  $(Al_yNb_{1-y})_2Ti_3$  и наиболее приближен к составу  $O-AlNbTi_2$  фазы.

Увеличение температуры спекания до 1200 °С приводит к существенным изменениям размеров и распределению O-фазы. Данная фаза приобрела более крупную, пластинчатую структуру толщиной 10 мкм и длиной до 50 мкм и в основном сконцентрирована в теле зерен В2. Это объясняется тем, что более высокая температура обеспечивает более активную энергию для диффузионного процесса, который ускоряет рост пластинчатой оболочки O-фазы. Еще одной особенностью O-фазы при данной температуре является ее

распределение на границе раздела В2/ $\alpha$ 2, которая играет роль диффузионного барьера между фазой  $\alpha$ 2 и В2, ограничивая рост размера этих фаз.

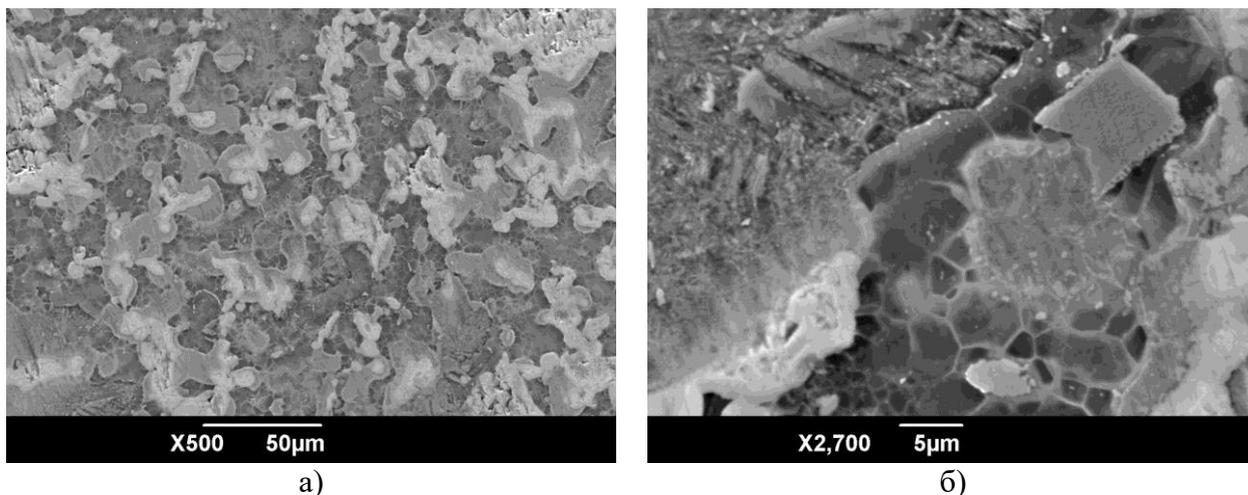


Рисунок 32 – Обширное новообразование фазы с сетчатой структурой на поверхности образца после ИПС при 1000 °С

Следует отметить, что распределение  $\text{AlNb}_2$  - фазы на поверхности всех образцов при температуре спекания 1200 °С имеет четкие границы и сосредоточены вокруг включений непрореагировавшего ниобия, обволакивая их. Однако, при исследовании микроструктуры образцов порошковых композиций МА-1Па и МА-1П, наблюдается скопление данной фазы в виде коротких игольчатых включений толщиной до 2-3 мкм и длиной 10 – 15 мкм, распределенные по всей границе зерен фазы В2, и в отдельных случаях в теле зерен фазы В2 (рисунок 33).

В тоже время увеличение температуры спекания привело к образованию в образцах структуры, похожей структурам, полученным при 1000 °С. За некоторое отличие можно принять уменьшение размеров областей структур гексагональной  $\text{Ti}_{3-x}\text{AlNb}_{0.1-y}$  фазы (темные), областей, богатых ниобием (рисунок 33 а,б). Не смотря на кажущееся увеличение объема основной матричной (серая) структуры, значительных изменений в фазовом составе образцов (в том числе и в содержании орторомбической  $\text{O-NbAlTi}_2$ ) при переходе от 1000 °С к 1200 °С визуально не наблюдается.

Таким образом, при спекании механоактивированной порошковой композиции при 1200 °С формируются фазы с высоким содержанием титана ( $\text{Ti}_{3-x}\text{AlNb}_{0.1-y}$ ) и ниобия. Эта структурная составляющая образует двухфазную, близкую к «ламельной» и/или видманштеттовой структуру (рисунок 34). Средний элементный состав ее отвечает формуле  $\text{Nb}_{2,2}\text{Al}_{2,2}\text{Ti}_{5,6}$ , при этом четко выявляемых различий в составах тонких (более темных) выделений и основной (более светлой) фаз нет. Острова металлического ниобия окружены без четкой фазовой границы слоем с шириной 2÷3 мкм ячеистой (возможно, двухфазной) структуры со средним составом от  $\text{Nb}_2\text{AlTi}$  до  $\text{Al}(\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_3$ . Оценочные

отношения объемных долей  $\beta$ -Nb,  $Nb_2AlTi$ ,  $Nb_{2,2}Al_{2,2}Ti_{5,6}$  и  $Ti_{3-x}AlNb_{0.1-y}$  составляют 10:15:50:25, соответственно. Изменения фазового состава характеризуются увеличением в 2 раза объемной доли тетрагональной фазы, уменьшением вдвое ее объема при сохранившихся объемах остальных фаз.

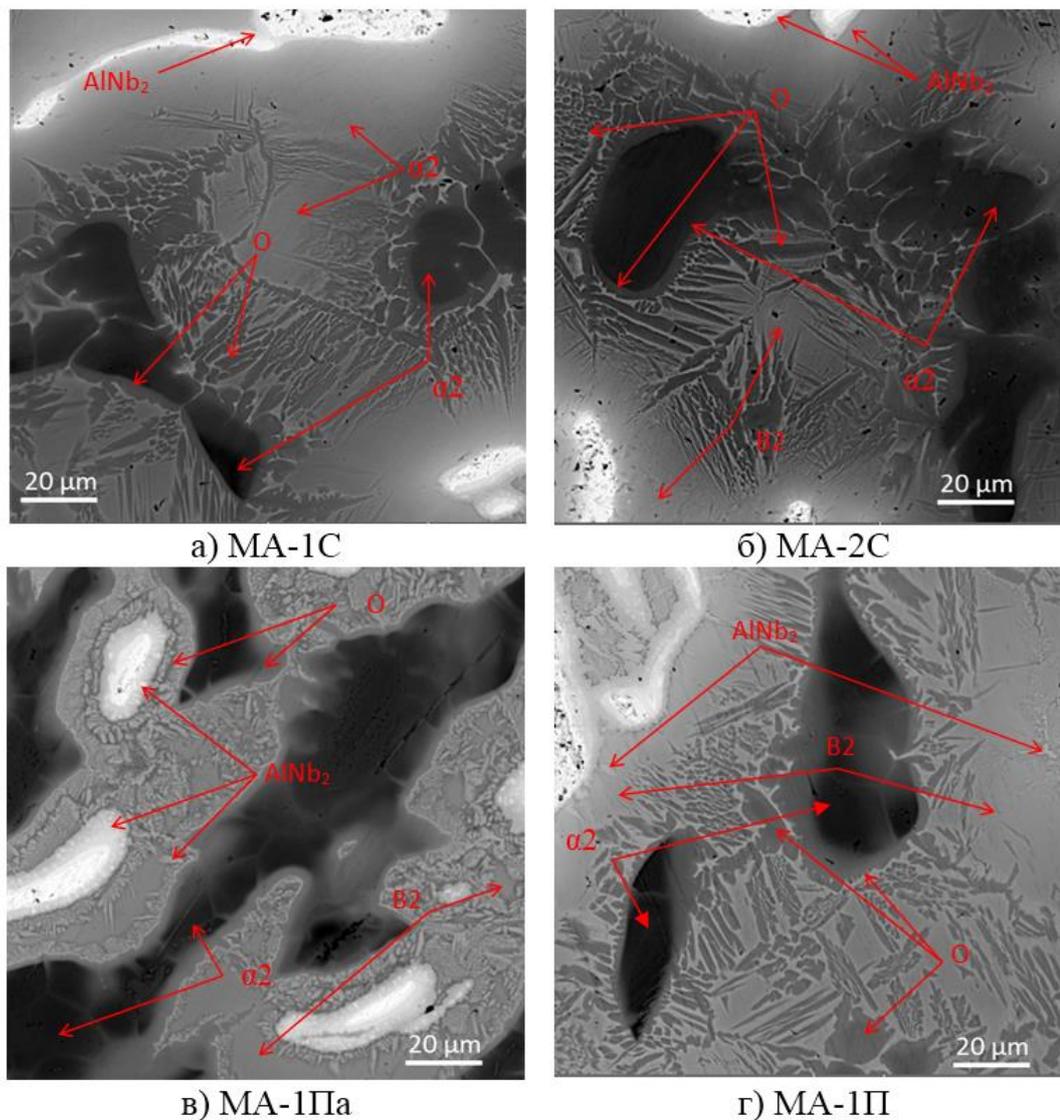


Рисунок 33 – СЭМ-изображения образцов системы  $Ti - 25Al - 25Nb$  (at %), спеченных при  $1000\text{ }^\circ C / 5\text{ мин.} / 20\text{ МПа}$

Таким образом, область существования кубического типа  $Nb_3Al$  и тетрагональной фазы типа  $Nb_2Al$  следует принять переходный слой вокруг зерен  $\beta$ -Nb, область существования гексагональной фазы типа  $Ti_3Al$  – крупные скопления «темной» (кажущейся прозрачной) структуры. Областью формирования выделений орторомбической фазы следует принять область с ламельной структурой. Вопрос о количестве и составе кристаллических фаз, сосуществующих с  $O-NbAlTi_2$ , остается открытым.

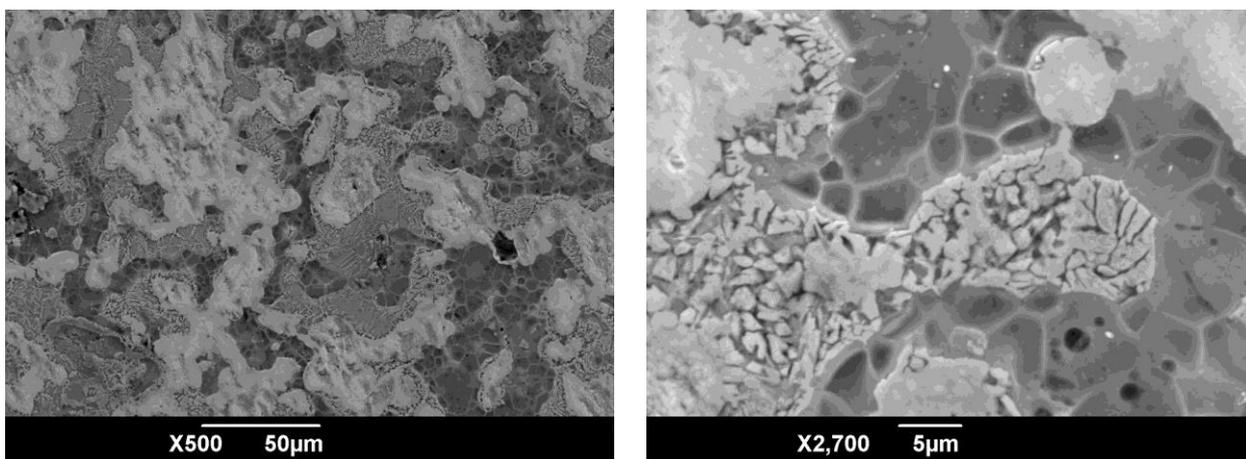


Рисунок 34 – Микроструктура поверхности образца после ИПС при 1200 °С (расширение однородной матричной структуры)

По результатам электронно-микроскопических исследований видно, что распределение и морфология О-фазы носит разносторонний характер, который зависим в большей степени от размеров частиц Al в исходной шихте и режимов процесса предварительной МА. Так, для образцов МА-2С, МА-1П и МА-1Па, присуще присутствие широкой пластинчатой структуры О-фазы с размером менее 8 мкм в теле зерен фазы В2. В тоже время, как видно из рисунка 34 по всей границе зерен фазы В2 и  $\alpha_2$  наблюдаются длинные выровненные планки О-фазы, которые создают некий потенциальный барьер между основной В2 и  $\alpha_2$  -фазой. В образцах МА-2С и МА-2П зафиксировано наличие 2-3 мкм глобулярных скоплений О-фазы в теле зерна В2 – фазы, тогда как в образце МА-2П обнаружено наличие О-фазы округлой формы с средним диаметром 18 мкм. По границам данной О-фазы обнаружено изменение стехиометрического состава, где наблюдается сплошной участок, обедненный ниобием. С.Л. Boehlert и др. [118] объясняют данный эффект в образцах разложением метастабильной фазы В2 на фазу  $\alpha_2$  и/или О в результате множественных превращений при спекании и последующем охлаждении в печи. Особенностью распределения О-фазы в образце с алюминиевой стружкой в исходной шихте и механоактивированного в течении 20 мин. (МА-1С), является присутствие тонких сплошных прожилок О-фазы по всей границе игольчатых включений  $AlNb_2$ -фазы.

Наиболее существенные различия в фазовом составе обнаружены в образцах, спеченных при температуре 1300 °С. Повышение температуры спекания привело к образованию однородных по элементному распределению структур за счет почти полного растворения и перераспределения ниобия и титана. Структура образцов после спекания может быть охарактеризована как равномерная, преимущественно двухфазная, состоящая из орторомбической и кубической фазы, близких по элементному составу к  $NbAlTi_2$ . Для структур

образцов характерны выделения избыточной фазы состава  $Ti_{0.95}Nb_{0.05}$ . В структуре образцов можно выделить области с крупной и мелкой видманштеттовой сеткой. На поверхности образцов наблюдаются локальные участки, состоящие из выделений тетрагональной  $Nb_2Al$  типа и гексагональной  $Ti_3Al$  фаз, с существенным преобладанием В2 и О фазы.

Наблюдение за микроструктурой образцов, спеченных при температуре  $1300^\circ C$  выявило ряд особенностей в распределении и в содержании основных фаз. Об этом свидетельствуют изображения поверхности образцов, полученные с помощью СЭМ. На рисунке 35 представлены СЭМ - изображения сплавов  $Ti - 25Al - 25Nb$  (at %). Видно, что в образцах, спеченных при температуре  $1300^\circ C$ , происходит практически полная диффузия непрореагировавшего ниобия (таблица 13) и титана, при этом на всех образцах четко выявлены границы зерен фазы В2. Вероятно, это обусловлено распадом большей части фазы  $Ti_3Al$ , которая формируется в процессе спекания. По-видимому, на стадии спекания элемент ниобия активно диффундирует и проникает в межзеренную границу  $Ti_3Al$ , а частицы  $Ti_3Al$  - фазы с большим средним размером разбиваются на множество мелких глобулярных включений и осаждаются на границах В2- фазы [118, с. 2309]. Кроме того, атомы ниобия/алюминия занимают позиции  $Ti$  в В2- фазе и образуют О-фазу на границах зерен. Таким образом, микроструктура образцов при данной температуре состоят, в основном, из частиц В2+О - фаз, и композиция становится более однородной. Однако, как видно из рисунка 35 на границах зерен В2 - фазы все еще встречаются глобулярные осадения прерывистого характера и длинные выровненные планки  $Ti_3Al$  - фазы, которые расположены параллельно границам зерен В2.

Следует отметить, что распределение  $AlNb_2$  - фазы на поверхности образцов при температуре спекания  $1300^\circ C$  привело к образованию грубокристаллического дендритного строения из частиц данной фазы. Распределение частиц  $AlNb_2$  - фазы имеет две основные особенности. В первом случае основная доля частиц имеет форму пластин, которые в поле шлифа выглядят иглами толщиной до 5 мкм и длиной 20 – 25 мкм и расположены преимущественно на тройных стыках В2 - фазы (рисунок 35в), и вырастают иглами в тела зерен и границы фаз В2.

Во втором случае аналогичный вид распределения, который был характерен образцам, спеченным при  $1200^\circ C$ , скопления в виде коротких игольчатых включений, распределенные по всему диаметру зерен В2 (рисунок 35г), создающие некий потенциальный барьер толщиной 4 – 5 мкм между основной В2 - фазой и граничной О-фазой. Если первый вид распределения фазы  $AlNb_2$  характерен для всех образцов, то второй вид относится в основном к образцу МА-1С. Возможно, из-за короткого времени технологических процессов (МА и ИПС) и плохой диффузионной способности, остаточный Nb в

порошковой композиции МА-1С не может завершить реактивную диффузию и осажается в виде фазы  $\text{AlNb}_2$ .

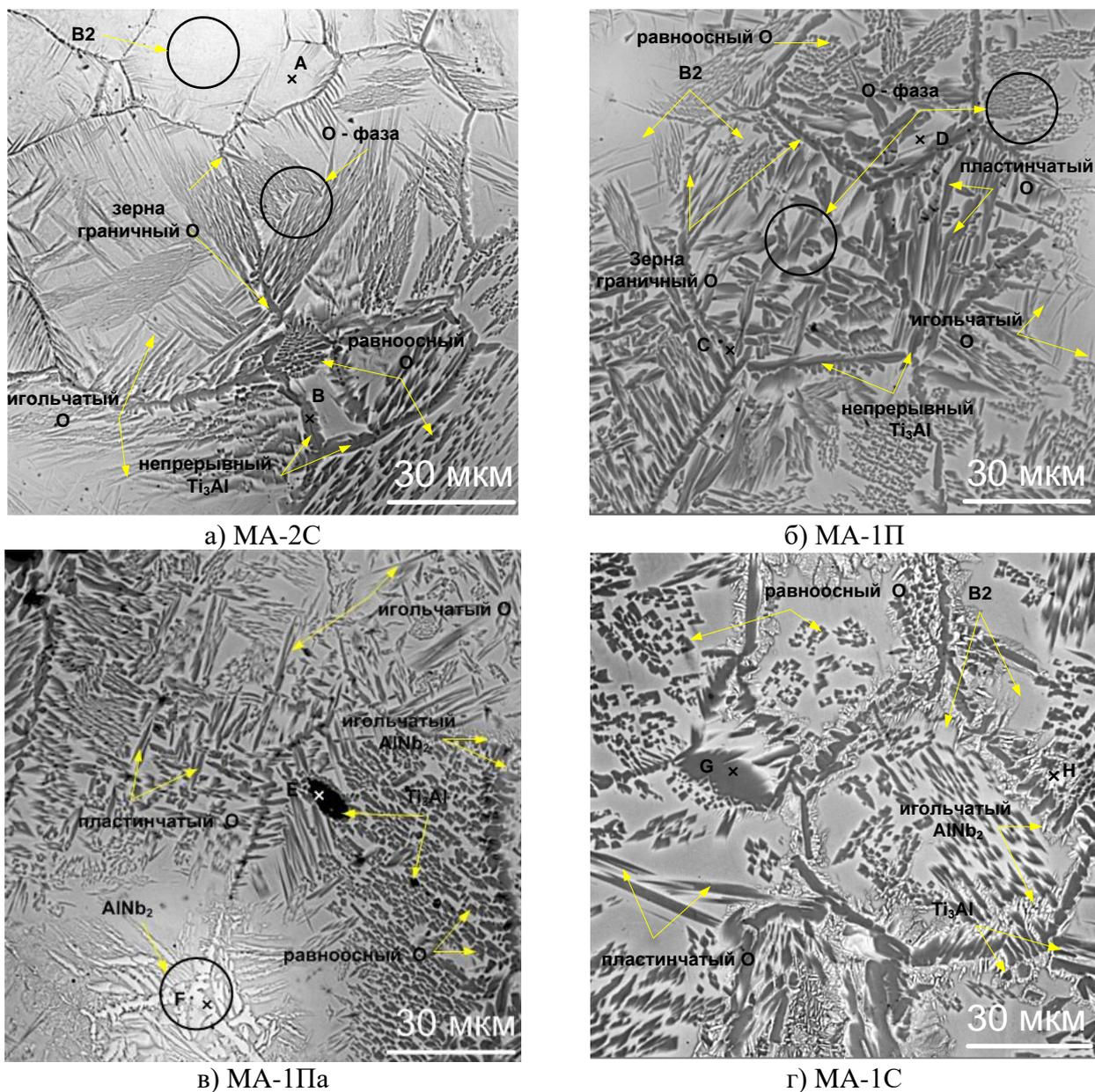


Рисунок 35 – СЭМ-изображения и РФА образцов системы  $\text{Ti} - 12,52\text{Al} - 43,08\text{Nb}$  (mass %) после ИПС при  $1300\text{ }^\circ\text{C} / 5\text{ мин.} / 20\text{ МПа}$

Таблица 13 – Результаты локального элементного анализа образцов ИМС после ИПС в массовых долях

Наименование	Al	Ti	Nb	Фаза	Наименование	Al	Ti	Nb	Фаза
A	15,87	56,37	27,75	<b>B2</b>	E	22,08	68,55	9,37	<b>Ti<sub>3</sub>Al</b>
B	25,83	51,03	23,14	<b>O</b>	F	13,62	19,50	66,89	<b>AlNb<sub>2</sub></b>
C	13,96	57,38	28,66	<b>Ti<sub>3</sub>Al</b>	G	28,14	50,42	21,44	<b>O</b>
D	29,52	58,47	12,02	<b>B2</b>	H	13,01	19,25	67,74	<b>AlNb<sub>2</sub></b>

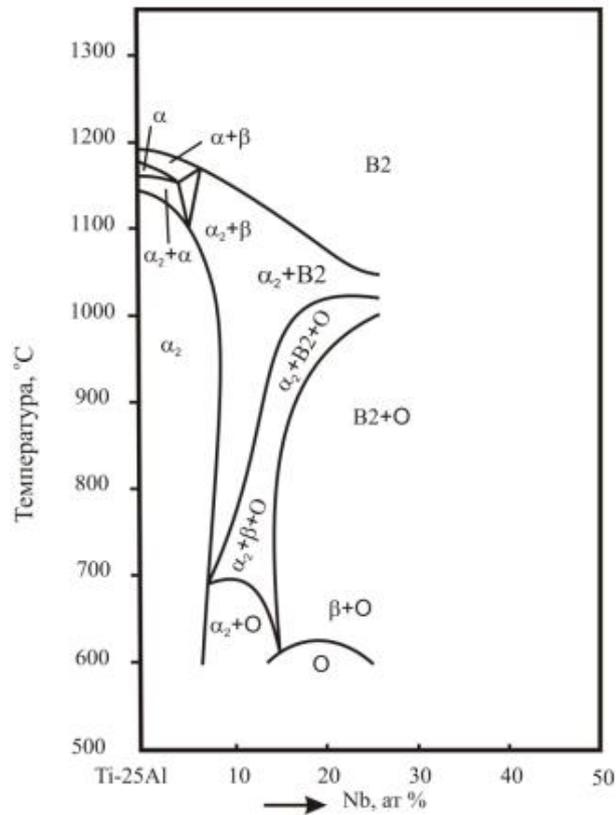
Как видно из рисунка 35, распределение О-фазы носит разносторонний характер. Микроструктуре образцов при данной температуре спекания характерно присутствие пластинчатой структуры О-фазы с длиной 10-25 мкм и толщиной 5-6 мкм, в тоже время наблюдается глобулярные скопления О-фазы, размерами от 2 до 5 мкм на отдельных участках.

Распределение О-фазы напрямую зависит от размеров частиц Al в исходной шихте и режимов процесса МА. К примеру, для образца МА-1С присуще присутствие глобулярных скоплении О-фазы в теле зерна В2 фазы, размеры которых варьируются в широком диапазоне, тогда как для образцов МА-1П и МА-1Па присуще присутствие широкой пластинчатой структуры и глобулярных скоплении О-фазы с размером менее 2 мкм. Интересно отметить и то, что эти два вида О-фазы могут находиться в отдельных зернах В2 фазы и в тоже время могут комбинироваться в одной матрице зерна фазы В2. Образец МА-2С, где МА проводился в течении 180 мин., отличается от других образцов отсутствием выше изложенных видов распределения О-фазы, и характеризуется присутствием ламелей в теле зерна, которые расположены перпендикулярно границам зерен В2 фазы и имеют различную длину и ширину.

### **4.3 Влияние высокотемпературного воздействия на структуру и фазовый состав ИМС системы Ti-Al-Nb**

В микроструктуре образцов ИМС системы Ti-Al-Nb, полученных методом комбинирования МА и ИПС, вне зависимости от размера частиц в исходной шихте наблюдался большой разброс по размерам и формам выявленной О – фазы. К тому же были обнаружены остатки непрореагировавшего ниобия и объемное количество вторичных фаз, таких как Nb<sub>2</sub>Al и α<sub>2</sub>, что в основном объясняется коротким временем выдержки при ИПС и последующим быстрым охлаждением. Водородоемкость ИМС системы Ti-Al-Nb зависит от фазового состава и структуры конечного продукта, контролировать и управлять которыми возможно применением термической обработки. Во избежание негативных последствий присутствием вторичных фаз, при процессах сорбции/десорбции, а также с целью получения преимущественно двухфазной микроструктуры О + В2, были проведены работы по термической обработке.

Термической обработке подвергались образцы МА-2С и МА-1П системы Ti-Al-Nb, прошедшие МА в течении 180 и 20 мин. и ИПС при температуре 1300 °С. Так как именно структурно-фазовое состояние данных образцов отличается от других более однородным распределением ламелей О-фазы и наиболее малой концентрацией непрореагировавшего ниобия. Подбор режимов термической обработки производился, прежде всего, на основе диаграмм состояния (рисунок 36) для сплавов на основе О-фазы (Ti<sub>2</sub>AlNb).



Политермический разрез Ti–25Al (ат.%) [118, с. 2319]

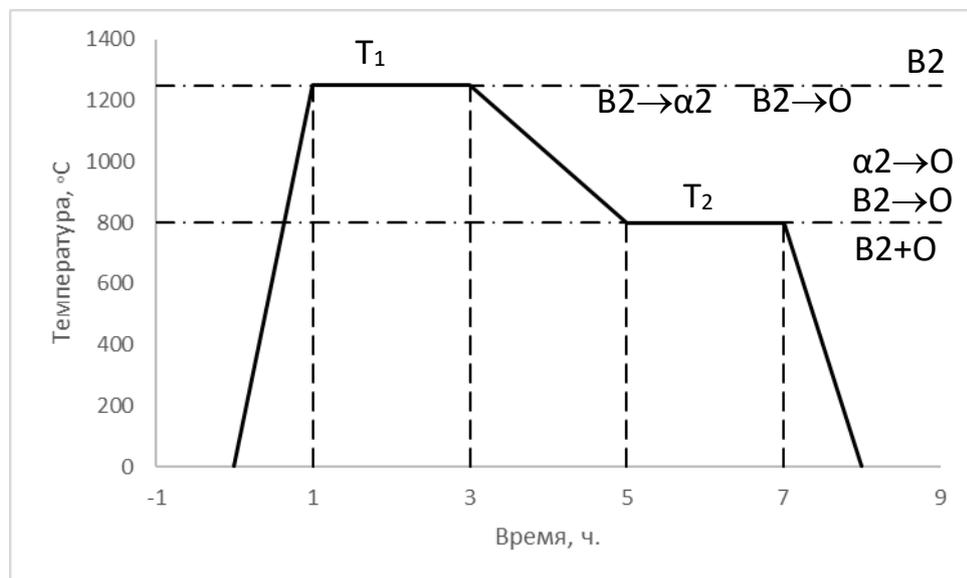


Схема термической обработки

Рисунок 36 – Политермический разрез Ti–25Al (ат.%) и схема термической обработки образцов системы Ti-Al-Nb

Согласно диаграмме состояния (рисунок 36а) термическая обработка проводилась в две стадии при 1250 и 800 °С с длительностью 2 ч (рисунок 36б).

Время выдержки было выбрано равным 2 ч, так как согласно авторам работы [31, с. 1415] термическая обработка при температуре 1250 °С с выдержкой 2 ч. обеспечивает полную диффузию непрореагировавшего ниобия за счет увеличения скорости его диффузии примерно в четыре раза. В процессе термической обработки при температуре  $T_1$  формируется однофазная структура (B2 - фаза). Скорость охлаждения от температуры  $T_1$  до  $T_2$  приводит к распаду B2-фазы на O и  $\alpha_2$ -фазы. Последующая двухчасовая выдержка при температуре  $T_2$  способствует образованию бимодальной структуры (O+B2). При данной температуре часть B2 фазы в процессе выдержки распадается на  $\alpha_2$  и O фазу [119], где в последующем  $\alpha_2$  фаза трансформируется в O фазу [92, с. 13]. Финальное охлаждение в печи регулирует толщину пластин первичной O-фазы.

В работах [120-122] отмечается, что основное значение имеет растворение и диффузия Nb при  $\alpha_2 \rightarrow O$  переходе. Так насыщенные Nb участки превращаются O- фазу, тогда как нехватка Nb приводит к выпадению  $\alpha_2$ - фазы. Авторы работы [121] считают, что данные превращения связаны с пересыщением  $\alpha_2$ - фазы ниобием, которые в последующем трансформируются из  $\alpha_2$ - фазы гексагональной решеткой в O - фазу.

В работе [14, с. 970, 123] авторы приводят результаты энергетически выгодной трансформации системы  $Ti_3Al-Nb$ , где с повышением содержания ниобия в сплаве Ti-25Al-12,5Nb (ат. %) увеличивается свободная энергия системы, которая сопровождается , сменой типа решетки с ГПУ на орторомбическую. Данную тенденцию можно прогнозировать и для сплавов с содержанием ниобия выше 12,5% (ат. %).

По результатам РФА образцов после отжига уверенно определялись линии фаз O и B2. Фазовый состав образцов MA-2C и MA-1П после термической обработки характеризовался преимущественно двухфазной. После термической обработки на дифрактограммах присутствие линии пиков фазы  $Nb_2Al$  не наблюдается. Результаты РФА образцов после двухстадий термической обработки приведены на рисунке 37 и в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты рентгеноструктурного фазового анализа.

Образец	Основные фазы, нм	Другие фазы, нм
MA-2C	$o-AlNbTi_2$ (CmCm; $a=0,689$ $b=0,956$ $Ti_2AlNb$ (B2) ( Pm-3m; $a=0,323$ );	$(Ti,Nb,Al)C$ (Im3m, $a=0,427$ ); $Nb$ (Im3m; $a=0,330$ ); $Ti_3Al$ ( $a=0,586$ , $c=0,470$ );
MA-1П	$o-AlNbTi_2$ (CmCm; $a=0,610$ $b=0,960$ $c=0,468$ ); $Ti_2AlNb$ (B2) (Pm-3m; $a=0,323$ );	

Таким образом, основными фазами в обоих композициях являлись орторомбическая фаза типа  $O-AlNbTi_2$  и кубическая B2 фаза. Параметры решетки кубической фазы составляли  $a=0.323$  нм в обоих образцах. После отжига в фазовом составе образцов отсутствуют идентифицируемые линии фаз типа  $AlNb_2$  или Nb. В тоже время, дифрактограмма образца композиции MA-1П содержала отклонения в профилях пиков основных идентифицированных фаз,

которые можно было присвоить твердому раствору на основе  $Ti_3Al$  или на основе  $\alpha-Ti$ .

Важной особенностью дифрактограмм с поверхности заготовок являлась хорошее соответствие относительных интенсивностей пиков обнаруженных фаз эталонным, что указывало на отсутствие текстурированности и крупных кристаллитов.

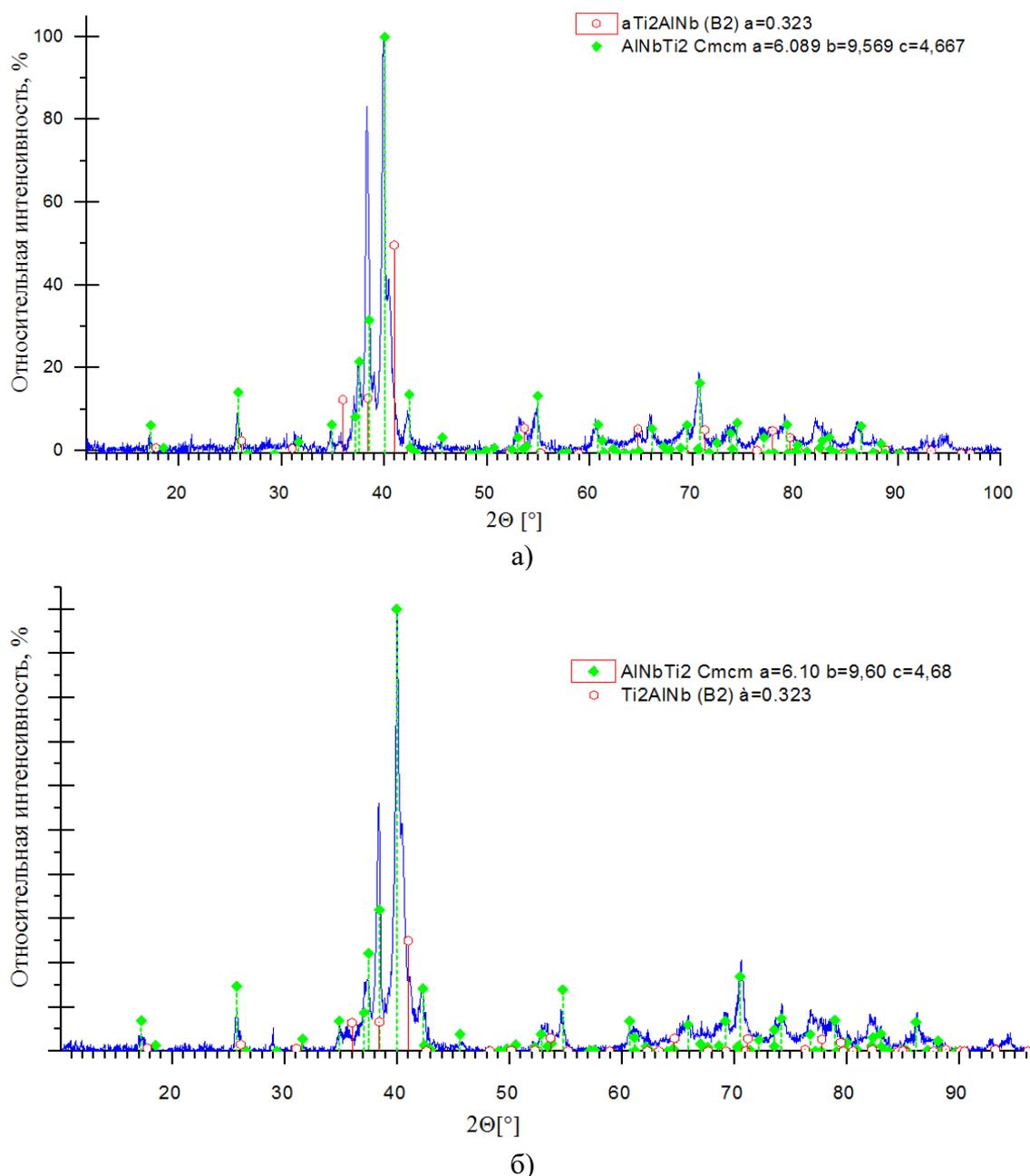


Рисунок 37 – Результаты РФА отожженных образцов, а) МА-2С, б) МА-1П

На рисунке 38 представлены микроструктуры образцов, после двухстадийной термической обработки. Как показано на рисунке 38а, после обработки микроструктура образцов характеризуется преимущественно бимодальной структурой. Кроме того, старение при  $800^\circ C$  в течение 2 часов согласно данным РФА привело к увеличению содержания выделений О-фазы.

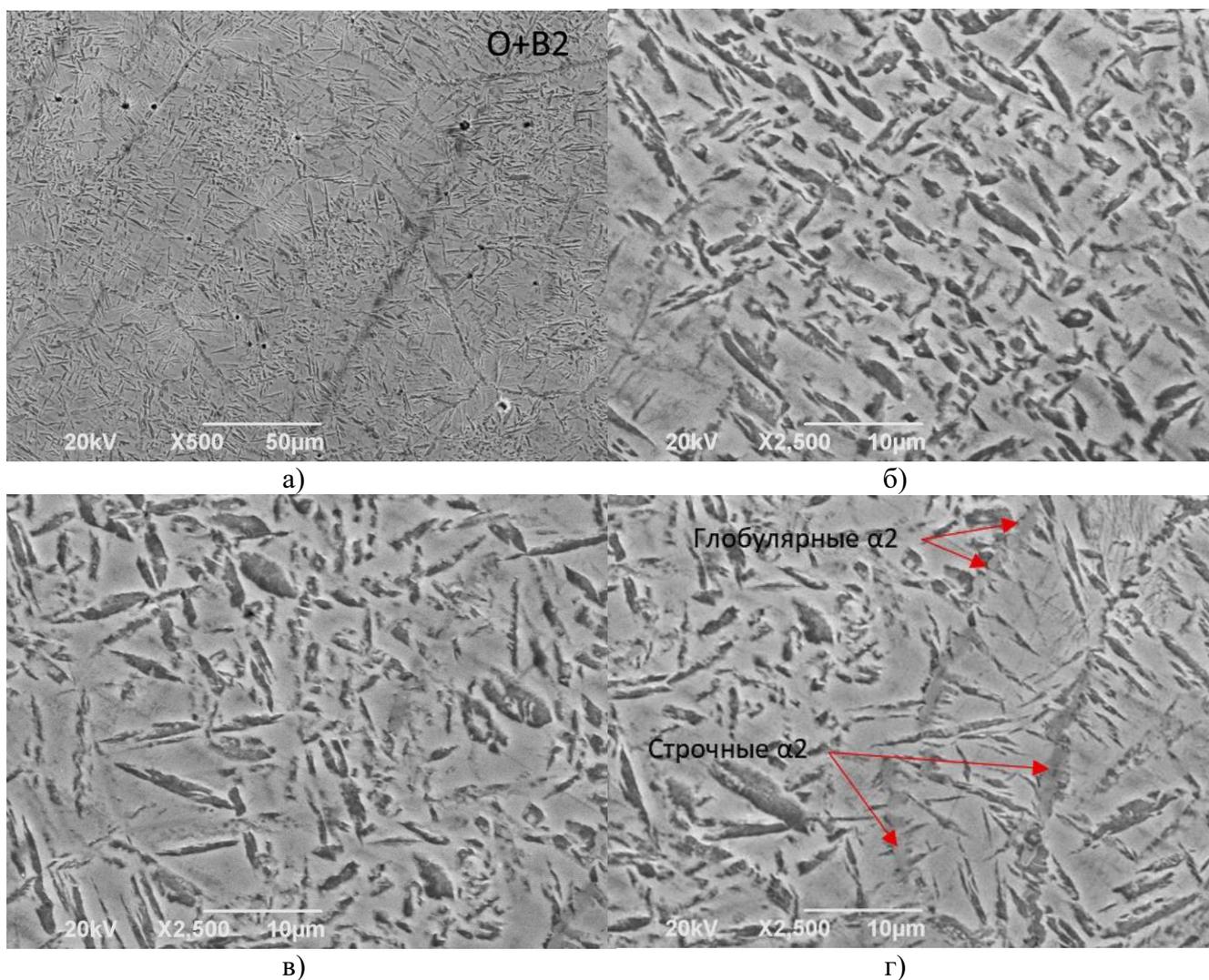


Рисунок 38 – Структура образцов ИМС системы Ti-Al-Nb после двухстадийной термической обработки

Результаты РФА и микроструктурного анализа подтверждают отсутствие в объеме образцов непрореагировавшего ниобия и фазы  $Nb_2Al$ . Однако на отдельных участках было обнаружено наличие глобулярных и строчных выделений фазы  $\alpha_2$ , которые преимущественно расположены на границах зерен B2 – фазы (рисунок 38г). К тому же, распределение O-фазы стало более равномерным, как по размерам, так и по формам. Большое количество глобулярных и пластинчатых частиц O-фазы выпало внутри и на границах зерен B2-фазы очерчивая их по периметру. Средняя толщина пластинчатых выделений O – фазы составляет 250 – 500 нм, при этом их длина в 10 раз превышает ширину. Размеры отдельных крупных выделений пластинчатой O-фазы на локальных участках доходит до 5 мкм. Средний размер зерна матрицы B2 после термической обработки увеличился на 20 % и составляет около 80 мкм, как показано на рисунке 38а. Таким образом после обработки наблюдаются только B2 и O-фазы, где O-фаза в микроструктуре образца сплава становится доминирующей. Выделения O-фазы равномерно распределены в

теле зерен В2 – фазы и хаотично расположены друг относительно друга. Элементный анализ структурных составляющих микроструктуры образца после отжига представлен на рисунке 39 и таблице 15.

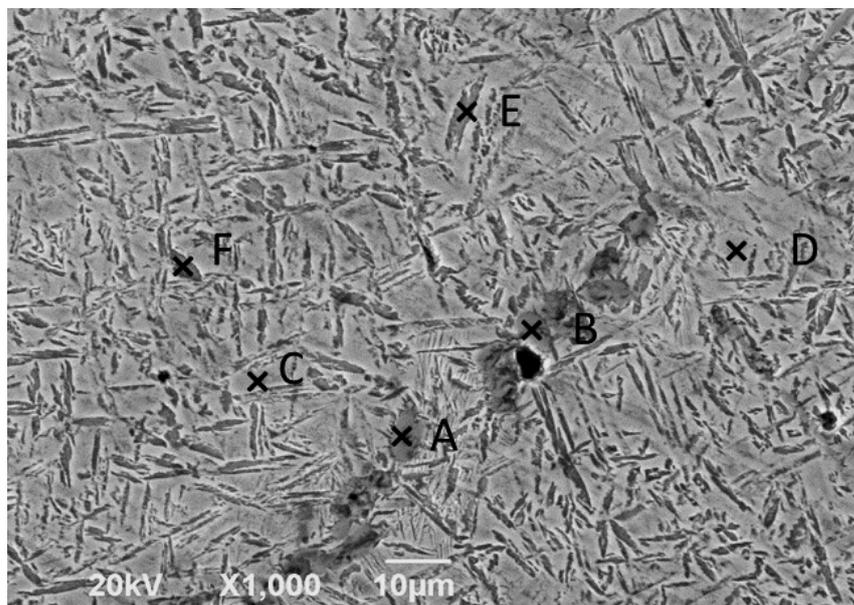


Рисунок 39 – Области локального элементного анализа и СЭМ изображения поверхности отожженного образца

Таблица 15 – Результаты локального элементного анализа

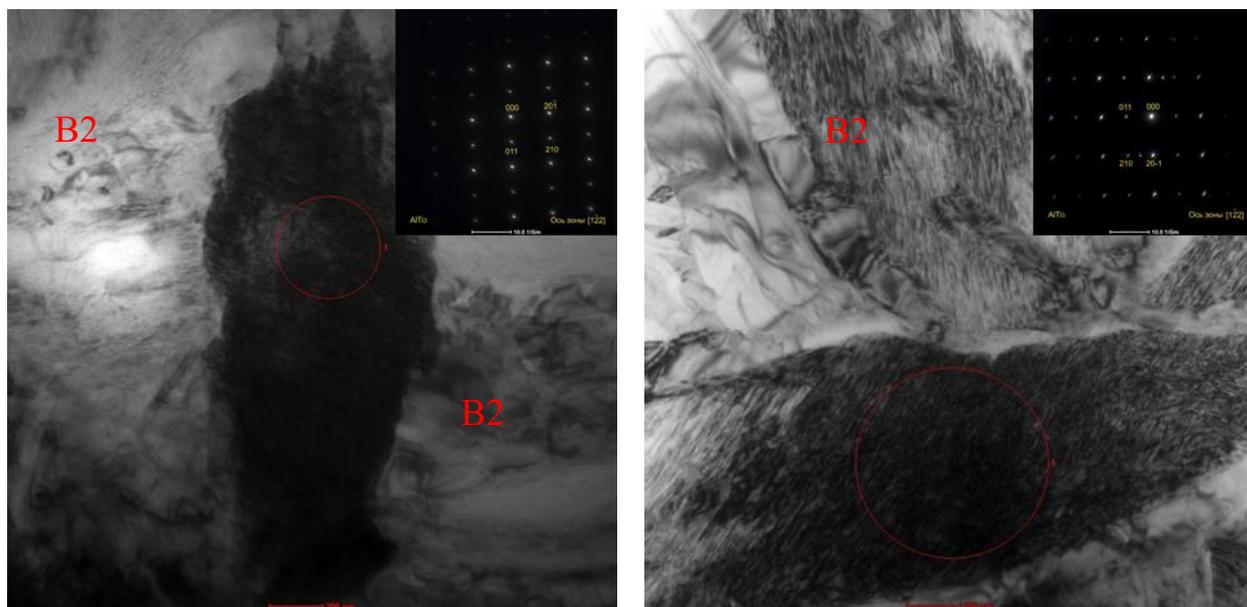
Наименование	Ti	Al	Nb	Фаза
A	69,30	23,48	7,22	$\alpha 2$
B	72,12	21,16	6,72	$\alpha 2$
C	48,18	22,18	29,64	B2
D	48,32	23,87	27,81	B2
E	53,23	25,99	20,78	O
F	51,58	26,48	21,93	O

Чтобы исследовать механизм образования тонкой пластинчатой O-фазы, выделяющейся в B2-фазах, была исследована микроструктура образцов с помощью ПЭМ. На рисунке 40 показаны микроструктуры образца МА-2С после термической обработки.

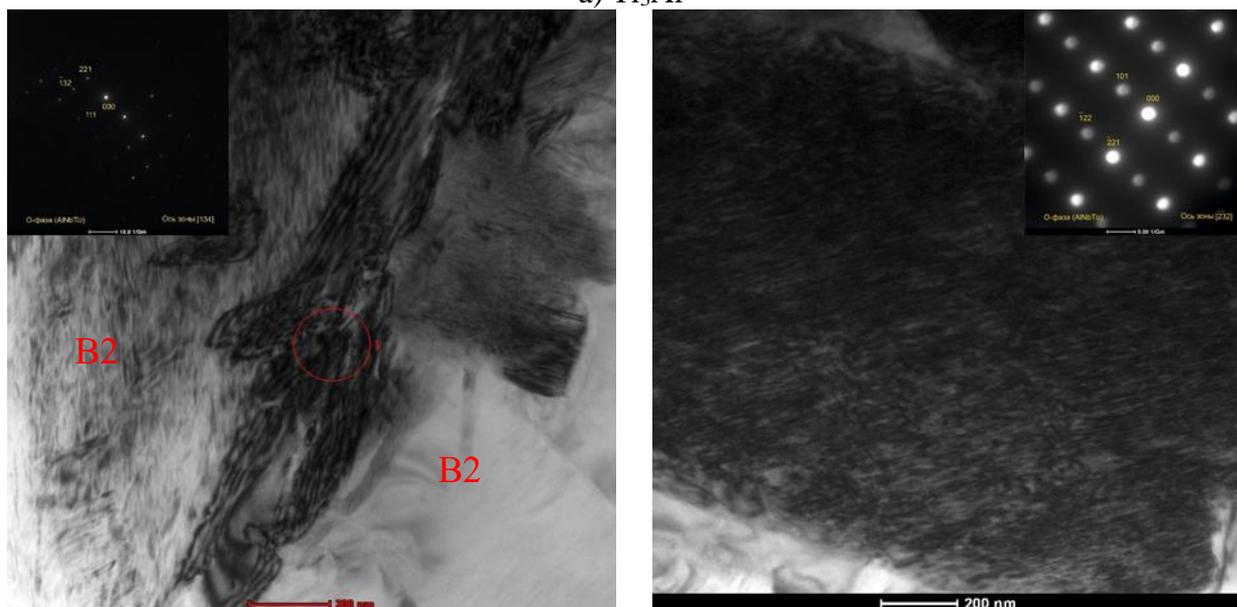
Согласно результатам ПЭМ, в зернах фазы B2 присутствуют не только мелкие пластинчатые O-фазы, но и наблюдается O-фазы глобулярного характера. Поскольку O-фаза происходит непосредственно из B2-фазы, трудно обнаружить разницу между их составами. К тому же  $\alpha 2$  фаза глобулярной и в тонкой пластинчатой форме, которые в основном распределены по границам фазы B2, также близки по элементному составу к основным фазам, за счёт замещения части титана ниобием.

Как видно из диаграммы при температуре отжига 800 °С сплав находится в двухфазной области O + B2, и фаза  $\alpha 2$  должна полностью распадаться. В связи с чем можно предположить, что большое количество фазы  $\alpha 2$  разлагается до

мелкодисперсной О фазы, тогда как обедненные ниобием  $\alpha_2$  выпадают на границах фазы В2. Таким образом, образование тонкой пластинчатой О-фазы является результатом диффузии ниобия.



а)  $Ti_3Al$



б)  $Ti_2AlNb$  (O)

Рисунок 40 – ПЭМ изображения выделений  $Ti_2AlNb$  и  $Ti_3Al$  фаз в матрице фазы В2, а) выделения фазы  $Ti_3Al$ , б) выделения фазы  $Ti_2AlNb$  (O)

#### 4.4 Выводы по главе

Исследования структурно-фазового состояния сплавов, полученных после предварительной МА и последующего ИПС композиции порошков  $Ti-25Al-25Nb$  at. %, показали следующие результаты:

- изменения фазового состава образцов при температуре спекания 1000 °С характеризуются процессами растворения частиц титана и ниобия жидкой фазой на основе алюминия. Первоочередному растворению подвергается структура частиц титана с образованием к 1000 °С однородной фазы состава  $AlTi_3$ . Кинетика растворения материала зерен ниобия характеризуется совместным проникновением титана и алюминия в структуру ниобия с образованием новых фаз;

- повышение температуры спекания от 1000 °С до 1200 °С приводит к расширению областей однородного элементного состава, содержащего продукты растворения ниобия и фазы состава  $AlTi_3$ . Элементный состав этих областей близок к  $NbAlTi_2$ , структура не неоднородна с признаками ламельного и/или видманштеттового распределения. Элементный состав фаз имеет незначительные вариации от среднего. В фазовом составе материала в этих областях содержится орторомбическая фаза  $NbAlTi_2$ , содержание которой не превышает 30% по объему;

- ИПС при 1300 °С привело к образованию сплошной макрооднородной, преимущественно двухфазной структуры, с высоким содержанием орторомбической  $NbAlTi_2$  – фазы. Оценка соотношения основных кристаллических фаз в структуре, в качестве которых идентифицируются орторомбическая  $NbAlTi_2$  - и B2 - фазы, методом Ритвельда в программном обеспечении «HighScore» дает значения на уровне 70%-60% и 30-40% при использовании разных эталонных карточек. Принципиальным остается вопрос о форме выделений и химическом составе тетрагональной  $Nb_2Al$  - фазы, так как ЭДС анализ не выявляет областей такого состава;

- в структуре образцов ИМС системы Ti-Al-Nb после двухстадийной термической обработки отсутствуют фаза  $AlNb_2$  и непрореагировавшего Nb. И за счет  $\alpha_2 \rightarrow O$ - превращения преобладает двухфазная структура, где доминирующей структурной составляющей является O фаза. В тоже время на границах зерен фазы B2 на локальных участках, обедненных ниобием,  $\alpha_2$ -фаза выпадает в виде глобулярных и пластинчатых выделений.

## 5 ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДВУХФАЗНОГО СПЛАВА (O+V2) СИСТЕМЫ Ti-AL-Nb В СРЕДЕ ВОДОРОДА

В данной главе приведены результаты исследования изменения структурно-фазового состава водородаккумулирующих материалов на основе системы Ti-Al-Nb после многократных высокотемпературных процессов гидрирования/дегидрирования. Также обсуждаются вопросы стабильности двухфазной структуры и водородоемкости образцов в процессе термоциклирования. Результаты исследования, приведенные в данном разделе, опубликованы в работах [94, 124, 125].

### 5.1 Результаты сорбционных свойств алюминидов титана с орторомбической структурой

Одним из способов определения содержания, поглощенного в процессе новодороживания является гравиметрический метод. Метод основан на определении изменения массы ИМС системы Ti-Al-Nb, которая вызвано абсорбцией водорода. Расчеты и результаты определения водородоемкости ИМС системы Ti-Al-Nb после термоциклических процессов сорбции/десорбции при температуре 500°C представлены в таблицах 16 и 17.

Как видно из расчетов уже при 1-ом цикле ИМС системы Ti-Al-Nb показывают довольно высокий уровень поглощения водорода, 3 мас%. Этому в первую очередь способствует температура насыщения 500°C. Увеличение количество циклов сорбции/десорбции приводит к увеличению содержания поглощенного водорода до 3,2 мас.%. При этом уже на 10 цикле гидрирования/дегидрирования наблюдается снижение содержания водорода до 2,98 мас.%.

Таблица 16 – Пример определения количества поглощенного водорода системой Ti-Al-Nb после 1 цикла гравиметрическим методом

<i>Наименование</i>	<i>50Ti25Al25Nb</i>			
	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Nb</i>	<i>H</i>
<i>Молярная масса, г/моль</i>	47,87	26,98	92,9	1,01
<i>Масса элементов, г</i>	<i>(0,5*m1)</i>	<i>(0,25*m1)</i>	<i>(0,25*m1)</i>	<i>m2-m1</i>
	0,096	0,048	0,048	0,006
<i>Массовая доля, %</i>	<i>Мас. %= (3 строка/сумма 3 строки)*100</i>			
	48,48	24,24	24,24	3,05
<i>Расчет атомной доли</i>	<i>Мас.%/Молярная масса</i>			
	1,01	0,90	0,26	3,02
<i>Атомная доля, %</i>	<i>Ат. %= (8 строка/сумма 8 строки)*100</i>			
	19,52	17,32	5,03	58,13

где m1= 0,191 г. и m2= 0,197 г.– масса образца ИМС системы Ti-Al-Nb до и после наводороживания, соответственно.

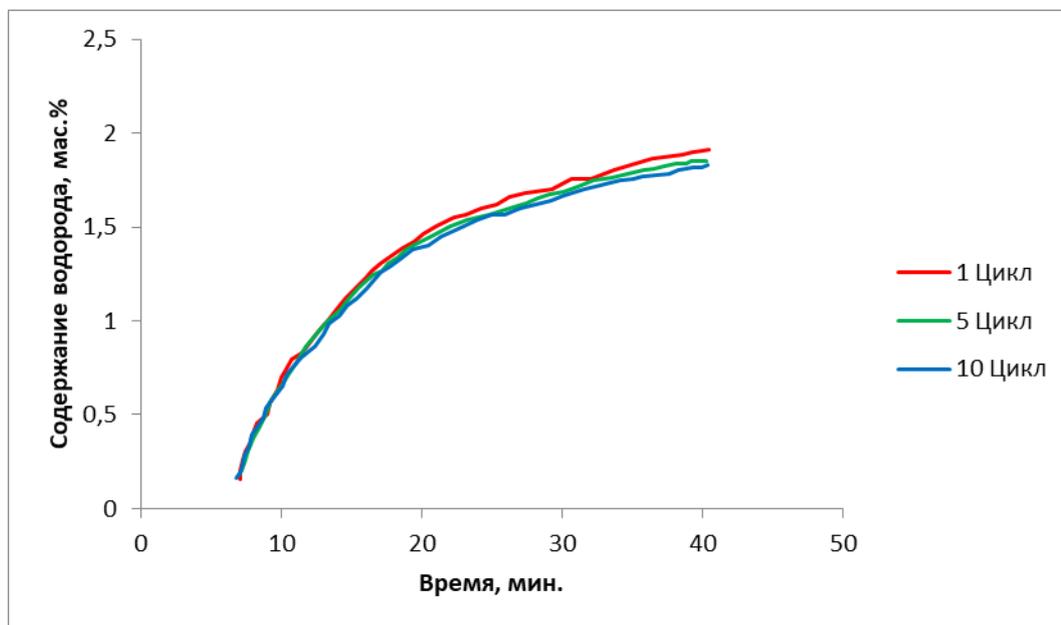
Таблица 17 – Мас.% и ат.% содержание водорода в ИМС системы Ti-Al-Nb после термоциклических процессов сорбции/десорбции, полученные гравиметрическим методом

Количество	m1, г	m2, г	m2-m1, г	Мас.%	Ат.%
1 цикл	0,191	0,197	0,006	3,05	58,13
5 цикл	0,1361	0,1406	0,0045	3,2	59,37
10 цикл	0,1267	0,1306	0,0039	2,98	57,63

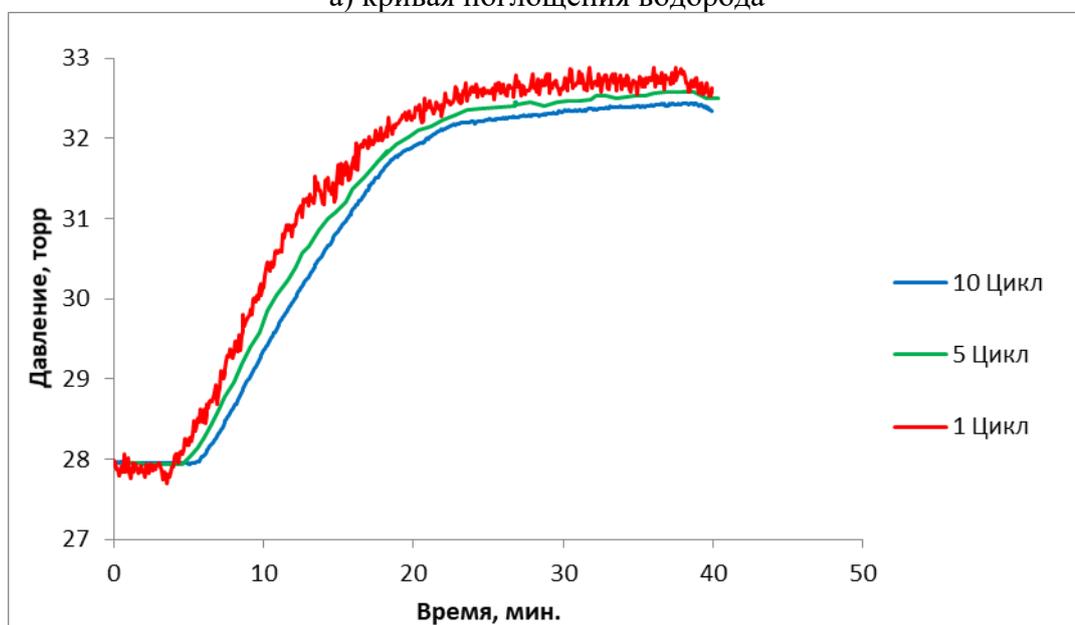
В тоже время нужно иметь в виду то, что определение содержания поглощенного водорода гравиметрическим методом носит оценочный характер. При высокотемпературных воздействиях есть вероятность окисления исследуемых образцов, долю и содержания которых невозможно учесть при расчетах. Масштаб окисления влияет на вес образца и, следовательно, на измерения массы.

В целом, результаты гравиметрии показывают, что увеличение количества циклов сорбции/десорбции влияет на поглощение водорода следующим образом: на начальном этапе с увеличением количества циклов процесса сорбции/десорбции содержание поглощенного водорода увеличивается, однако на 10 цикле концентрация водорода уменьшается. Уменьшение концентрации водорода с увеличением циклов сорбции/десорбции может быть связано со следующими причинами: (1) снижение растворимости водорода с увеличением циклов сорбции/десорбции; (2) образование оксидного слоя, которые могут служить защитным барьером при абсорбции; (3) выделение водорода из массы, вызванное высокой температурой процесса; (4) эволюция структурно-фазового состояния ИМС системы Ti-Al-Nb в процессе многократного термоводородного воздействия. Учитывая целостность поверхности образцов, механических повреждений, таких как растрескивание, расслоение или скалывание не наблюдалось ни на одном из исследованных образцов.

Испытания по исследованию сорбционных свойств и термоциклической устойчивости алюминидов титана с орторомбической структурой проводились при давлении водорода 41 Торр и температуре 500°C. В процессе всей длительности испытания, проводилась постоянная регистрация изменения давления в объеме ампульного устройства с исследуемыми образцами при заданной температуре насыщения. Кинетическая кривая поглощения водорода и изменение давления в процессе десорбции при термоциклических нагрузках в среде водорода представлена на рисунке 41



а) кривая поглощения водорода



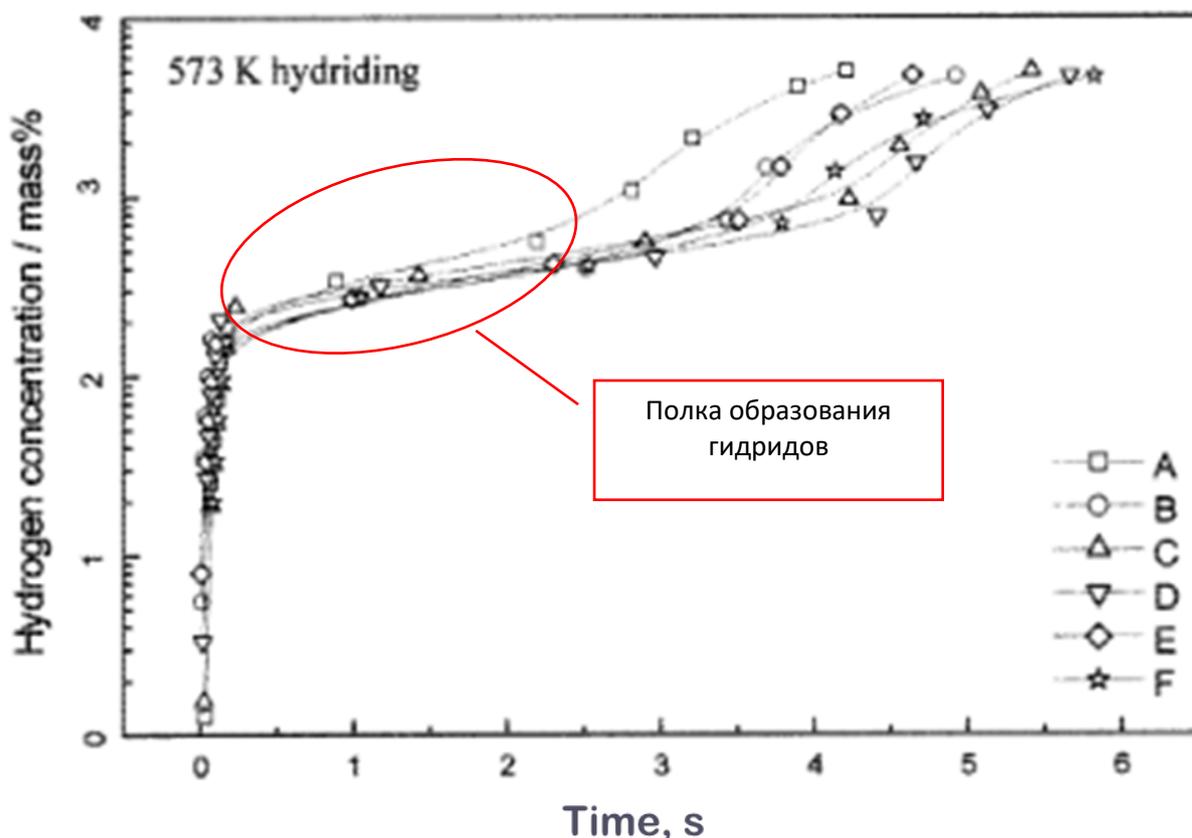
б) изменение давления в процессе десорбции

Рисунок 41 – Кривые поглощения водорода и изменение давления в объеме ЭУ в процессе десорбции образцами при термоциклических процессах сорбции/десорбции

Кинетическая кривая показывает (рисунок 41а), что содержание водорода увеличивается с увеличением времени насыщения. Согласно полученным результатам в начале испытаний в течении 5-6 мин., поглощение водорода практически не происходит, и с увеличением времени возрастает интенсивность поглощения до момента достижения равновесия. Для достижения равновесия при температуре 500°С и давлении 41 Торр требуется около 41 мин. Увеличение количества циклических нагрузок на образцы алюминидов титана системы Ti-Al-Nb не приводит к значительным изменениям

кинетических кривых поглощения водорода, что говорит о высокой степени стабильности сорбционных свойств полученных материалов.

Согласно авторам работы [126] (рисунок 42) при образовании отдельных гидридов, на кривых (P-C-T) сплавов-аккумуляторов водорода образуется полка для равновесного давления, что указывает на образование гидрида. Однако в наших экспериментах в плоть до 10 цикла (рисунок 41а) образование полки не обнаружено. То есть можно утверждать, что в нашем случае поглощаемый водород растворяется в решетках имеющихся фаз, без образования отдельных гидридных фаз.



(A),  $Mg_9Ti_1$  – 10 мас. % Ni (B),  $Mg_9Ti_1$ –20 мас.% Ni (C),  $Mg_9Ti_1$  (D),  $Mg_9Ti_1$  –10 мас.% Ni (E) and  $Mg_9Ti_1$ –20 мас.% Ni (F) при 573 K

Рисунок 42 – Кривые давление – состав – изотерма для  $Mg_9Ti_1$  [126, с. 587]

Временная зависимость скорости поглощения водорода исследуемыми образцами при температуре 500°C и давлении 41 Торр представлена на рисунке 42. Как видно из рисунка скорость поглощения водорода повышается с увеличением времени насыщение, поскольку диффузия водорода представляет собой процесс термической активации, то есть уже с 3 мин. испытания, скорость поглощения водорода начинает повышаться и по истечению 5 мин. доходит до своего максимума. Необходимо иметь в виду, что данная зависимость характерна для двухфазных (B2+O) сплавов системы Ti-Al-Nb, которые насыщались водородом при температуре 500°C и давлении 41 Торр.

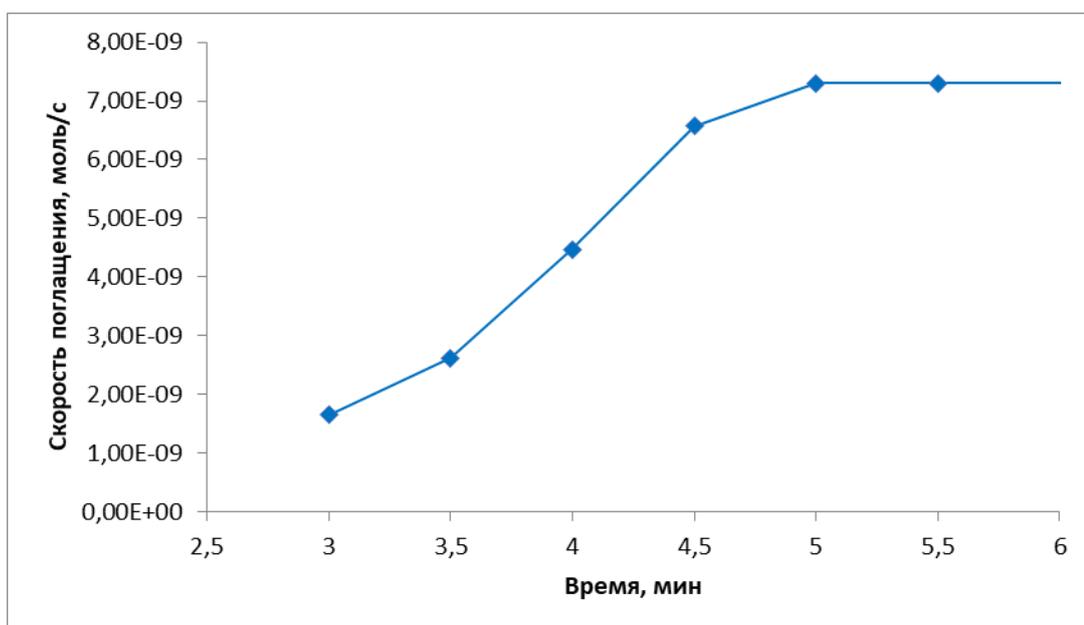


Рисунок 42 – Зависимость содержания водорода в ЭУ от времени насыщения при температуре 500°C и давлении 41 Торр.

Эффективный коэффициент диффузии водорода  $D_H$  в алюминидах титана системы Ti-Al-Nb рассчитывали, используя формулу Бэртнера [127]:

$$D_H = \frac{l^2}{6\Delta t} \quad (3)$$

где  $l$  – толщина образца,  $\Delta t$  – разность времени от начала эксперимента насыщения до момента начала возрастания линии водорода.

Определенные расчетным методом сорбционные параметры образца системы Ti-Al-Nb после 1 цикла приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Сорбционные параметры образца системы Ti-Al-Nb

Параметры		
Концентрация	$\frac{V_H}{V_{обр}} \cdot 100 \%$ , (ат.%)	5,81
	$\frac{m_H}{m_{обр}} \cdot 100 \%$ , (мас. %)	0,23
Сорбционная емкость	$\frac{V_H}{m_{обр}}$ , см <sup>3</sup> /г	24,07
	$\frac{V_H}{m_{обр}}$ , моль/г	$1,07 \cdot 10^{-3}$
	$\frac{V_H}{m_{обр}}$ , моль/см <sup>3</sup>	$5,29 \cdot 10^{-3}$
Эффективный коэффициент диффузии	$D_H$ , см <sup>2</sup> /с	$9 \cdot 10^{-6}$
Энергия активации	$E_A$ , эВ	0,31

Значение эффективного коэффициента диффузии для двухфазного сплава системы Ti-Al-Nb больше по сравнению с другими сплавами на основе титана, которые приведены в справочных материалах. Однако расчет коэффициента диффузии для данных сплавов проводился в условиях атмосферного давления и комнатной температуры. Коэффициент диффузии связан с температурой, на основе теории термодинамики, энергия активации диффузии атомов увеличивается с увеличением температуры. Высокая температура способствует абсорбции водорода алюминидом титана. В результате наших расчетов более высокий коэффициент диффузии, обоснован более высокой температурой и давлением.

В своих работах авторы [128, 129] приводят данные расчета коэффициента диффузии водорода в поликристаллическом титановом сплаве. Результаты показывают, что  $D$  составляет  $2,6 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с для решеточной диффузии и  $9,1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с для диффузии по границам зерен.  $D_H$ , вычисленный в рамках данной работы, аналогичен коэффициенту диффузии по границам зерен, которые приводят вышеуказанные авторы. Это предполагает, что диффузия водорода сначала сосредотачивается по границам зерен В2 фазы и между разделами ламелей О фазы. Процесс поглощения водорода алюминидом титана системы Ti-Al-Nb, согласно авторам работы [22, с. 13258], можно разделить на несколько следующих этапов: молекула водорода в ЭУ сначала концентрируется вокруг трещин, пор и границ зерен на поверхности образца. Последующее поглощение молекул водорода твердой поверхностью образца приводит к его диссоциации на атомы водорода (физическая адсорбция); преодолев твердую поверхность атомы водорода начинают проникать в объем исследуемого материала (химическая адсорбция), и диффундируют через кристаллическую решетку имеющихся фаз, растворяясь в кристаллической решетке. По прошествии некоторого времени распределение атомов водорода в образце становится однородным. Схема процесса поглощения водорода образцами системы Ti-Al-Nb показана на рисунке 43.

Согласно полученным результатам, содержание водорода логарифмически увеличивается с повышением температуры и/или давления водорода. Наибольшая интенсивность поглощения наблюдается при давлении водорода 0,005 МПа. Однако необходимо иметь в виду, что давление водорода 0,005 МПа ограничено техническими характеристиками установки «ВИКА», соответственно последующее увеличение давления водорода может привести к улучшению сорбционных характеристик полученных материалов. Максимальное содержание водорода в сплаве Ti-25Al-25Nb (at. %) около 1,91 (мас.%) было зафиксировано после первого цикла сорбции/десорбции водородом. Последующее увеличение высокотемпературных нагрузок приводит к постепенному снижению сорбируемого водорода – 1,85 (мас.%) после 5 циклов и 1,83 (мас.%) после 10 циклов.

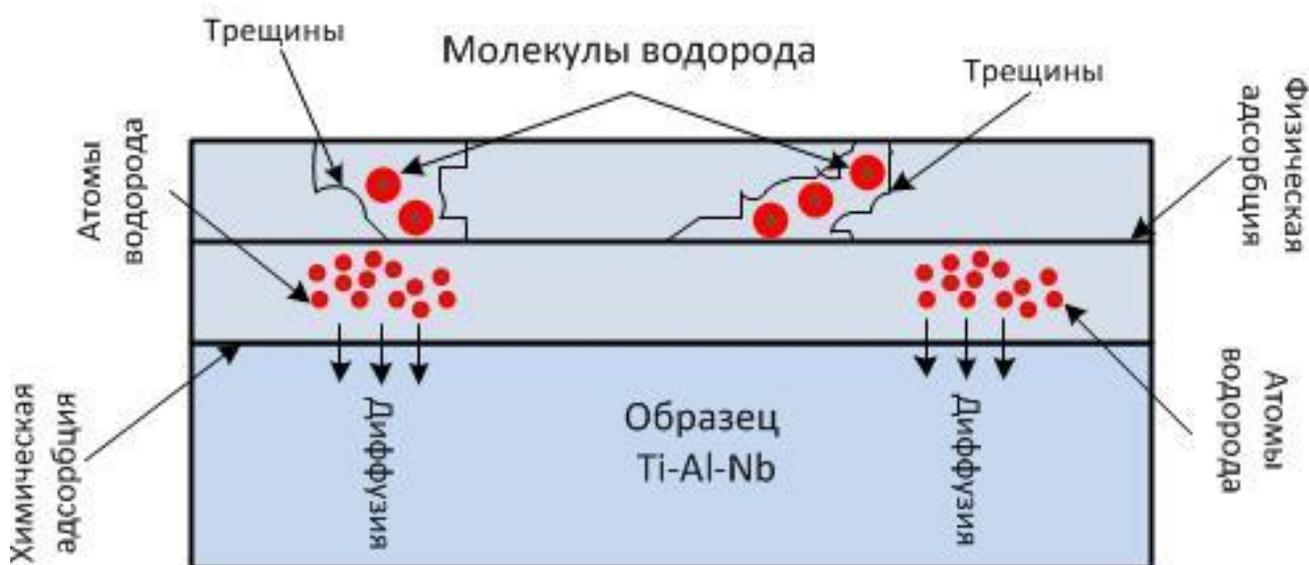


Рисунок 43 – Схема процесса поглощения водорода двухфазным сплавом системы Ti-Al-Nb [22, с. 13258]

Подобный характер кинетики водорода при насыщении может быть связан с окислением поверхности исследуемых материалов. На это указывает разность значений содержания водорода, измеренные двумя разными способами, так при измерениях гравиметрическим методом максимальное содержание водорода доходило до 3,05 (мас.%). Окислению поверхности алюминидов титана с орторомбической структурой способствует высокие температуры (500-600 °С) и повышенная длительность (50-60 мин.) процессов сорбции/десорбции. При длительных высокотемпературных воздействиях увеличивается вероятность окисления исследуемых образцов.

## 5.2 Изменение структурно-фазового состояния сорбционно-активного материала системы Ti-Al-Nb в процессе термоциклического сорбирования

После одного цикла термического воздействия в среде водорода, распределение основных фаз практически не претерпело видимых изменений. Как видно из рисунка 44 после одного цикла термического нагружения при температуре 500 °С наблюдается выпадение глобулярных выделений фазы  $\alpha_2$  (рисунок 44) как на границах, так и в теле зерен В2.

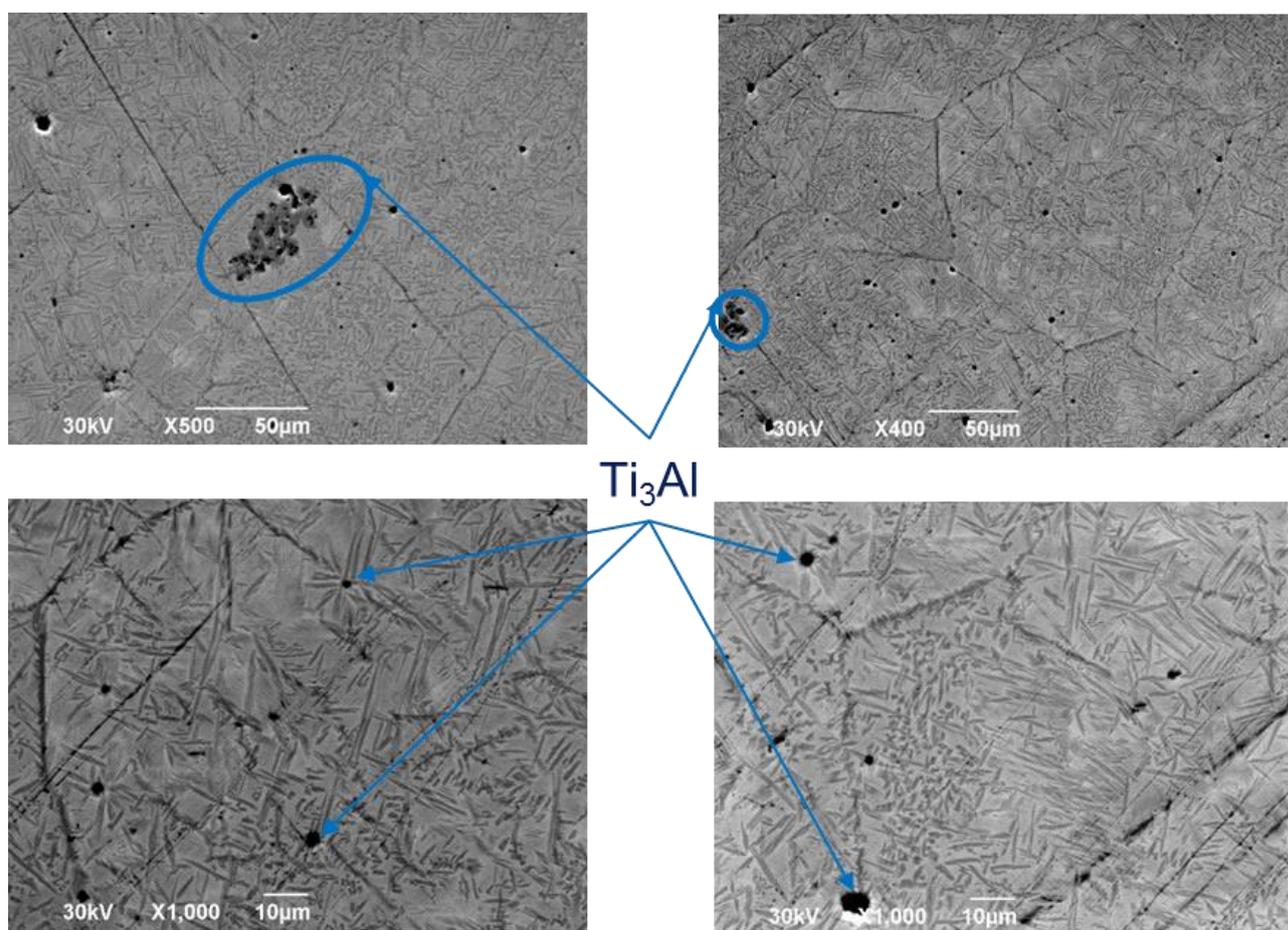


Рисунок 44 – СЭМ изображения микроструктуры сплавов системы Ti-Al-Nb после одного цикла сорбции/десорбции

При этом в теле зерен фазы В2 (рисунок 45) на отдельных локальных участках наблюдается скопление колоний фазы  $\alpha_2$  преимущественно сферической формы, вероятнее всего вследствие перераспределения Nb между основными фазами (О и В2). Согласно полученным результатам после 1-го цикла термического воздействия в среде водорода вследствие фазовых превращений в зернах В2 фазы с преобладанием Ti и Nb, образуются более грубые и крупные скопления колонии  $\alpha_2$  фазы (50-100 мкм), тогда как в зернах с преобладанием Al, наблюдались образования более мелких колоний  $\alpha_2$  (10-50 мкм).

Последующее увеличение количество термоциклического нагружения в среде водорода практически не приводит к видимым изменениям микроструктуры исследуемых образцов (рисунок 46). За некоторое отличие можно взять полное отсутствие скоплений выделений колоний фаз  $\alpha_2$ . Подобная картина сохраняется и после 10 циклов насыщения водородом. Изменения в размерах В2 и О фазы не наблюдается как после 5 циклов, так и после 10 циклов. Стабильность в структуре основных фаз (В2+О) при многократных высокотемпературных циклических воздействиях в среде водорода может быть следствием малых значений коэффициентов диффузии Ti и Nb.

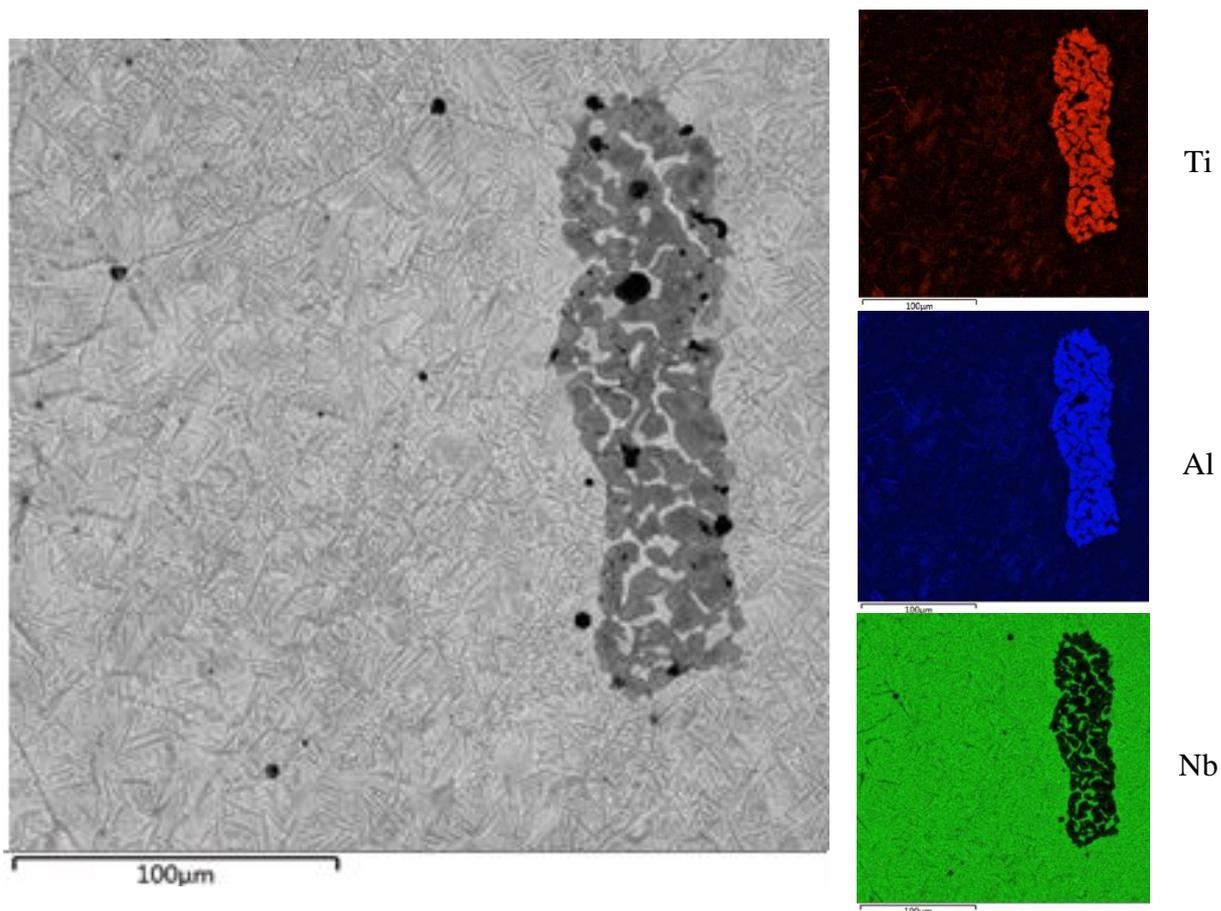


Рисунок 45 – Картирование микроструктуры сплавов системы Ti-Al-Nb после одного цикла сорбции/десорбции

В то же время в структуре исследованных образцов после термоциклического воздействия при температуре 500°C обнаружено образование зерен фазы В2, которые по размерам были меньше в десятки раз по сравнению с размерами исходных зерен В2. Образовавшиеся зерна В2, согласно авторам работы [130] трансформировались из колонии фазы  $\alpha_2$ . Так как коэффициент разделения (коэффициент распределения,  $k$ ) элементов составляющих фазы  $\alpha_2$  и В2 близок к 1, за счет этого происходит превращение метастабильной фазы  $\alpha_2$  в зерна В2. Преобразованные В2-зерна будут постепенно увеличиваться в размерах под воздействием термического воздействия, а затем сольются в В2-матрицу. Подобная картина особенно характерна областям со скоплением крупных колоний  $\alpha_2$  фазы, что объясняется необходимостью достижения оптимального баланса за счет снижения содержания метастабильной фазы  $\alpha_2$ .

Вблизи тройных стыков границ зерен фазы В2, после 10 циклов термического воздействия наблюдается объемное скопление наноразмерных выделений (рисунок 46, показаны красными стрелками). Определить элементный состав данных материалов с помощью СЭМ и ЭДС не является возможным ввиду их малых размеров. Однако, согласно результатам элементного анализа обширных областей с участками скопления данных

выделений наблюдается повышенное содержание Nb и Al, что дает нам возможность с определенной степенью осторожности идентифицировать данные выделения как фазу  $AlNb_2$ . Выпадения выделений фазы  $AlNb_2$  может быть вызвано пересыщением Nb. Более подробный механизм фазовых превращений и разложений в сплавах TiAl с высоким содержанием Nb была рассмотрена в работе [131]. Однако, в настоящее время не ясен внутренний механизм выделения  $AlNb_2$ -фазы в области тройных стыков зерен B2 после термоциклического воздействия. Как фаза O, так и зерна фазы B2 в области тройных стыков могут быть ответственны за выделение  $AlNb_2$ -фазы. Более того,  $AlNb_2$ , выделившийся в области B2 и O фаз, должен иметь определенные ориентационные отношения с матрицей B2. В данной работе были идентифицированы только осажденные фазы в области тройных стыков зерен B2. Механизм появления  $AlNb_2$ -фазы в области тройных стыков зерен B2, требует более детального изучения.

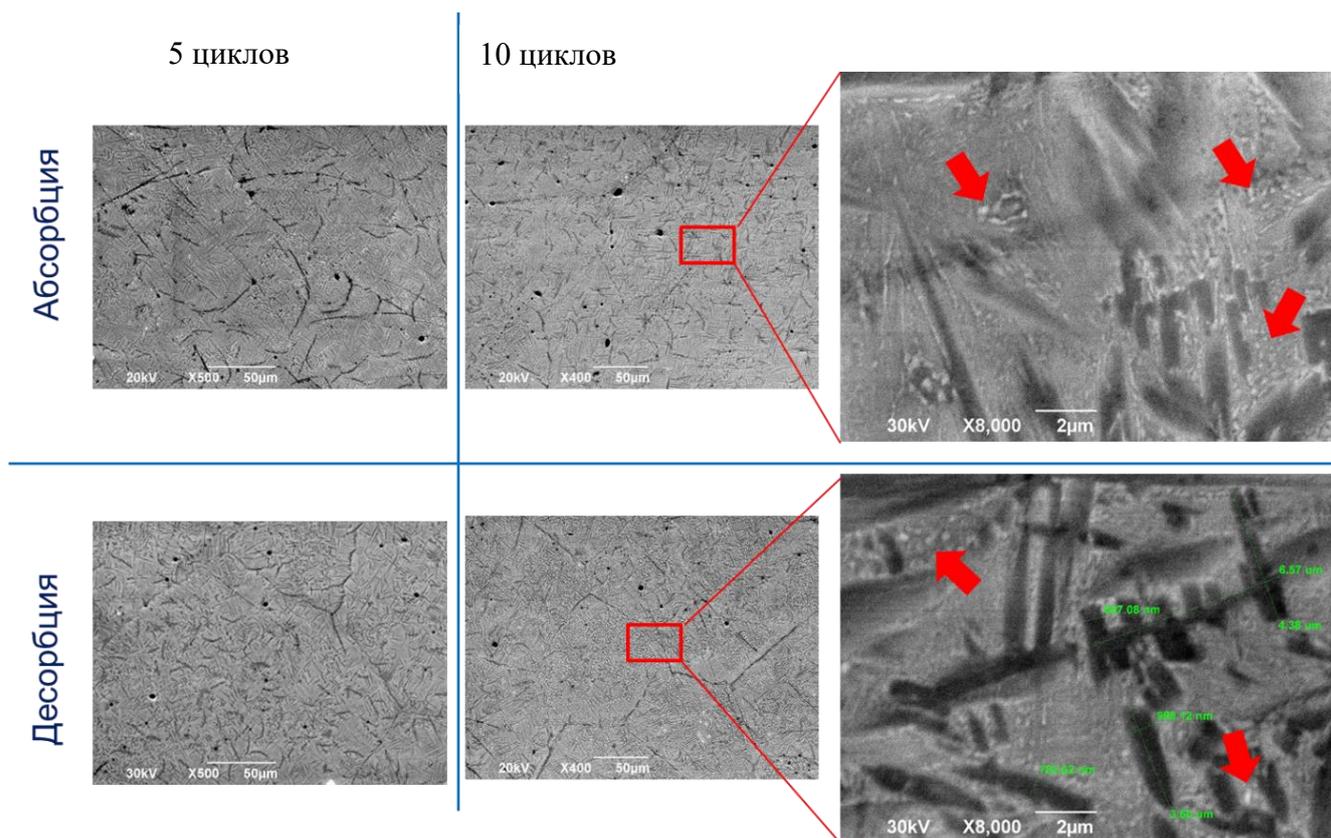


Рисунок 46 – СЭМ изображения микроструктуры сплавов системы Ti-Al-Nb после 5 и 10 циклов сорбции/десорбции

На рисунке 47 представлены увеличенные по интенсивности фрагменты дифрактограмм образцов после термоциклического нагружения в среде водорода. В связи с тем, что условия записи дифрактограмм образца до и после насыщения водородом были идентичны, изменения в детализации пиков, идентифицированных по линиям O-фазы, вероятнее всего наиболее реально и точно отражают действительные изменения состояния структуры этой фазы.

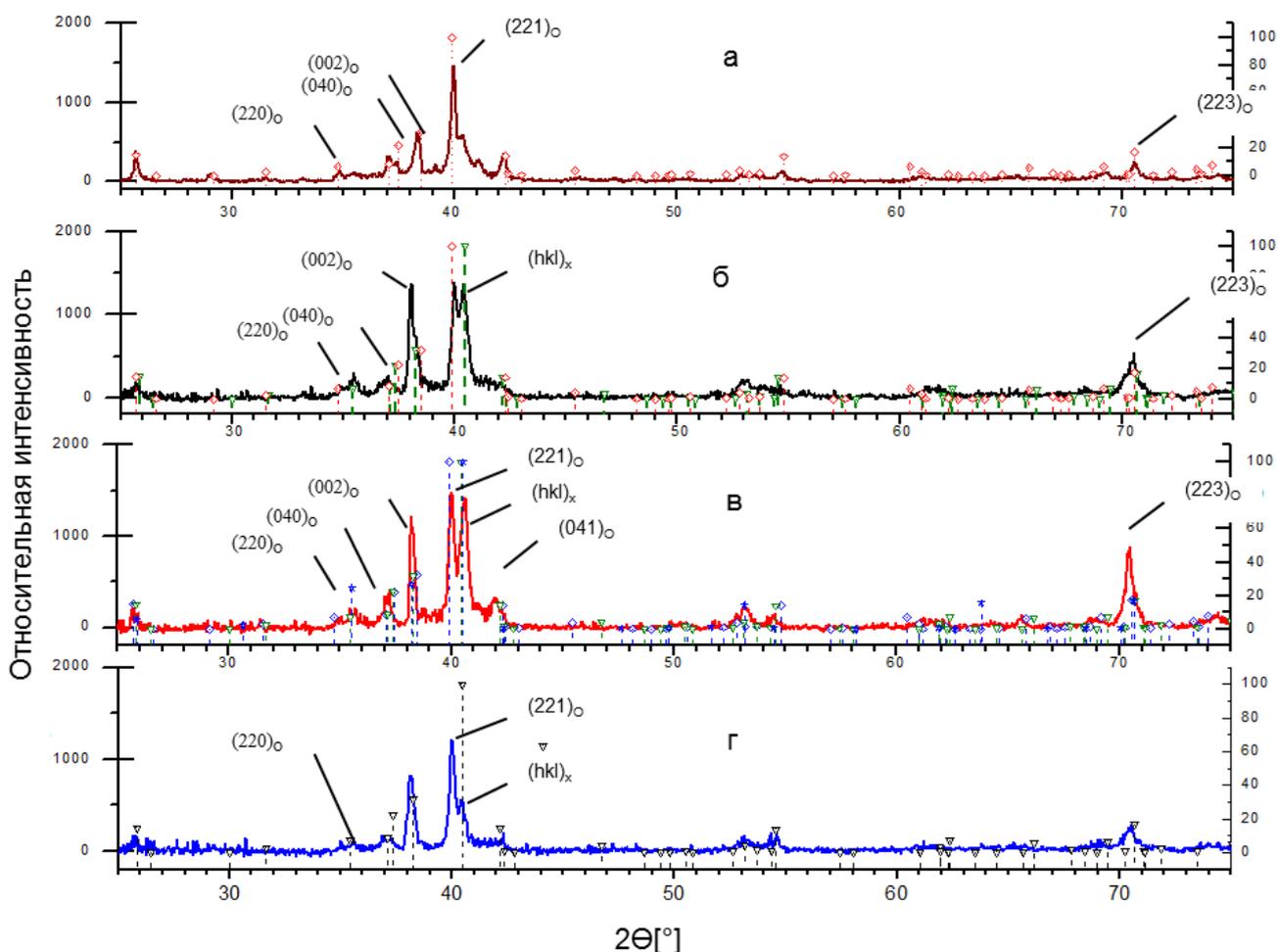
Угловые положения линий штрих-диаграмм, рассчитаны для возможных вариантов фазового состава с подбором соответствующих значений параметров решеток. Интенсивности линий на штрих-диаграммах соответствуют интенсивностям линий табличных фаз. Изменения фазового состава проявляются появлением дифракционного пика с углом дифракции около  $40,6^\circ 2\theta$ . Этот пик расположен вблизи пика, соответствующего линии (221) O-фазы с орторомбической решеткой, линии которой вполне уверенно идентифицируются с пиками на дифрактограмме исходного образца. Появление и рост интенсивности этого пика является наиболее явным и характерным изменением дифракционной картины от поверхностей образцов в ряду: исх. – 1 цикл – 5 циклов – 10 циклов.

Подбор кандидатной фазы, линии которой имеют удовлетворительное соответствие дополнительному пику, приводит к получению хорошего совпадения дифракционных пиков на дифрактограммах фазе типа B2, идентифицируемой ранее в фазовом составе исходного образца. Большинство интенсивных линий этой фазы имеют близкие совпадения в угловых положениях также с линиями  $O^*$ -AlNbTi<sub>2</sub> (CmCm; a=0,59 нм; b=0,960 нм; c=0,467 нм) орторомбической фазы, параметры решеток которых отличается от исходных. Образование орторомбической фазы с измененными параметрами решетки, пожалуй, будет более предпочтительным при интерпретации результатов структурных изменений после экспериментов по насыщению водородом. Следует отметить, что наибольшую структурную трансформацию сплав претерпел после 10 цикла термоциклирования.

Также, на образце после 10 циклов ряд пиков хорошо совпадает с положениями линий фазы типа Nb<sub>2</sub>Al (P42/mnm; a= 0,994 нм, c=0,518 нм), что косвенно подтверждает идентификацию ранее обнаруженных выделений. Иллюстрации изменений дифрактограмм сплавов в результате термического воздействия в среде водорода приведены на рисунках 47 г.

Изменения дифрактограммы образца в результате последовательно выполненных процессов насыщения и десорбции наиболее ярко проявляются в изменении относительных и абсолютных интенсивностей пиков в области углов  $39-41^\circ 2\theta$ . Интенсивность пика с угловым положением  $40,6^\circ 2\theta$  после насыщения возрастает до уровня интенсивности пика с угловым положением  $40,0^\circ$  и превышает его интенсивность после десорбции.

Результаты рентгеноструктурных исследований образцов не выявляют образование гидридов в виде самостоятельных фаз, имеющих собственный тип кристаллической решетки отличный от обнаруженных ранее фаз. Поглощение водорода при насыщении, вероятнее всего можно связать с образованием упорядоченного или разупорядоченного твердого раствора внедрения на базе уже имеющихся кристаллических фаз.

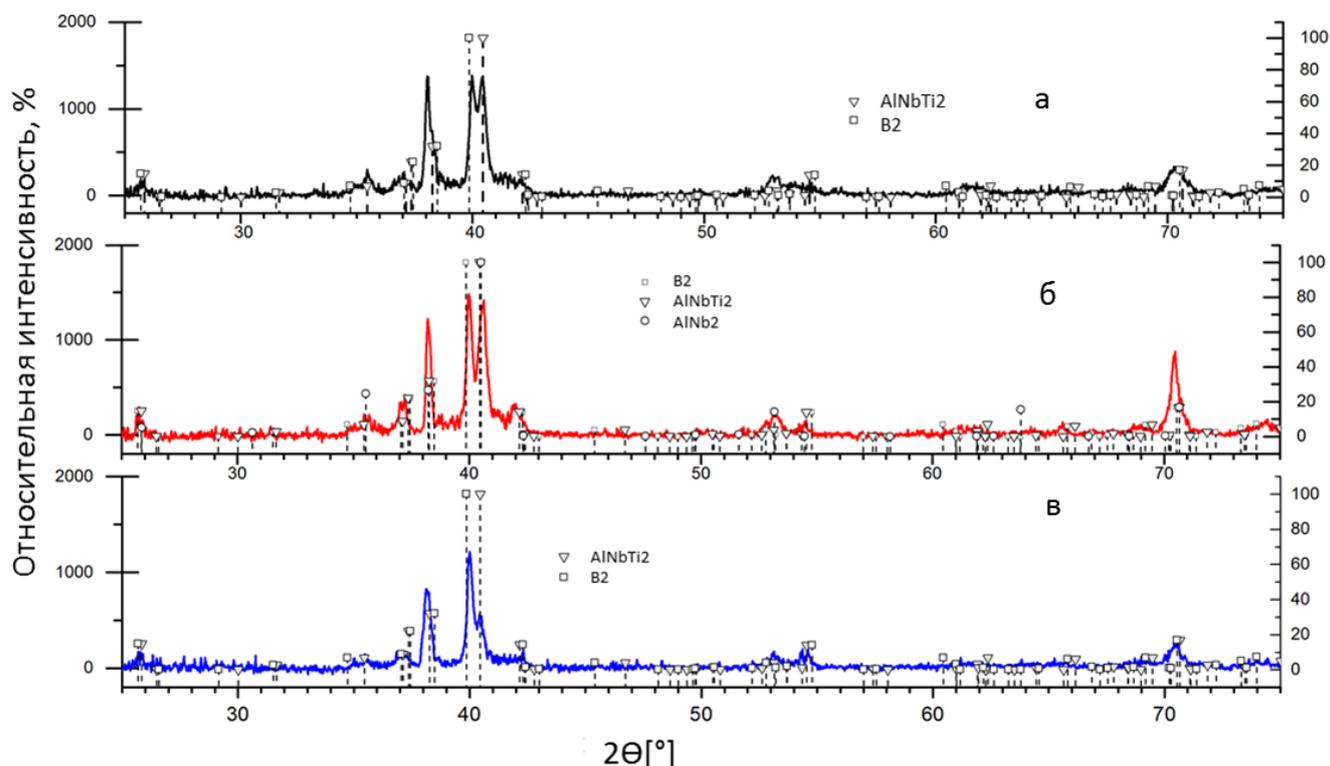


а) исходный образец б) после 1 цикла, в) после 5 циклов, г) после 10 циклов

Рисунок 47 – Результаты РФА материала композиции состава Ti-25Al-25Nb (at.)

В дифрактограмме образцов после десорбции произошли изменения, аналогичные изменениям после насыщения. Пикам дифрактограмм после десорбции не принадлежащим фазам O-AlNbTi<sub>2</sub> и B2, могут быть сопоставлены линии таких фаз как, например, B2 (0,331 нм) и O-AlNbTi<sub>2</sub> (CmCm; a=0,609 нм; b=0,985 нм; c=0,468 нм), параметры решеток которых отличаются от табличных. Также, после 10 циклов, ряд пиков хорошо совпадает с положениями линий фазы типа Nb<sub>2</sub>Al (P42/mnm; a=0,994 нм, c=0,5186 нм). Иллюстрации изменений дифрактограмм сплавов в результате десорбции водорода приведены на рисунке 48. Угловые положения линий штрих-диаграмм рассчитаны для возможных вариантов фазового состава с подбором соответствующих значений параметров решеток.

Наблюдаемые (рисунок 48, таблица 19) изменения вполне могут быть описаны как структурные преобразования, при которых преимущественно двухфазная структура сплавов, фиксируемая в исходном состоянии, претерпевает трансформацию с образованием новой структуры.



а) после 1 цикла, б) после 10 циклов в) после 5 циклов

Рисунок 48 – Результаты РФА материала композиции состава Ti-25Al-25Nb (at.%)

Таблица 19 – Результаты рентгеноструктурного фазового анализа образцов после 10 циклов сорбции/десорбции.

Обработка	Основные фазы, нм	Другие фазы, нм
Исх.	<i>O</i> -AlNbTi <sub>2</sub> (CmCm; a=0,609; b=0,957; c=0,467) Ti <sub>2</sub> AlNb (B2) (Pm-3m; a= 0,323);	Ti <sub>3</sub> Al(a=0,582, c=0,471),
Сорбция	<i>O</i> -AlNbTi <sub>2</sub> ((CmCm; a=0,59; b=0,960; c=0,467), Ti <sub>2</sub> AlNb (B2) (Pm-3m; a= 0,3317)	<i>O</i> -AlNbTi <sub>2</sub> (CmCm; a=0,609; b=0,957; c=0,467) и Ti <sub>2</sub> AlNb (B2) (Pm-3m; a= 0,323), Nb <sub>2</sub> Al (P42/mnm; a= 0,994, c=0,5186)
Десорбция	<i>O</i> -AlNbTi <sub>2</sub> (CmCm; a=0,609; b=0,957; c=0,467) и Ti <sub>2</sub> AlNb (B2) (Pm-3m; a= 0,323)	<i>O</i> -AlNbTi <sub>2</sub> (CmCm; a=0,59; b=0,960; c=0,467), Ti <sub>2</sub> AlNb (B2) (Pm-3m; a= 0,3317), Nb <sub>2</sub> Al (P42/mnm; a= 0,994, c=0,5186)

По результатам анализа образцов сплава механизм трансформации фазового состава при насыщении, по-видимому, следует считать сдвиговым ввиду одновременного присутствия на дифрактограммах фаз исходного и измененного составов. В случае определения трансформированной фазы как раствора внедрения в *O*-AlNbTi<sub>2</sub> фазе наличие разделяющихся пиков, соответствующих двум составам растворов без плавного перехода, говорит в пользу такого предположения.

В тоже время по результатам анализа образцов сплава механизм трансформации фазового состава при насыщении, напротив, может быть определен как диффузный, происходящий с постепенным изменением параметров решетки по мере поглощения водорода, что следует из четкого разделения пиков исходной и трансформированной фаз.

#### 5.4 Выводы по разделу

Таким образом, по результатам выполненных работ по исследованию микроструктуры двухфазного (O+B2) сплава системы Ti-25Al-25Nb (at.%) в процессе термоциклирования при давлении 41 Торр и температурах сорбции/десорбции 500°C и 600°C соответственно, можно сделать следующие выводы:

1. Кинетическая кривая абсорбции водорода представляет собой логарифмическую зависимость, где после короткого инкубационного периода кривая абсорбции водорода достигает равновесия. Скорость поглощения водорода увеличивается с повышением давления, для достижения равновесия при температуре 500°C требуется около 41 мин. Коэффициент диффузии водорода рассчитывается на основе формулы Бэррера и составляет  $9,1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с при 500°C, и считается, что водород диффундирует через границы зерен фазы B2 и межламеллярные границы фазы O. Увеличение количества циклических нагрузок на образцы алюминидов титана системы Ti-Al-Nb не приводит к значительным изменениям кинетических кривых поглощения водорода, что говорит о высокой степени стабильности сорбционных свойств полученных материалов. Максимальное содержание водорода зафиксировано после 1-го цикла сорбции/десорбции и составляет 1,91 мас.%.

2. После одного цикла термического воздействия в среде водорода сплав системы Ti-25Al-25Nb (at.%) сохраняет свою двухфазную микроструктуру. Наблюдается выпадение единичных выделений фазы  $\alpha_2$  во всем объеме материала. На локальных участках наблюдается скопление колоний фазы  $\alpha_2$  преимущественно сферической формы, вероятнее всего вследствие перераспределения Nb между основными фазами (O и B2).

3. Зерна B2 с размером менее 10 мкм образуются на участках со скоплением крупных колоний сферических  $\alpha_2$  – фаз, в результате  $\alpha_2 \rightarrow$  B2 фазового превращения. Во время термического воздействия метастабильные выделения  $\alpha_2$  – фазы стремятся достичь структурный баланс в сплаве, распадаясь на B2-фазу. Кроме того, дефекты границ раздела B2+O и микросегрегация элементов сплава на границе раздела также способствуют зарождению зерен B2.

4. Увеличение количество термоциклического нагружения в среде водорода практически не приводит к видимым изменениям в морфологии основных фаз. В тоже время вблизи тройных стыков границ зерен фазы B2, после 10 циклов термического воздействия наблюдается объемное скопление новообразованных, наноразмерных выделений фазы AlNb<sub>2</sub>, которые вероятнее всего вызваны пересыщением зерен B2 ниобием.

5. При многократных термоциклических воздействиях в среде водорода преимущественно двухфазная структура сплавов претерпевает трансформацию с образованием новой структуры. В фазовом составе образцов образование гидридов в виде самостоятельных фаз не выявлено. Поглощение водорода, вероятнее всего можно связать с образованием упорядоченного или разупорядоченного твердого раствора внедрения на базе уже имеющихся кристаллических фаз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В диссертационной работе выявлены закономерности формирования фазового состава и структуры порошковой композиции системы Ti-Al-Nb в процессе предварительного МА и последующего ИПС. Установлено и показана высокая микроструктурная стабильность двухфазного сплава (O+B2) на основе системы Ti-Al-Nb в процессе термоциклического сорбирования водородом. Поставлены и решены задачи по созданию новых двухфазных высокотемпературных ИМС на основе системы Ti-Al-Nb и разработке способа получения водородаккумулирующих материалов, обладающих повышенной сорбционной емкостью.

По результатам проведенного комплекса материаловедческих исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработана методика МА порошковой композиции системы Ti-Al-Nb. Предложенная методика способствует созданию активных состояний металлических частиц в порошковой композиции системы Ti-Al-Nb. Использование метода МА на стадии предварительной обработки порошковых композиций приводит к получению неравновесной структуры с повышенным количеством дефектов в кристаллической структуре металлических частиц;

Установлено, что в процессе МА большая часть алюминиевой составляющей растворяется в решетках Ti и Nb, путем взаимопроникновения, образуя твердые растворы (Ti, Al) и (Nb, Al) и различные промежуточные соединения. Обнаружено, что во время МА в результате многократных эффектов «холодной сварки» металлических частиц и их разрушения формируются слоистые композиционные частицы многогранной формы, размер которых зависит от длительности процесса МА;

По результатам изучения кинетики усадки механоактивированных порошковых композиции системы Ti-Al-Nb опеределено, что резкое увеличение температуры ИПС в композиции до 1500 °С приводит к плавлению алюминиевой составляющей и к его вытеканию из пресс-формы, вследствие чего становится невозможным управлять процессом фазообразования.

2. Разработан и запатентован новый способ получения водородаккумулирующих перезаряжаемых ИМС системы Ti-Al-Nb, включающий в себя предварительную МА порошковой смеси в течение 20 мин. при скорости 650 об./мин. и последующее ИПС в течении 5 мин. при температуре 1300°С и давлении 20 МПа;

3. Выявлены особенности структуро- и фазообразования механоактивированных порошковых композиций системы Ti-Al-Nb в зависимости от температуры ИПС. Установлено, что изменения фазового состава образцов при температуре спекания 1000 °С характеризуются процессами растворения частиц титана и ниобия жидкой фазой на основе алюминия. Обнаружено, что повышение температуры спекания до 1200 °С приводит к расширению областей однородного элементного состава и к образованию фаз с признаками ламельного и/или видманштеттового распределения. Первоочередному растворению при ИПС подвергается

структура частиц титана с образованием однородной фазы состава  $AlTi_3$ . Кинетика растворения материала зерен ниобия характеризуется совместным проникновением титана и алюминия в структуру ниобия с образованием новых фаз.

Подтверждено, что ИПС при 1300 °С в течении 5 минут и нагрузке 20 МПа обеспечивает образование сплошной микрооднородной, преимущественно двухфазной (B2+O) структуры, с высоким содержанием орторомбической  $NbAlTi_2$  и кубической B2-фазы. Оценка соотношения основных кристаллических фаз в структуре, в качестве которых идентифицируются орторомбическая  $NbAlTi_2$  и B2 фазы, методом Ритвельда в программном обеспечении «HighScore» дает значения на уровне 60% и 40%;

4. Экспериментально доказана высокая термическая стабильность сорбционных свойств и структурно-фазового состояния двухфазного сплава системы Ti-Al-Nb при многократных (10 циклов) высокотемпературных (500-600°С) процессах сорбции/десорбции водородом. Согласно результатам расчета сорбционных параметров двухфазного сплава системы Ti-Al-Nb ( $D_h=9,1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) установлено, что водород диффундирует через границы зерен фазы B2 и межламельлярные границы O -фазы. Максимальное содержание поглощенного водорода двухфазным сплавом (B2+O) системы Ti-Al-Nb составляет 1,91 мас.%, что значительно выше результатов, полученных другими авторами на сегодняшний день.

Определено, что увеличение количества термоциклического нагружения в среде водорода практически не приводит к видимым изменениям в морфологии основных фаз. При многократных термоциклических воздействиях в среде водорода преимущественно двухфазная структура сплавов претерпевает трансформацию с образованием новой структуры. В фазовом составе образцов образование гидридов в виде самостоятельных фаз не выявлено. Поглощение водорода можно связать с образованием упорядоченного или разупорядоченного твердого раствора внедрения на базе уже имеющихся кристаллических O и B2 фаз.

#### **Оценка полноты решения поставленных задач**

Все поставленные задачи диссертационной работы решены в полном объеме. Намеченные экспериментальные работы выполнены, анализ полученных результатов проведен совместно с научными консультантами и коллегами. Полученные результаты и выводы не противоречат основным положениям физики конденсированного состояния и апробированы в ряде Международных конференций и опубликованы в рейтинговых изданиях

#### **Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы**

Разработанные способы по получению водородаккумулирующих ИМС на основе системы Ti-Al-Nb, а также предложенные методики и рекомендации успешно применяются в Национальном ядерном центре Республики Казахстан при выполнении научно-исследовательских работ по темам (Приложение В, Б):

– «Разработка технологий производства и хранения водорода для развития альтернативной энергетики в Республике Казахстан» в рамках программно-целевого финансирования научных, научно-технических программ на 2021-2023 годы, ИРН BR10965284;

– «Исследование влияния различных температурно-временных параметров термической обработки на формирование комплекса свойств сплавов на основе орторомбического алюминид титана» в рамках НТП «Развитие атомных и энергетических проектов в Республике Казахстан» на 2021-2023 г., ИРН BR09158470.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс и используются при подготовке бакалавров и магистрантов по направлению «Техническая физика» (Приложение Г).

Данные, полученные при реализации НИР в рамках диссертационной работы, могут быть использованы при объяснении характера структурных преобразований в процессе формирования композитов в неравновесных условиях, а именно в условиях быстрого нагрева и охлаждения, реализуемых при высокоэнергетической обработке порошковых композиции. А также дадут дополнительные знания по вопросам технологии создания новых конструкционных материалов с комплексом оптимальных свойств, используемых в области водородной энергетики, автомобильной и аэрокосмической промышленности.

#### **Оценка научного уровня диссертационной работы**

Высокий научно-технический уровень результатов диссертационной работы обеспечивается применением хорошо апробированных экспериментальных методов и методик исследования, большим количеством экспериментальных данных и их статистической обработкой. Основные результаты диссертации опубликованы в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК, а также в рецензируемых зарубежных научных журналах, входящих в базу данных компаний Thomson Reuters и Scopus, и в сборниках материалов международных и отечественных конференций.

В заключении автор выражает огромную благодарность научным консультантам: главному научному сотруднику отдела бюджетных программ и подготовки кадров НЯЦ РК, доктору физико-математических наук, профессору Скакову Мажын Канапиновичу, доктору философии (PhD), доценту кафедры физики Международного казахско-турецкого университета им. Х.А. Ясави Курбанбекову Шерзоду Рустамбековичу и доктору технических наук, профессору кафедры «Основы конструкций машин и трибологии» Вроцлавского технологического университета Казимир Войцех Виелебе за помощь и поддержку при подготовке диссертационной работы, а также сотрудникам отдела материаловедческих испытаний филиала «ИАЭ» НЯЦ РК, в особенности доктору философии (PhD), начальнику лаборатории радиационного материаловедения Сапатаеву Е.Е., начальнику лаборатории испытаний конструкционных и топливных материалов Кукушкину И.М.,

Мухамедовой Н.М и Мухамеджановой Р.М. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении экспериментальных данных.

Отдельная благодарность выражается сотрудникам лаборатории внутриканальных испытаний филиала «ИАЭ» НЯЦ РК за помощь в проведении экспериментов по многократному высокотемпературному насыщению водородом двухфазных образцов системы Ti-Al-Nb.

Глубокая признательность выражается начальнику лаборатории испытаний реакторного топлива филиала «ИАЭ» НЯЦ РК Мухамедову Н.Е. за высококвалифицированные и объективные отзывы, которые позволили выявить недостатки и глубже понять значение выполненной мной работы, а также за всеобщую поддержку на стадии обучения в докторантуре.

Автор благодарит сотрудников кафедры «Физика» факультета базовой инженерной подготовки НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева» за поддержку и помощь на протяжении всего обучения в докторантуре

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lototsky M.V., Yartys V.A., Pollet B.G., Bowman R.C. Metal hydride compressors: a review // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – P. 5818–5851.
2. Гольцова М.В. Водородные технологии в литье и металлургии: настоящее и будущее (ОБЗОР) // *Литье и Металлургия*. – 2018. – Т4, №93. – С. 145–153.
3. Tao K., Arano H., Zhang P., Ai P., Han L., Tsubaki N. Enhanced hydrogen production from steam reforming of vegetable oil over bimodal  $ZrO_2-SiO_2$  supported Ni catalyst // *Chem Select*. – 2017. – Vol. 2. – P. 527-532.
4. Сенных А. Будущее водорода. Анализ МЭА. <https://greenstartpoint.ru/budushhee-vodoroda-analiz-mea>.
5. de Araujo-Silva R.A., Jorge Jr A.M., Vega L.E.R., Leal Neto R.M., Leiva D.R., Bott W.J. Hydrogen desorption/absorption properties of the extensively cold rolled  $\beta$  Ti-40Nb alloy // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. – Vol. 44, № 36. – P. 20133–20144.
6. Zhakanbaev Y., Poltavtseva V., Satpaev D., Kislitsin S., Larionov A. Reactor strengthening of titanium nickelide modified with high-energy krypton ions // 7th international congress on energy fluxes and radiation effects, efre. – Tomsk, 2020. – P. 1021-1023.
7. Moltved K.A., Kepp K.P. The Metal Hydride Problem of Computational Chemistry: Origins and Consequences // *J. Phys. Chem. A*. – 2019. – Vol. 123, №13. – P. 2888–2900.
8. Karre R., Kodli B.K., Rajendran A., Nivedhitha J., Pattanayak D.K., Ameyama K., et al. Comparative study on Ti-Nb binary alloys fabricated through spark plasma sintering and conventional P/M routes for biomedical application // *Mater Sci Eng C*. – 2019. № 94 – P. 619–627.
9. Maghsoudlou, A., Zarei-Hanzaki, A., Abedi, H.R., Barabi, A., Pilehva, F., Dietrich, D., Lampke, T. The room temperature tensile deformation behavior of thermomechanically processed  $\beta$ -metastable Ti-Nb-Ta-Zr bio-alloy: the role of deformation-induced martensite // *Mater Sci Eng A*. – 2018. – Vol. 738 – P. 15-23.
10. Kenel C., Leinenbach C. Influence of Nb and Mo on microstructure formation of rapidly solidified ternary Ti–Al-(Nb, Mo) alloys // *Intermetallics*. – 2016. – Vol. 69. – P. 82-89.
11. Zhang L.T., Ito K., Vasudevan V.K., Yamaguchi M. Hydrogen absorption and desorption in a B2 single-phase Ti–22Al–27Nb alloy before and after deformation // *Acta Mater*. – 2001. – Vol. 49 – P. 751–758.
12. О.З. Умарова. Закономерности формирования фазового состава и структуры в жаропрочном сплаве на основе интерметаллида титана ВТИ-4 при термической и термоводородной обработках: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет). – Москва, 2017 – 144с.
13. Bondar O.V., Sakenova R., et al. *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineerin: Structure and*

Properties of Combined Multilayer Coatings Based on Alternative Triple Nitride and Binary Metallic Layers. – Singapore: Springer, 2019. – P. 31-40.

14. Ito K., Zhang L.T., Vasudevan V.K., Yamaguchi M. Multiphase and microstructure effects on the hydrogen absorption/desorption behavior of a Ti–22Al–27Nb alloy // *Acta mater.* – 2001. – Vol. 49 – P. 963–972.

15. Казанцева Н.В., Мушников Н.В., Попов А.А., Сазонова В.А., Терентьев П.Б. Наноразмерные гидриды алюминидов титана // Сб. тезисов докладов 10-й международной конференции «Высокие давления - 2008. Фундаментальные и прикладные аспекты». – Судак, Украина: ДонФТИ, 2008. – С.33.

16. Sun B., Meng X.L., Gao Z.Y., Cai W. Martensite structure and mechanical property of Ti-Nb-Ag shape memory alloys for biomedical applications // *Vacuum.* – 2018. – Vol. 156. – P. 181–186.

17. Ding H. Directional solidification of TiAl-W-Si alloy by electromagnetic confinement of melt in cold crucible // *Intermetallics.* – 2012. – V. 31. – P. 264–273.

18. Lin J.P., Zhao L.L., Li G.Y., Zhang L.Q., Song X.P., Ye F., Chen G.L. Effect of Nb on oxidation behavior of high Nb containing TiAl alloys // *Intermetallics.* – 2011. – Vol. 19, №2. – P. 131–136.

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

20. Raghavan V. Al-Nb-Ti (Aluminum-Niobium-Titanium) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* – 2010. – Vol. 31, № 1. – P. 47–52.

21. Kasimtsev V., Yudin S.N., Sviridova T.A., Malyarov A.V., Zaitsev A.A. Sentyurina Zh.A, Kaplanskii Yu.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A. Production of a sintered alloy based on the TiAl intermetallic compound. Part 1: Calcium-hydride fabrication technology of the Ti-47Al-2Nb-2Cr powder alloy and its properties // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* – 2015. – Vol.56, № 5. – P. 548–554.

22. Chen R., Ma T., Sun Z., Guo J., Ding H., Su Y., Fu H. The hydrogen absorption behavior of high Nb contained titanium aluminides under high pressure and temperature // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol. 41, № 30. – P. 13254–13260.

23. Patselov A.M., Rybin V.V., Greenberg B.A., Mushnikov N.V. Hydrogen absorption in as-cast bcc single-phase Ti–Al–Nb alloys // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2010. – Vol. 505 – P. 183–187.

24. Shu S., Qiu F., Jin S., Lu J., Jiang Q. Compression properties and work-hardening behavior of Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl composites fabricated by combustion synthesis and hot press consolidation in the Ti-Al-Nb-C system // *Materials & Design.* – 2011. – Vol. 32, № 10. – P. 5061–5065.

25. Ke Y., Duan H., Sun Y. Effect of yttrium and erbium on the microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Nb alloys // *Materials Science and Engineering: A.* – 2010. – Vol. 528, № 1. – P. 220–225.

26. Wei Q., Wang L., Fu Y., Qin J., Lu W., Zhang D. Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy // *Materials & Design*. – 2011. – Vol. 32, № 5. – P. 2934–2939.
27. Lei Z.L., Dong Z.J., Chen Y.B., Zhang J., Zhu R.C. Microstructure and tensile properties of laser beam welded Ti-22Al-27Nb alloys // *Mater. Des.* – 2013. – Vol. 46. – P. 151–156.
28. Jia J.B., Zhang K.F., Jiang S.S. – Microstructure and mechanical properties of Ti-22Al-25Nb alloy fabricated by vacuum hot pressing sintering // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2014. – Vol. 616. – P. 93–98.
29. Wang W., Zeng W.D., Xue C., Liang X.B., Zhang J.W. Microstructure control and mechanical properties from isothermal forging and heat treatment of Ti-22Al-25Nb (at.%) orthorhombic alloy // *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 56. – P. 79–86.
30. Fang Z.Z., Paramore J.D., Sun P., Chandran K.S.R., Zhang Y., Xia Y., Cao F., Koopman M. & Free M. Powder metallurgy of titanium - past, present, and future // *Journal International Materials Reviews*. – 2018. – Vol. 63. – P. 407–459.
31. Sha J., Gao C., Lee S-K., Li Y., Zhao N., Tour J.M. Preparation of Three-Dimensional Graphene Foams Using Powder Metallurgy Templates // *American Chemical Society*. – 2015. – Vol.10, №1. – P. 1411–1416.
32. Wang Y.X., Zhang K.F., Li B.Y. Microstructure and high temperature tensile properties of Ti22Al25Nb alloy prepared by reactive sintering with elemental powders // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2014. – Vol. 608. – P.229–233.
33. Varol T., Canakci A. Effect of the CNT content on microstructure, physical and mechanical properties of Cu-based electrical contact materials produced by flake powder metallurgy // *Arab. J. Sci. Eng.* – 2015. – Vol. 40. – P. 2711–2720.
34. Сметкин А.А. Тенденции развития процессов получения титановых материалов методом порошковой металлургии // *Вестник ПНИПУ. Серия «Машиностроение, материаловедение»*. – 2013. – Т. 15, № 3. – С. 26–32.
35. Kothari K., Radhakrishnan R., Wereley N.M. Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques // *Progress in Aerospace Sciences*. – 2012. – Vol. 55. – P. 1–16.
36. Appel F., Clemens H., Fischer F.D. Modeling concepts for intermetallic titanium aluminides // *Progress in Materials Science*. – 2016. – Vol. 81. – P. 55–124.
37. Ashworth C.R., Matthews R.P., Welton T. and Hunt P.A. Doubly ionic hydrogen bond interactions within the choline chloride-urea deep eutectic solvent // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18, №27. – P. 815. DOI: 10.1039/c6cp02815b.
38. Tamirat A.G., Hou M., Liu Y., Bin D., Sun Y., Fan L., Wang Y., Xia Y., Highly stable carbon coated Mg<sub>2</sub>Si intermetallic nanoparticles for lithium-ion battery anode // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Vol. 384. – P. 10–17.
39. Xiao T. et al., Influence of Mechanical Milling on Microstructure and Electrochemical Properties of Mg<sub>2</sub>Ni Hydrogen Storage Alloy Prepared by Low-Temperature Solid-Phase Sintering // *Solid State Phenomena*. – 2018. – Vol. 271– P. 28-33.

40. Abbasi R., Kashani-Bozorg S.F. Electrochemical and kinetic performance of amorphous/nanostructured TiNi-based intermetallic compound with Nb substitution synthesized by mechanical alloying // *Journal of Materials Research*. – 2018. – Vol. 33, № 22. – P. 3774-3784.
41. Ayyavu V., Chandrasekar N.& Sinnaeruvadi K. Can the degree of crystallinity of ball-milled Mg<sub>2</sub>Ni intermetallic compound decide its electrochemical characteristics? // *Particulate Science and Technology: An International Journal*. – 2016. – Vol. 34, № 2. – P. 549–569.
42. Sim K-H., Wang G., Ju J-M., Yang J., Li X. Microstructure and mechanical properties of a Ti–22Al–25Nb alloy fabricated from elemental powders by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 704. – P. 425–433.
43. Adeli M., Seyedein S.H., Aboutalebi M.R., Kobashi M., Kanetake N., Implementation of DSC analysis in reaction kinetics during heating of Ti–50 at.%Al powder mixture // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – Vol. 128, № 2. – P. 867–887.
44. Rozmus M., Blicharski M. and Dymek S. Microstructure and mechanical properties of Nb15Al10Ti alloy produced by mechanical alloying and high temperature processing // *Journal of Microscopy*. – 2010. – Vol. 237, № 3. – P. 501–505.
45. Zhang P., Guo X. Y and Al modified silicide coatings on an Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy prepared by pack cementation process // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206, № 2–3. – P. 446–454.
46. Ding X.F., Lin J.P., Zhang L.Q., Su Y.Q., Chen G.L. Microstructural control of TiAl–Nb alloys by directional solidification // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60, №1 2. – P. 498–506.
47. Afzal A. Implantable zirconia bioceramics for bone repair and replacement: A chronological review // *Materials Express*. – 2014. – Vol. 4, №1. – C. 1-12.
48. Карагедов Г.Р., Ляхов Н.З. Влияние механической активации на спекание оксида алюминия // *Неорганические материалы*. – 2015. – Т. 33, № 7. – С. 817–821.
49. Petrovskiy P., Sova A., Doubenskaia M., Smurov I. Influence of hot isostatic pressing on structure and properties of titanium cold-spray deposits // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2019. – Vol. 102, № 1–4. – P. 819–882.
50. Sastry K.Y, Froyen L., Vleugels J., Bentefour E.H. and Glorieux C., Effect of porosity on thermal conductivity of Al-Si-Fe-X alloy powder compacts // *International Journal of Thermophysics*. – 2004. – Vol. 25, №15. – P. 1611–1622.
51. Zoli L., Vinci A., Silvestroni L, Sciti D., Reece M., Grasso S. Rapid spark plasma sintering to produce dense UHTCs reinforced with undamaged carbonfibres // *Mater. Des*. – 2017. – Vol. 130. – P. 1–7.
52. Lee S.H., Oh H.C., An B.H., Kim H.D., Ultra-low temperature synthesis of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> powder using spark plasma sintering // *Scr. Mater*. – 2013. – Vol. 69 – P. 135–138.

53. Zheng B.L., Ashford D., Zhou Y.Z., Mathaudhu S.N., Delplanque J.P., Lavernia E.J., Influence of mechanically milled powder and high pressure on spark plasma sintering of Mg-Cu-Gd metallic glasses // *Acta Mater.* – 2013. – Vol. 61. – P. 4414–4428.
54. Olevsky E.A., Kandukuri S., Froyen L. Consolidation enhancement in spark plasma sintering: impact of high heating rates // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 102 – P. 114913.
55. Liu J.H., Fu Z.Y., Wang W.M., Zhang J.Y., Wang H., Wang Y.C., Lee S., Niihara K. Ultra-high heating rate densification of nanocrystalline magnesia at high pressure and investigation on densification mechanisms // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014 – Vol. 34 – P. 3095–3102.
56. Li R., Deng S., Yuan T., Cao P. Effect of electric current on crystal orientation and its contribution to densification during spark plasma sintering // *Mater. Lett.* – 2018. – Vol. 229 – P. 126–129.
57. Raichenko A.I., Burenkov G.L., Khrienko A.F., Litvinenko V.P. Electric discharge sintering of binary powder mixtures // *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.* – 1976. – Vol. 15 – P. 602–606.
58. Decker S., Kruger L., Mechanical properties of a CrMnNi steel/Mg-PSZ-FGM processed by asymmetric spark plasma sintering // *Mater. Des.* – 2017. – Vol. 115 – P. 8–16.
59. Hu Z., Zhang Z., Cheng X., Wang F., Zhang Y., Li S. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications. *Materials and Design.* – 2020. – Vol. 191. – P. 108662.
60. Mu X.N., Cai H.N., Zhang H.M., Fan Q.B., Zhang Z.H., Wu Y., Ge Y.X., Wang D.D. Interface evolution and superior tensile properties of multilayer graphene reinforced pure Ti matrix composite // *Mater. Des.* – 2018. – Vol. 140 – P. 431–441.
61. Nazeer F., Ma Z., Gao L.H., Malik A., Khan M.A., Wang F.C., Li H.Z. Effect of processing routes on mechanical and thermal properties of copper-graphene composites // *Mater. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 35 – P. 1770–1774.
62. Niu H.Z., Chen Y.F., Zhang D.L., Zhang Y.S., Lu J.W., Zhang W., Zhang P.X., Fabrication of a powder metallurgy Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloy by spark plasma sintering and associated microstructure optimization // *Mater. Des.* – 2016. – Vol. 89. – P. 823–829.
63. Шамсутдинов Р.М., Юровских А.С. Синтез интерметаллидного композита системы Ti-Nb-Al // III международная научная школа для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов». – Екатеринбург, 2014. – С. 56-62.
64. Ren X., Sun H., Wang F., Zhang P., Zhu H. Effect of aging in field soil on biochar's properties and its sorption capacity // *Environmental Pollution.* – Vol. 242. – P. 1880–1886.
65. Song M.Y., Bobet J-L., Darriet B. Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> // *J. Alloys Compds.* – 2002. – Vol. 340 – P. 256–262.

66. Tran N.E., Lambrakos S.G., Imam M.A. Analyses of hydrogen sorption kinetics and thermodynamics of magnesium–misch metal alloys // *J. Alloys Compds.* – 2006. – Vol. 407. – P. 240–248.
67. Gross K.J., Spatz P., Züttel A., Schlapbach L. Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: the transition to a steady state composition // *J. Alloys Compds.* – 1996. – Vol. 240 – P. 206–213.
68. Li Q., Chou K-C., Xu K-D., Jiang L-J., Lin Q., Lin G-W., Lu X-G., Zhang J-Y. Hydrogen absorption and desorption characteristics in the La<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub>Mg<sub>17</sub> prepared by hydriding combustion synthesis // *Int J. Hydrogen Energy.* – 2006. – Vol. 31, №4. – P. 497–503.
69. Reiser A., Bogdanovic B., Schlichte K. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems // *Int J. Hydrogen Energy.* – 2000. – Vol. 25. – P. 425–430.
70. Dehouche Z., Klassen T., Oelerich W., Goyette J., Bose T.K., Schulz R. Cycling and thermal stability of nanostructured MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite for hydrogen storage // *J. Alloys Compds.* – 2002. – Vol. 347. – P. 319–323.
71. Friedlmeier G., Manthey A., Wanner M., Grollm M. Cyclic stability of various application-relevant metal hydrides // *J. Alloys Compds.* – 1995. – Vol. 231, №1-2. – P. 880–887.
72. Huang Z W, Voice W, Bowen P. Thermal exposure induced  $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \beta_2(\omega)$  and  $\alpha_2 \rightarrow \beta_2(\omega)$  phase transformations in a high Nb fully lamellar TiAl alloy [J]. *Scripta Materialia.* – 2003. – Vol. 48, №1. – P. 79–84.
73. Bystrzanowski S., Bartels A., Clemens H., Gerling R., Schimansky F.P., Dehm G., Kestler H. Creep behaviour and related high temperature microstructural stability of Ti-46Al-9Nb sheet material // *J. Intermetallics.* – 2005. – Vol. 13, №5. – P. 515–524.
74. Zhao W.Y., Pei Y.L., Zhang D.H., Ma Y., Gong S.K., Xu H.B., The microstructure and tensile property degradation of a gamma-TiAl alloy during isothermal and cyclic high temperature exposures. // *Intermetallics.* – 2011. – Vol. 19, №3 – P. 429–432.
75. Jiang H., Rong T.S., Hu D., Jones I.P., Voice W., Thermal cycling of Ti<sub>46</sub>Al<sub>18</sub>Nb<sub>1</sub>B // *Intermetallics.* – 2006. – Vol. 14, №12. – P. 1433–1447.
76. Ramanujan R.V., Maziasz P.J., Liu C.T. The thermal stability of the microstructure of  $\alpha$ -based titanium aluminides // *J. Acta Materialia.* – 1996. – Vol. 44, №7. – P. 2611–2642.
77. Sharma G, Ramanujan R.V., Tiwari G.P. Instability mechanisms in lamellar microstructures // *J. Acta Materialia.* – 2000. – Vol. 48, №4. – P. 875–889.
78. Chu, W.Y., Thompson, A.W. Effect of hydrogen as a temporary stabilizer on microstructure and brittle fracture behavior in a titanium aluminide // *Metall. Trans. A.* – 1991. – Vol. 22. – P. 71–81.
79. Fang L., Lin J.P., Ding X.F., Thermal cycling induced microstructural instability in fully lamellar Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) alloys // *Materials Chemistry and Physics.* – 2015. – Vol. 167. – P. 112–118.

80. Министерство Образования и Науки Российской Федерации // <http://fcpir.ru/upload/iblock/c08/protokol-rassmotreniya-zayavok.pdf>

81. Патент на изобретение РК № 32018. Способ получения материала геттера на основе титан-алюминий-ниобий/М.К. Скаков, Б.К. Каракозов, Ш.Р. Курбанбеков, В.В. Бакланов, Е.Т. Коянбаев; Рег. заявки номер 2015/1270.1; опубл. 28.04.2017, Бюл. №8.

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

83. Karakozov B.K., Skakov M.K., Kurbanbekov S.R., Baklanov V.V., Sitnikov A.A., Dudina D.V., Maly V.I., Yakovlev V.I., Structural and Phase Transformations in Alloys during Spark Plasma Sintering of Ti + 23.5 at % Al + 21 at % Nb Powder Mixtures // *Inorganic Materials*. – 2018. – Vol. 54, №1. – P. 37–41.

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

85. Курбанбеков Ш.Р., Каракозов Б.К., Кожахметов., Е.А., Ситников А.А. Технология получения сплава Ti-Al-Nb методом искроплазменного спекания // V Международная научнотехническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – Томск: STT, 2016. – С. 104–105.

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

87. Курбанбеков Ш.Р., Каракозов Б.К., Ситников А.А., Бакланов В.В., Скаков М.К. Исследование структурно-фазового состояния сплава Ti-23.5at. %Al-21at. %Nb, полученного методом искроплазменного спекания // 10-й Международный симпозиум «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка». – Минск, 2017 – С. 462–469.

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

89. Kozhahmetov E., Karakozov B., Kurbanbekov S. Technology of Ti-Al-Nb obtaining by use of Spark plasma sintering method // *Key Engineering Materials*. – 2017. Vol. 743. – P. 41–44. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.743.41.

90. Тарасов Б.П. Металлогидридные системы обратимого хранения водорода // Альтернативная энергетика и экология: сб. тезисов второго Международного симпозиума «Безопасность и экономика водородного транспорта». – 2003. – С. 38-39.

91. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
92. Казанцева Н.В., Сазонова В.А., Лыжина Г.А. Исследование влияния температуры отжига на дальний порядок В2-фазы в сплаве Ti-Al-Nb(Zr, Mo) // Физика металлов и металловедение. – 2006. – Т. 102, №3. – С. 310–315.
93. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Velikanova T.Ya. The Al-B-Nb-Ti system IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al-Nb and ternary Al-Nb-Ti systems // Journal of Alloys and Compounds.– 2009.– № 472.– P. 133–161.
94. Кожихметов Е.А., Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р., Мухамедова Н.М. Водородаккумулирующие перезаряжаемые интерметаллические соединения на основе системы Ti-Al-Nb // Вестник КазННТУ. – 2019. – Т. 4, №134. – С. 455–459.
95. Мухамедова Н.М., Кожихметов Е.А., Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р., Мухамеджанова Р.М. Влияние механоактивации на образование орторомбической фазы в системе Ti-Al-Nb // Вестник КазННТУ. – 2019. – Т. 5, №135. – С. 115–120.
96. Патент на полезную модель № 5809. Способ получения водородаккумулирующих перезаряжаемых ИМС/Кожихметов Е.А, Батырбеков Э.Г., Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р, Мухамеджанова Р.М., Мухамедова Н.М. опубли. от 29.01.2021, Бюл. №4.
97. Мухамедова Н.М., Кожихметов Е.А., Курбанбеков Ш.Р., Скаков М.К. Влияние термообработки на фазовый состав интерметаллидного сплава системы Ti-Al-Nb // XIV Международная научно-практическая конференция-2018 «Будущее атомной энергетики»: тезисы докладов (ч. 2). – Обнинск, 2019. – С. 118–119.
98. Кожихметов Е.А., Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р., Мухамедова Н.М. Влияние параметров механоактивации и искроплазменного спекания на структурно-фазовое состояние ИМС системы Ti-Al-Nb // 14-я Международная конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». – Минск, Беларусь, 2020. – С. 217–220.
99. Методика механохимического синтеза порошковой смеси системы Ti-Al-Nb: методические рекомендации/филиал «ИАЭ» РГП НЯЦ РК: исполн: Кожихметов Е.А., Мухамедова Н.М., Бакланова Ю.Ю. – Курчатова – №12-230-02/2442вн от 27.10.2021.
100. Методика механохимического синтеза порошковой смеси системы Ti-Al-Nb: акт от 01.11.21/Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК; утв. Е.Т. Коянбаев.– Курчатова, 2021. – Инв. №12-230-02/2482вн.
101. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С.307–329.
102. Ситников А.А., Собачкин А.В., Яковлев В.И., Логинова М.В., Свиридов А.П. Особенности структурного состояния механокомпозитов на

основе алюминия для газодетонационного напыления покрытий // Научные технологии в машиностроении. – 2017. – № 12 (78). – С. 20–25.

103. Loginova M.V., Filimonov V.Yu., Yakovlev V.I., Sytnikov A.A., Negodyaev A.Z., Shreifer D.V. Analysis of the influence of high temperature synthesis parameters on the structure formation in the mechanically activated 3Ti+Al powder mixture // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 788. – P. 117.

104. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и сруктурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе // Новосибирск : Параллель. – 2008. – С. 168.

105. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46 – P.11–84.

106. Lai M.O., Lu L. Mechanical alloying. – Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998. – P. 100.

107. Zhang Y.F., Lu L., Yap S.M. Prediction of the amount of PCA formechanical milling // Journal of Materials Processing Technology. – 1999. – Vol. 89–90. – P. 260–265.

108. Гропянов А.В., Ситов Н.Н., Жукова М.Н. Порошковые материалы: учебное пособие для вузов. – Санкт-Петербург. – 2017. – С. 6.

109. Сметкин А.А., Исследование эволюции порошковой интерметаллической системы "Титан - Алюминий" при механическом легировании и консолидации // Вестник Пермского государственного технического университета. Серия «Машиностроение, материаловедение». – Пермь. – 2010 – №2. – С. 22–30.

110. Kozhakhmetov Ye., Skakov M., Mukhamedova N., Kurbanbekov Sh., Ramankulov Sh., Wieleba W. Changes in the microstructural state of Ti-Al-Nb-based alloys depending on the temperature cycle during spark plasma sintering // Materials Testing. – 2021. – Vol. 63, №2. – P. 119–123.

111. Kozhakhmetov Y., Skakov M., Wieleba W., Kurbanbekov Sh., Mukhamedova N. Evolution of intermetallic compounds in Ti-Al-Nb system by the action of mechanoactivation and spark plasma sintering // J. AIMS Materials Science. – 2020 – Vol. 7, №2 – P. 182-191.

112. Kozhakhmetov, Y.A., Skakov, M.K., Kurbanbekov, S.R., Mukhamedov, N.M., Mukhamedov, N.Ye. Powder composition structurization of the Ti-25Al-25Nb (At.%) system upon mechanical activation and subsequent spark plasma sintering // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2021. – Vol. 23, №1, – P. 37–44.

113. Kozhakhmerov Ye.A., Skakov M.K., Wieleba W., Kurbanbekov Sh.R. Influence of the parameters of preliminary mechanoactivation and spark plasma sintering on the structural-phase states of the Ti-Al-Nb system alloys // The International Conference "Advanced materials manufacturing and research: new technologies and methods. – Ust-Kamenogorsk: NP JSC on February 19, 2021.– P. 41.

114. Кожухметов Е.А., Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р. Изменение микроструктуры сплавов на основе системы Ti-Al-Nb в зависимости от

температуры искрового плазменного спекания // Международная научно-практическая конференция, посвященная 30-летию Инженерной академии СССР, Российской и Международной инженерных академий «Перспективные задачи инженерной науки, Москва, Российская Федерация, 2021.

115. Кожухметов Е. А., Скаков М. К., Курбанбеков Ш. Р., Мухамедова Н. М. Особенности формирования структуры, фазового состава и свойств алюминидов титана, индуцированных механической активацией порошковой смеси с последующим искроплазменным спеканием // X международная конференция Семипалатинский испытательный полигон: наследие и перспективы развития научно-технического потенциала. – Курчатов, 2021. – С. 39.

116. J. Kundu, A. Chakraborty, S. Kundu, Bonding pressure effects on characteristics of microstructure, mechanical properties, and mass diffusivity of Ti-6Al-4V and TiAlNb diffusion-bonded joints // *Welding in the World*. – 2020. – Vol. 64. – P. 2129–2143.

117. . H. Zhang, N. Yan, H. Liang, Y. Liu, J. Phase transformation and microstructure control of Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloys: A review // *Journal of Materials Science & Technology* – 2021. – Vol. 80 – P. 203–216.

118. Boehlert C.J., Majumbar B.S., Seetharaman, Miracle D.B. Part I. The microstructural evolution in Ti-Al-Nb O + BCC orthorhombic alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1999. – Vol. 30. – P. 2305–2323.

119. Emura S., Araoka A., Hagiwara M. B2 Grain Size Refinement of (O+B2) Ti-22Al-27Nb Alloy // *Proceedings of the 10th World Conference on Titanium*. – Hamburg, Germany: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. – Vol. IV. – P. 2153–2159.

120. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Павлова Т.В., Иванов В.И. Жаропрочные титановые сплавы // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2007. – №3. – С. 7-8.

121. Thomas M., Vassel A., Veyssiere P. Dissociation of Super-Dislocations in the Intermetallic Compound Ti<sub>3</sub>Al // *Scr. Metall.* – 1987. – Vol. 21. – P. 501–506.

122. Banejee D., Sundarajan G. Intermetallic Compounds. Ductility and Strength // *Indian J. Technology*. – 1990. – Vol. 28. – P. 259–280.

123. Chaumat V., Ressouche E., Ouladdiaf B., Desre P., Moret F. Experimental study of phase equilibria in the Nb-Ti-Al system. // *Acta Metallurgica*. 1999. – Vol. 40. №. 8. - P. 905–911.

124. Кожухметов Е.Н., Мухамедова Н.М. Исследование перспективных материалов на основе системы Ti-Al-Nb для хранения и транспортировки водорода. Исследования в поддержку развития атомной энергетики в Республике Казахстан/под общей редакцией д.ф.-м.н., профессора Батырбекова Э.Г. и PhD Бакланова В.В. – Курчатов, Филиал «Институт атомной энергии» РГП «Национальный ядерный центр РК» Министерства энергетики РК, 2021. С. 252-278.

125. Mukhamedova N., Kozhakhmetov Ye., Skakov M., Kurbanbekov Sh. and Mukhamedov N. Microstructural stability of a two-phase (O+B2) alloy of the Ti-

25Al-25Nb system (at.%) during thermal cycling in a hydrogen atmosphere. // AIMS Materials Science. – 2022. – Vol. 9, №. 2. - P. 206–218.

126. Hong T., Kim Y. Synthesis and hydrogenation behavior of Mg-Ti-Ni-H systems by hydrogen-induced mechanical alloying. // J Alloy Compd., 2002. – 330-332:584-589.

127. Баранов В.П. Определение эффективных коэффициентов диффузии водорода в деформированных высокопрочных сталях. // Современные проблемы науки и образования, 2007. – №1. – С. 38–41.

128. Takasaki A., Furuya Y. Hydride formation and thermal desorption spectra of hydrogen of cathodically charged single-phase gamma titanium aluminide. // Scr Mater., 1999. – Vol. 40. – P. 595-599.

129. Sundaram P.A., Wessel E., Clemens H., Kestler H., Ennis P.J. Determination of the diffusion coefficient of hydrogen in gamma titanium aluminides during electrolytic charging. // Acta Mater., 2000. – Vol. 48. – P. 1005-1019.

130. Chen Zh., Cai Zh., et al. Microstructure Evolution of Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.02Y Alloy during Long-Term Thermal Exposure. Materials. 2020 – Vol. 13, №1638. – P. 1-14.

131. Song L., Xu X.J., You L., et al. Phase transformation and decomposition mechanisms of the  $\beta_0(\omega)$  phase in cast high Nb containing TiAl alloy. // J. Alloys Compd., 2014. – Vol.616, №15. – P. 483-491.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
Патент на полезную модель  
«Способ получения водородаккумулирующих перезаряжаемых ИМС»

**КАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ**      **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

**REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**ПАТЕНТ**  
**PATENT**

№ 5809

**ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL**

 (21) 2020/1145.2

(22) 25.10.2019

(45) 29.01.2021

(54) Сутегін жинақтауға арналған қайта зарядталатын интерметалдық қосылыстарды алу тәсілі  
Способ получения водородаккумулирующих перезаряжаемых ИМС  
Method for producing hydrogen-storage rechargeable intermetallic compounds

(73) Қазақстан Республикасы Энергетика министрлігінің «Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)  
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» Министерства энергетики Республики Казахстан (KZ)  
Republican State Enterprise on the basis of economic control right «National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan» of Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Кожакметов Ернат Абилхайырович (KZ)      Kozhakhmetov Yernat Abilkhairovich (KZ)  
Батырбеков Эрлан Гадлетович (KZ)      Bатыrbekov Erlan Gadletovich (KZ)  
Скаков Мажын Канашинвич (KZ)      Skakov Mazhyn Kanapinovich (KZ)  
Курбанбеков Шерзод Рустамбекович (KZ)      Kurbanbekov Sherzod Rustambekovich (KZ)  
Мухамедова Нурия Мейрамкановна (KZ)      Mukhamedova Nuriya Meiramkanovna (KZ)  
Мухамеджанова Римма Муратовна (KZ)      Mukhamejanova Rimma Muratovna (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды  
Подписано ЭЦП  
Signed with EDS

Е. Оспанов  
E. Ospanov  
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры  
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### АКТ

#### О разработке методики механохимического синтеза порошковой смеси системы Ti-Al-Nb

«УТВЕРЖДАЮ»  
Заместитель директора  
по материаловедческим исследованиям  
Е.Т. Коянбаев  
« 01 » 11 2021г.



### АКТ

о разработке методики механохимического синтеза  
порошковой смеси системы Ti-Al-Nb

г. Курчатов

№ 12-230-02/2442 вн

« 01 »

11

2021 г.

Мы, нижеподписавшиеся, Кожаметов Е.А. – научный сотрудник лаборатории радиационного материаловедения, Мухамедова Н.М. – научный сотрудник лаборатории испытаний конструкционных и топливных материалов, составили акт о разработке и наличии «Методики механохимического синтеза порошковой смеси системы Ti-Al-Nb» №12-230-02/2442 вн от 27.10.21 г., разработанной в рамках работ по теме BR10965284 «Разработка технологий производства и хранения водорода для развития альтернативной энергетики в Республике Казахстан».

Методика включает в себя следующие этапы:

- высокоэнергетическую обработку порошковых композиций системы Ti-Al-Nb;
- практические рекомендации по механоактивации порошковой смеси системы Ti-Al-Nb.

Данные рекомендации относятся к области водородной энергетики. Основной целью разработки является определение оптимальных параметров процесса механической активации (МА) порошковых смесей системы Ti-Al-Nb, позволяющих получить систему с большой запасенной энергией и повышенной удельной поверхностью частиц, которая обеспечивает высокую реакционную способность порошковой композиции при последующем спекании.

МА порошковой смеси Ti-Al-Nb выводит из равновесного состояния данную систему, что и обуславливает ее необычные свойства. По мере выведения системы из состояния равновесия число параметров, определяющих состояние системы, растет, расширяется многообразие структур в материале, а, следовательно, и его свойств. Использование механоактивированных порошковых композиций при последующей их консолидации увеличивает скорость химической реакции порошковой смеси в твердофазном состоянии, а также способствует снижению температуры спекания получаемых материалов.

Приведенные методические рекомендации могут быть использованы при объяснении характера структурных преобразований в процессе формирования композитов в неравновесных условиях, а именно - в условиях быстрого нагрева и охлаждения, реализуемых при механоактивации исходной порошковой смеси, а также в качестве дополнительной информации в области технологии создания новых конструкционных материалов, используемых в области водородной энергетики, автомобильной и аэрокосмической промышленности..

#### Заключение

1. Разработана методика механохимического синтеза порошковой смеси системы Ti-Al-Nb.

2. Рекомендации могут быть использованы при разработке патентов предприятия, а также непосредственно при осуществлении практической деятельности по направлению исследований по разработке способа получения водородоемких материалов на основе алюминидов титана.

Научный сотрудник лаборатории 231

Е.А. Кожаметов

Научный сотрудник лаборатории 232

Н.М. Мухамедова

СОГЛАСОВАНО:

Начальник отдела 230

Ю.Ю. Бакланова

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### АКТ

об использовании результатов диссертационной работы в Филиале «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК



АКТ N 12-230-02/164 вк от 21.01.2021г.  
о внедрении результатов диссертационной работы  
Кожухметова Ерната Абилайыровича  
в процедуру разработки научных и прикладных основ создания водородоаккумулирующих  
материалов на основе системы Ti-Al-Nb, для целей безопасного хранения и транспортировки  
водорода

Комиссией Филиала «Институт атомной энергии» РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» в составе:

Председатель:

Коянбаев Е.Т. – заместитель директора по материаловедческим исследованиям;

Члены комиссии:

Бакланова Ю.Ю. – начальник отдела материаловедческих испытаний;

Миниязов А.Ж. – начальник лаборатории испытаний материалов в условиях термоядерного реактора;

Сапатаев Е.Е. – начальник лаборатории радиационного материаловедения, PhD,

составлен настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Кожухметова Ерната Абилайыровича на тему «Изменения структурно-фазового состояния сорбционно-активного материала на основе системы Ti-Al-Nb в процессе термоциклирования», внедрены и используются в Филиале «Институт атомной энергии» РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» Министерства энергетики РК при выполнении научно-исследовательских работ по темам:

– «Разработка технологий производства и хранения водорода для развития альтернативной энергетики в Республике Казахстан» в рамках программно-целевого финансирования научных, научно-технических программ на 2021-2023 годы, ИРН BR10965284;

– «Исследование влияния различных температурно-временных параметров термической обработки на формирование комплекса свойств сплавов на основе орторомбического алюминид титана» в рамках НТП «Развитие атомных и энергетических проектов в Республике Казахстан» на 2021-2023 г., ИРН BR09158470.

Председатель комиссии

Е.Т. Коянбаев

Члены комиссии:

Ю.Ю. Бакланова

А.Ж. Миниязов

Е.Е. Сапатаев

СОГЛАСОВАНО

Ученый секретарь, PhD

Л.А. Ерыгина

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы  
в учебный процесс факультета базовой инженерной подготовки

**БЕКТЕМІН**  
«Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» КЕАҚ ТИД және швейцариялық компаниясі директоры  
Н. Денисова  
2022 ж.

**УТВЕРЖДАЮ**  
Директор по НИД и цифровизации  
ТНМА «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серікбаева»  
Н. Денисова  
2022 г.

Базалық инженерлік дайындық факультетінің оқу процесіне  
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін  
диссертациялық жұмыстың нәтижелерін енгізу туралы  
**АКТ**

### АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы  
на соискание степени доктора философии (PhD)  
Кожухметова Еранта Абылхайыровича  
в учебный процесс Факультета базовой инженерной подготовки

Комиссия құрамы:

Комиссией в составе:

Төрағасы:

Председатель:

к.ф.-м.н., Рахметуллина Ж.Т.

декан Факультета базовой инженерной подготовки;

Комиссия мүшелері:

Члены комиссии:

д.ф.-м.н., Плотников С.В.

– профессор кафедры физики;

PhD, ассоциированный профессор, Уазырханова Г.К.

– ассоциированный профессор кафедры физики;

Тыбеева Е.Е.

– заведующая кафедрой физики.

Кожухметов Ерант Абылхайыровичтің бД0972300 «Техникалық физика» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған «ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СОРБЦИОННО-АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TI-AL-NV В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ», диссертациялық жұмыстың нәтижелері «Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» КЕАҚ базалық инженерлік дайындық факультетінің оқу процесіне енгізілгені туралы асы акт жасалды.

Диссертация жұмысын жасау барысында алған, композиттерді материалдарды алу процесі кезіндегі тепе-теңдік емес жүйесі туралы мәліметтері, атап айтқанда, ұнтақ композицияларын жоғары энергиямен өңдеу кезінде жүзеге асырылатын тез қыздыру және салқындату жағдайында құрылымдық түрлендірулердің сипатын түсіндіруге маңызды үлес қосады. Бұл нәтижелер сондай-ақ сутегі энергетикасы, автомобиль және аэрокосмос өнеркәсібі саласында қолданылатын оңтайлы касеттер жинағыты бар жаңа құрылымдық материалдарды жасау технологиясы бойынша қосымша білім береді. Автормен ұсынылған әдістер мен ұсыныстар келесі пәндердің жұмыс жоспарына енгізілген:

- Физикалық материалтану және байланыстырушы технологиялардың өзекті мәселелері;
- Материалтану ғылымына кіріспе;
- Композициялық материалдар;
- Кристаллография;
- Құрылымдық талдау әдістері;
- Конденсацияланған күй физикасы.

Комиссия диссертациялық жұмыстың нәтижелерінің жоғары теориялық және практикалық маңызы бар және Базалық инженерлік дайындық факультетінің бакалавриат және магистратура бағдарламаларында білім алушыларға конденсирленген күйі физикасы саласында іргелі білім алуға мүмкіндік береді деп санайды. Диссертация жұмыс нәтижелері қатты денелердің электрондық және атомдық-кристалдық құрылымын, құрылымдық-физикалық түрленулерін, TI-Al-

## ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЕ Г

қорықпалардың физикалық қасиеттерін терең түсінуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, Қожахметовтың Е.А. диссертациялық жұмысының нәтижелері бағдарламалардың бейіндерімен айналысатын кәсіби құзыреттіліктерді қалыптастыруға ықпал етеді.

составлен настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Кожухметова Ерната Абилхайырвича «ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СОРБЦИОННО-АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ», ВНЕДРЕННЫ И ИСПОЛЬЗУЮТСЯ В ФИЛИАЛЕ «ИНСТИТУТ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072300 «Техническая физика», внедрены в учебный процесс Факультета базовой инженерной подготовки НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева».

Данные, полученные соискателем Кожухметовом Е.А., могут быть использованы при объяснении характера структурных преобразований в процессе формирования композитов в неравновесных условиях, а именно в условиях быстрого нагрева и охлаждения, реализуемых при высокоэнергетической обработке порошковых композиций. А также дадут дополнительные знания по вопросам технологии создания новых конструктивных материалов с комплексом оптимальных свойств, используемых в области водородной энергетики, автомобильной и аэрокосмической промышленности. Предложенные методики и рекомендации, рассмотренные автором, внедрены в рабочий план таких дисциплин как:

- Актуальные проблемы физического материаловедения и соединительных технологий;
- Введение в материаловедение;
- Композиционные материалы;
- Кристаллография;
- Методы структурного анализа;
- Физика конденсированного состояния.

Комиссия считает, что внедрение результатов диссертационной работы имеет высокую теоретическую и практическую значимость и дает возможность обучающимся в бакалавриате и магистратуре Факультета базовой инженерной подготовки получить фундаментальные знания в области физики конденсированного состояния, углубленные представления об электронной и атомно-кристаллической структуре твердых тел, структурно-фазовых превращениях, физических свойствах сплавов на основе системы Ti-Al-Nb. Кроме того, результаты диссертационной работы Кожухметова Е.А. будут способствовать формированию профессиональных компетенций, определяемых профилями программ.

**Торағасы**  
**Председатель комиссии**

Рахметуллина Ж.Т.

**Комиссия мүшелері**  
**Члены комиссии**

Плотников С.В.

Уалырханова Г.К.

Табиева Е.Е.