

УДК 546.05546.02539.26539.25

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СПЛАВА Ti–Zr ПРИ ГОРЕНИИ СИСТЕМЫ TiO₂–ZrO₂–Mg

© 2019 г. В. И. Вершинников^{1, *}, Д. Ю. Ковалев¹, Т. И. Игнатьева¹,
В. В. Алешин^{2, **}, Ю. М. Михайлов²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

²Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

*e-mail: vervi@ism.ac.ru

**e-mail: vva@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.07.2018 г.

Разработаны технологические принципы получения порошков титана и циркония с восстановительной стадией с использованием оксидов металлов. Исследована зависимость состава, структуры, дисперсности порошков от условий синтеза: состава шихты, соотношения реагирующих компонентов. Установлено, что введение избытка магния в шихту приводит к полному восстановлению металлов из оксидов, а уменьшение температуры горения шихты приводит к увеличению содержания оксида циркония в конечном продукте. Порошки титана и циркония, получаемые в режиме горения с восстановительной стадией, представляют собой агломераты, состоящие из скопления частиц, различающихся по размерам: от крупных (несколько мкм) до ультрадисперсных и наноразмерных. Использование перхлората магния в качестве подогревающей добавки приводит к образованию титан-циркониевого раствора. Состав порошков подтвержден химическим, микроструктурным и рентгенофазовым методами анализа.

Ключевые слова: сплавы Zr–Ti, оксиды титана и циркония, горение, магнетермическое восстановление, порошки

DOI: 10.1134/S0002337X19020143

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы имеют множество применений в различных областях науки и техники, в военной промышленности, а также для создания биоматериалов. Их преимуществами являются отличная коррозионная стойкость, относительно низкий модуль упругости, высокая удельная прочность и хорошая биосовместимость. Новые сплавы разрабатываются с добавлением Mo, Nb, Zr и Ta, поскольку эти элементы не вызывают цитотоксичность [1, 2]. Кроме этого, порошки сплавов на основе титана и циркония с легированными элементами Ni, Cu, Ta, W, Re, Os и Ir используются в пироиндустрии при получении запальных устройств, например, в воздушных подушках безопасности и элементах, замедляющих зажигание, в качестве газоплотителей в вакуумных трубках, в лампах, в вакуумной аппаратуре и в установках для очистки газов [3].

Zr имеет высокую растворимость в обеих кристаллических фазах Ti и образует твердые растворы [4, 5]. В качестве замещающего элемента он

вызывает упрочнение сплава, повышает коррозионную стойкость [6].

Титан-циркониевые сплавы получают различными способами. В работе [7] сплавы получены путем дуговой плавки порошков титана и циркония при 1000°C в течение 24 ч в атмосфере аргона. Обнаружено, что микроструктура Ti–Zr-сплавов изменяется от пластинчатой до игольчатой по мере увеличения содержания Zr.

В работе [8] образцы получали путем смешивания гидрированных порошков, одноосного холодного изостатического прессования с последующим уплотнением путем спекания в интервале 800–1600°C в вакууме.

В работе [9] газообразную смесь ZrCl₄ + TiCl₄ инжکتировали в расплавленный магний, хлоридные компоненты восстанавливались магнием, что приводило к образованию титан-циркониевого сплава и хлорида магния. На следующем этапе магний и его хлорид полностью удаляли 1–5%-ным раствором HCl при комнатной температуре.

В работе [10] использовали метод вибрационного фрезерования роликов. Из исходных порошков титана и циркония получили сплав Ti50Zr50.

Во всех приведенных работах титан-циркониевые сплавы получали для изготовления ортопедических, стоматологических и сосудистых имплантатов [11]. Однако в определенных случаях необходим высокодисперсный порошок титан-циркониевого сплава с большой удельной поверхностью.

Целью настоящей работы была разработка нового способа получения высокодисперсного титан-циркониевого сплава магнетермическим восстановлением диоксидов титана и циркония.

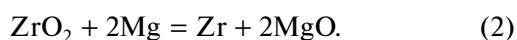
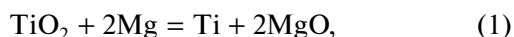
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения титан-циркониевого сплава в качестве исходного сырья использовали технический диоксид титана TiO₂ марки 1, ТУ1715-347-00545484-94; ZrO₂ – минеральное сырье бадделеит, сорт ПБ-1, содержание основного вещества 98%; порошок металлического магния с содержанием основного вещества 98.5–99.5% и размером частиц <250 мкм; безводный перхлорат магния (ангидрон) МРТУ 6-09-3856-67.

Размол бадделеита проводили в мельницах барабанного типа при соотношении массы бадделеита к массе шаров 1 : 5 в течение 24 ч. Удельная поверхность порошка составила 1 м²/г.

Смешение осуществляли в мельницах барабанного типа. Полученную шихту массой 400 г помещали в графитовую лодочку и поджигали с торца вольфрамовой спиралью. Горение проводили в реакторе СВС-8 в среде аргона под давлением 4 МПа.

Протекающие химические реакции в общем виде могут быть представлены следующим образом:



Использовался избыток магния (от 0 до 20 мас. %) для полного восстановления оксидов титана и циркония. Для увеличения скорости горения и диапазона изменения регулирующих добавок в шихту вводили окислитель – перхлорат магния. При этом перхлорат магния, взаимодействуя с магнием по реакции

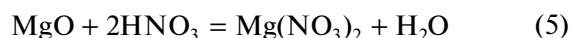


давал добавочное тепло при синтезе титан-циркониевых сплавов по реакциям (1), (2).

Адиабатическая температура горения для реакции (3) $T_{\text{ад}} = 3771 \text{ К}$.

Для исследования влияния состава шихты в шихту реакции (1) вводили 10, 20, 30 и 50 мас. % шихты уравнения (2).

Спек полупродукта состава Ti–Zr–MgO измельчали в щековой дробилке, затем в мельнице барабанного типа. Выщелачивание от образовавшихся оксида магния, избытка металлического магния, а также других возможных примесей проводили раствором азотной кислоты (1 : 2). Протекающие при этом реакции



идут с выделением тепла. Кислотное выщелачивание проводили в течение 1.5 ч на водяной бане при $t = 60\text{--}70^\circ\text{C}$.

Полученные продукты исследовали с помощью рентгенофазового и химического анализов, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре DRON-3М с применением CuK_α-излучения. При расшифровке рентгенограмм использовали банк данных Power Diffraction File (PDF-2). Микроструктуру материала и морфологию частиц порошков изучали с применением сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 со встроенным рентгеновским анализатором IN-CA ENERGY 350 (EDS). Распределение размера частиц устанавливали на анализаторе FRITCH PARTICLE SIZED. Удельную поверхность определяли по методике низкотемпературной адсорбции азота с использованием газохроматографической установки.

Химический анализ исследуемых продуктов на содержание основных и примесных элементов (титана, магния, циркония, кислорода, водорода) проводили по методикам, разработанным для химического анализа тугоплавких соединений. Титан определяли дифференциальным спектрофотометрическим методом в виде его комплексного соединения с диантипирилметаном; магний (примесь) – атомно-абсорбционным методом на спектрометре ААС-3 (Карл-Цейсс, Йена). Определение кислорода на приборе МЕТАВАК-АК (НПО ЭКСАН, Россия) основано на восстановительном плавлении навески образца в токе инертного газа и количественном анализе образовавшейся газовой смеси методом ИК-поглощения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения титан-циркониевого сплава использовали смеси, составленные из диоксида титана, диоксида циркония и магния в различных соотношениях.

После горения спеки измельчали и отмывали в азотной кислоте.

Таблица 1. Соотношение компонентов шихты, адиабатическая температура горения и фазовый состав продукта синтеза после выщелачивания полупродукта $Ti \cdot Zr \cdot MgO$ в HNO_3 (1 : 2)

Образец	Состав шихты, мас. %			Соотношение шихт реакций (1) и (2), мас. %	Фазовый состав	$T_{ад}$, К
	TiO_2	ZrO_2	Mg			
1	53.90	7	39.1	90 + 10	Ti, Zr, ZrH	1944
2	47.90	14	38.1	80 + 20	Ti, Zr, ZrH	1927
3	41.90	21	37.1	70 + 30	Ti, Zr, ZrH, ZrO_2	1844
4	30	35	35	50 + 50	Ti, Zr, ZrH, ZrO_2	1585

В табл. 1 приведены результаты эксперимента.

Рентгенофазовый анализ после выщелачивания показал наличие в полученном продукте синтеза следующих фаз: Ti, Zr, ZrH (рис. 1а, 1б) и Ti, Zr, ZrH, ZrO_2 (рис. 1в).

В результате кислотного выщелачивания раствором HNO_3 (1 : 2) (реакции (4) и (5)) образовавшиеся в процессе синтеза оксиды магния и непрореагировавший металлический магний растворяются.

Растворение металлов сопровождается выделением водорода (реакция (4)), который поглощается цирконием с образованием гидроксида циркония (рис. 1). Количество гидроксида циркония увеличивается с увеличением содержания циркония в продукте синтеза. Содержание избытка магния в шихте влияет на содержание водорода в цирконии при его выщелачивании. Чем больше свободного магния, тем больше водорода войдет в цирконий, повышая его хрупкость

С увеличением доли шихты реакции (2) адиабатическая температура горения уменьшается с 1944 К (образец 1, табл. 1) до 1585 К (образец 4, табл. 1). Это приводит к увеличению содержания невосстановленного оксида циркония (рис. 1в). Уменьшение температуры горения связано с увеличением содержания в шихте слабо экзотермической смеси реакции (2).

Из рис. 1 видно, что с увеличением доли шихты реакции (2) увеличивается содержание невосстановленного оксида циркония (рис. 1в), при этом происходит увеличение содержания гидроксида циркония, который образуется при кислотном выщелачивании полупродукта.

Для образцов 1 и 2 (табл. 1) происходит полное восстановление оксида циркония при горении.

На рис. 2 приведены микрофотография и распределение частиц по размерам для порошка 2 (табл. 1). На микрофотографии наблюдаются отдельно расположенные частицы титана и циркония.

Порошки представляют собой агломераты более мелких частиц с разветвленной сотовой структурой (рис. 3). Микрофотография сделана в

режиме СОРМО: светлые частицы – цирконий, темные – титан.

Проведенные исследования показали, что при горении исследуемых составов выделяется недостаточное количество тепла. Образуется смесь порошков титана и циркония. Для увеличения температуры горения использовали тепло реакции (3).

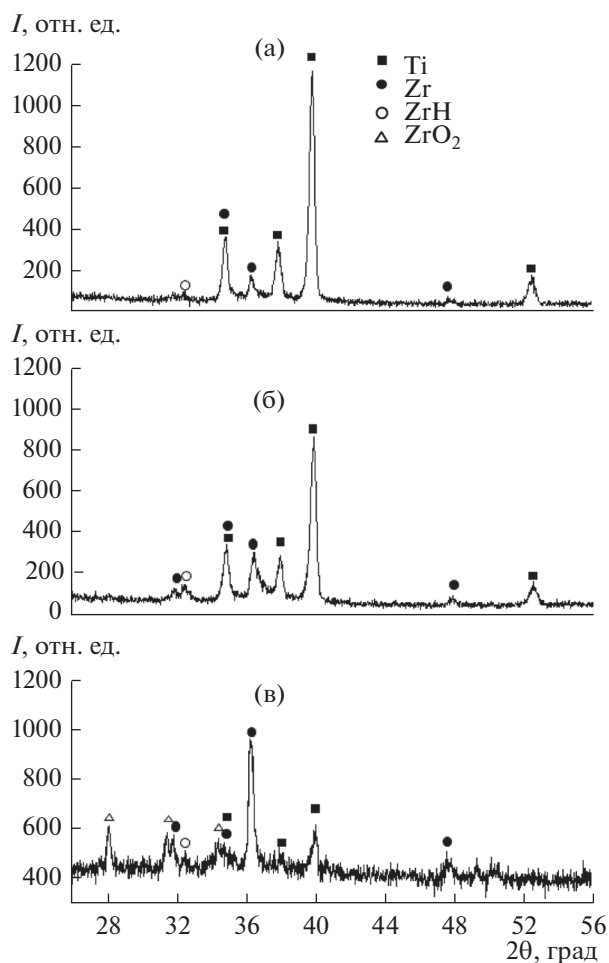
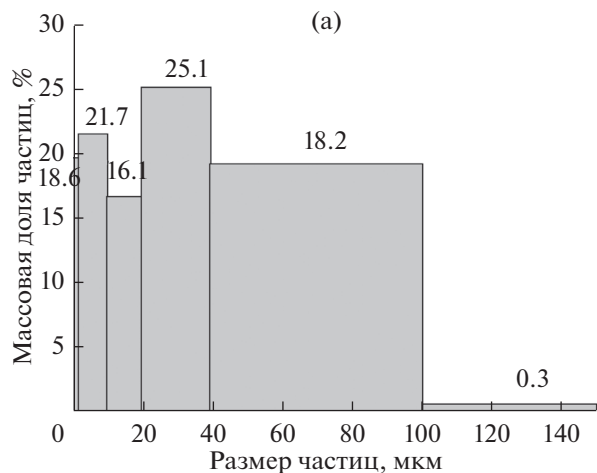


Рис. 1. Дифрактограммы титан-циркониевого порошка после выщелачивания: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3 (см. табл. 1).



(а)

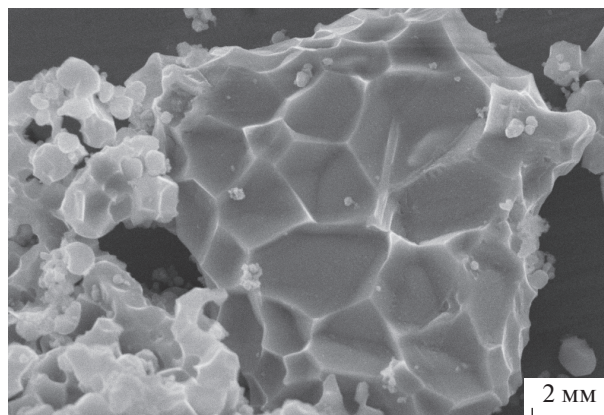
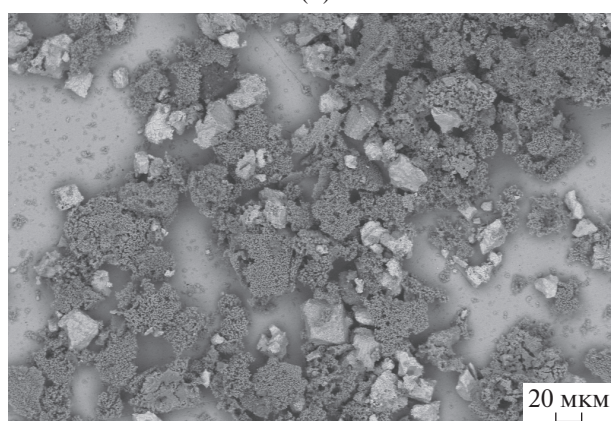


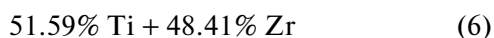
Рис. 3. Микрофотография порошка 2 (табл. 1).



(б)

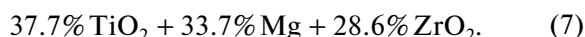
Рис. 2. Распределение (а) и микрофотография (б) частиц титана и циркония в порошке 2 (табл. 1) после выщелачивания.

Дальнейшие исследования проводились с целью получения известного [12] сплава состава



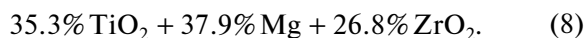
в режиме горения с использованием подогревающих добавок.

Используя уравнения (1) и (2), получили состав шихты



Данное соотношение соответствует порошку сплава (6).

Для более полного восстановления оксидов использовали 20%-ный избыток магния:



Для увеличения температуры горения шихты (8) использовали тепло реакции (3).

Рентгенограмма порошка 1 (табл. 2), полученного после кислотного выщелачивания, представлена на рис. 4а. РФА показывает, что образец содержит две основные фазы, которые идентифицируются как два твердых раствора – на основе Ti и Zr. Дифракционные линии фазы на основе Zr смещены в сторону больших углов, т.е. меньших межплоскостных расстояний, что свидетельствует об образовании твердого раствора титана в цирконии с меньшей ячейкой, чем у чистого циркония. Второй фазой является твердый раствор циркония в титане. Действительно, дифракционные линии титана смещены в сторону больших

Таблица 2. Соотношение компонентов шихты, адиабатическая температура горения и данные химического анализа порошков после выщелачивания полупродукта Ti · Zr · MgO в HNO₃ (1 : 2)

Образец	Состав шихты, мас. %				T _{ад} , K	C, мас. %			
	TiO ₂	ZrO ₂	Mg	Mg(ClO ₄) ₂		Mg	Ti	Zr	O
1	27.9	21.2	46.9	4.0	1688	0.21	48.0	49.0	1.92
2	31.8	24.1	38.7	5.4	1999	0.12	46.4	45.1	6.77
3	30.0	22.8	39.1	8.1	2018	0.23	44.7	46.1	7.55

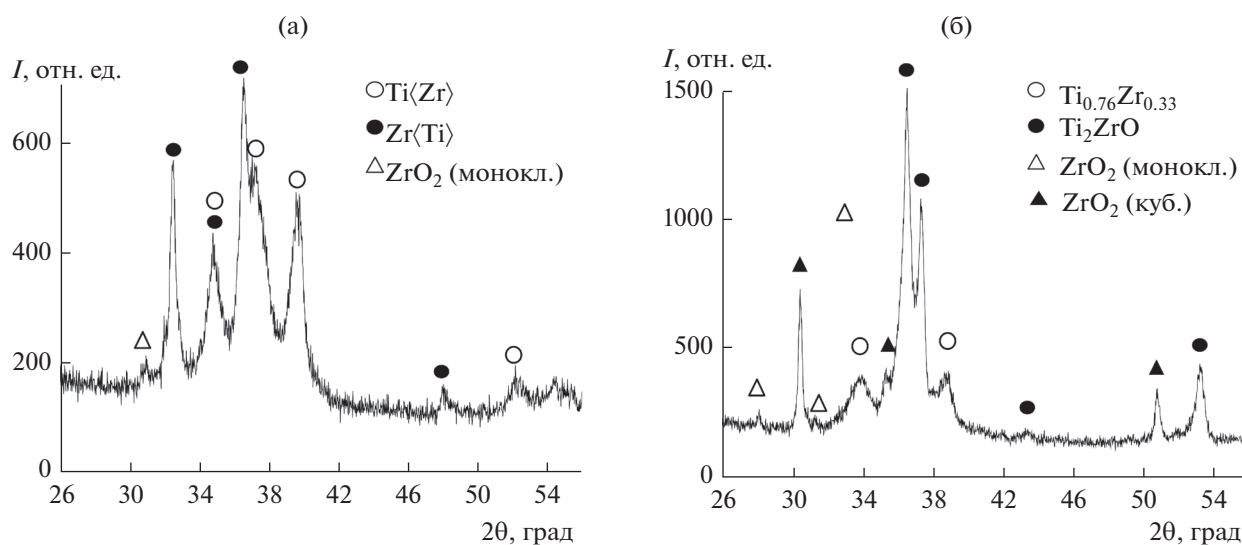
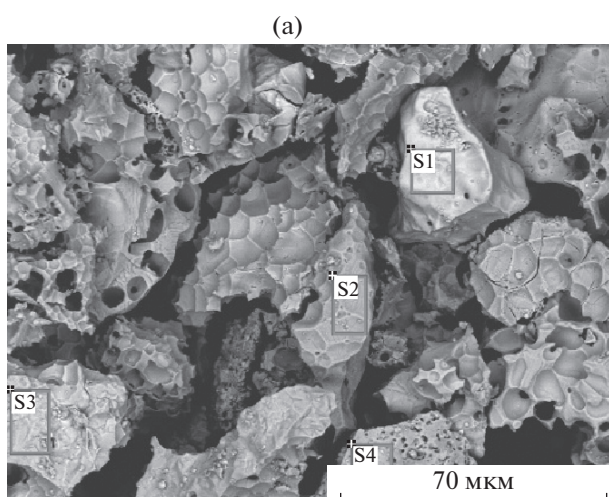


Рис. 4. Дифрактограммы порошков 1 (а), 3 (б) (табл. 2) после выщелачивания.



(б)

Спектр	C, мас. %		
	O	Ti	Zr
S1	9.60	25.48	64.92
S2	8.88	57.72	33.41
S3	12.69	36.71	50.60
S4	5.98	58.59	35.43

Рис. 5. Микрофотография (а) и данные микроанализа (б) порошка 3 (табл. 2).

углов, что вызвано образованием твердого раствора с замещением части атомов титана цирконием.

Угловое положение дифракционных линий твердого раствора на основе титана соответствует фазе Ti_2Zr . Образование двух твердых растворов при горении связано с условиями синтеза, когда

времени нахождения материала в зоне максимальной температуры недостаточно для протекающего диффузионного выравнивания.

Необходимо отметить существенное уширение дифракционных линий твердых растворов, что может быть связано с локальной концентрационной неоднородностью состава в пределах отдель-

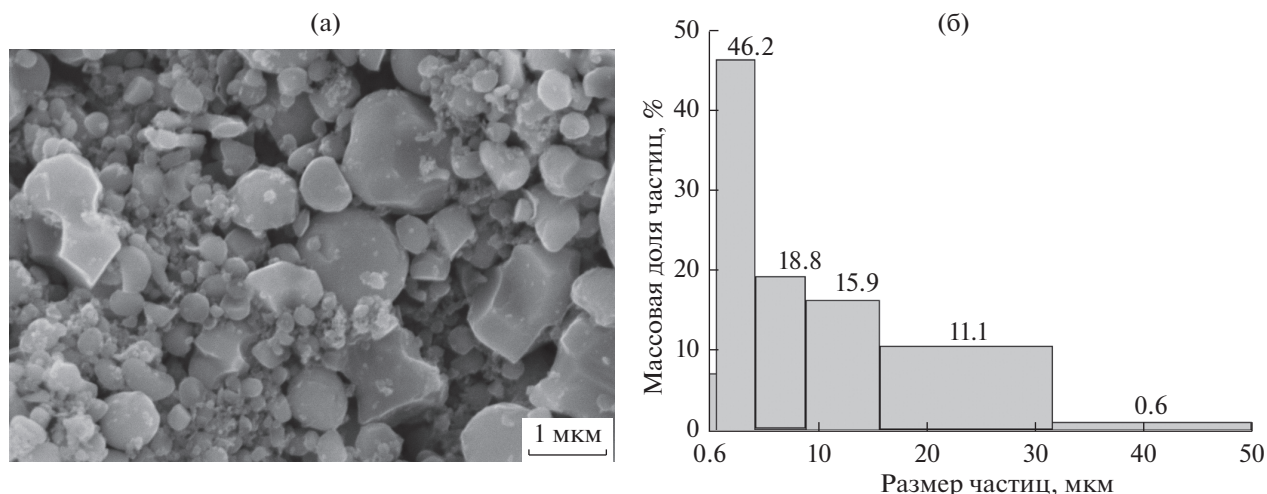


Рис. 6. Микрофотография (а) и распределение частиц по размерам (б) порошка 1 (табл. 2).

ных частиц синтезированного вещества. Другой причиной уширения дифракционных линий может быть высокая дисперсность частиц, формирующихся в процессе синтеза и последующей кислотной обработки. Кроме дифракционных линий твердых растворов, на рентгенограмме присутствует слабая линия, угловое положение которой соответствует 100%-ной линии фазы ZrO_2 . По-видимому, часть оксида не полностью восстанавливается в процессе горения или часть восстановленного циркония окисляется перхлоратом магния.

Добавка в шихту перхлората магния до 8.1% приводит к увеличению температуры горения шихты и частичному окислению твердых растворов. После кислотного выщелачивания продукт состоял из Ti_2ZrO , $Ti_{0.67}Zr_{0.33}$ и ZrO_2 (рис. 4б).

Данные химического анализа образца 3 (табл. 2) и микроанализа (рис. 5) подтверждают наличие кислорода в порошке.

На рис. 6 представлены микрофотография и распределение частиц порошка 1 (табл. 2) по размерам. Распределение показывает 46% частиц меньше 5 мкм. Остальные частицы представляют собой агломераты мелких частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При одновременном восстановлении оксидов титана и циркония магнием в режиме горения образуется смесь порошков титана и циркония. Температуры горения не достаточно для образования сплавов. Для получения сплавов необходимо повышать температуру горения шихты и увеличивать время нахождения в зоне горения порошков титана и циркония.

При содержании 4 мас. % в шихте перхлората магния в процессе горения образуются два твердых раствора – на основе титана и циркония. Дальнейшее увеличение содержания перхлората магния приводит к частичному окислению образующихся твердых растворов при горении.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-01035офи м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niinomi M., Nakai M. Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding Between Implant Devices and Bone // *Int. J. Biomater.* 2011. V. 2011. Article ID 836587, 10 pages. doi 10.1155/2011/836587. 10.1155/2011/836587
2. Rack H.J., Qazi J.I. Titanium Alloys for Biomedical Applications // *Mater. Sci. Eng.* 2006. V. 26. P. 1269–1277.
3. Караджа А., Зермонд Б., Ильфинг Г. Способ получения порошков сплавов на основе титана, циркония и гафния, легированных элементами: Ni, Cu, Ta, W, Re Os и Ir: Пат. RU 2 507 034 C2// Б.И.
4. Hsu H.-C., Wu S.-C., Sung Y.-C., Ho W.F. The Structure and Mechanical Properties of as-cast Zr–Ti Alloys // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 488. P. 279–283.
5. Ho W.-F., Chen W.-K., Wu S.-C., Hsu H.-C. Structure, Mechanical Properties, and Grindability of Dental Ti–Zr Alloys // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2008. V. 19. P. 3179–3186.
6. Correa D.R.N., Vicente F.B., Donato T.A.G., Arana-Chavez V.E., Buzalaf M.A.R., Grandini C.R. The Effect of the Solute on the Structure, Selected Mechanical

- Properties, and Biocompatibility of Ti–Zr System Alloys for Dental Applications // *Mater. Sci. Eng.* 2014. V. 34. P. 354–359.
7. *Won-Gi Kim, Han-Cheol Choe.* Nanostructure and Corrosion Behaviors of Nanotube Formed Ti–Zr Alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2009. V. 19. P. 1005–1008.
 8. *Luz T., Henriques V., de Oliveira J., Diniz E.* Production of Ti–Zr Alloy by Powder Metallurgy // *SAE Technical Paper 2013-36-0388.* 2013. doi 10.4271/2013-36-0388
 9. *Lee D.-W., Baek Y.-K., Lee W.-J., Wang J.-P.* Study on Synthesis of ZR–TI Alloy Powder Using Molten Magnesium // *J. Mater. Res. Innovations.* 2013. V. 17. № 2. P. 113–117.
 10. *Shulin Wang, Shengjuan Li, Bo Xua, Fangfei Cai, Laiqiang Li, Junxiang Lei.* Synthesis of Binary Nano-Composite of Ti50Zr50 and Its Characterization // *J. Alloys Comp.* 2007. V. 429. P. 227–232.
 11. *Kuroda D., Niinomib M., Morinaga M., Katod Y., Yashirod T.* Design and Mechanical Properties of New β Type Titanium Alloys for Implant Materials // *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. V. 243. P. 244–249. doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00808-3
 12. *Adler S., Farrar P.A.* On the System Titanium – Zirconium // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1966. V. 236. P. 1061.