

УДК 546.02-05539.25-26

## СИНТЕЗ СПЛАВА W–Zr–Ti ПРИ ГОРЕНИИ В СИСТЕМЕ WO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–Mg

© 2021 г. В. И. Вершинников<sup>1</sup>, \*, Д. Ю. Ковалев<sup>1</sup>, Т. И. Игнатьева<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. акад. Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия\*e-mail: [vervi@ism.ac.ru](mailto:vervi@ism.ac.ru)

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 04.12.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

Исследован процесс СВС при горении многокомпонентной смеси WO<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + Mg. Установлено существенное влияние соотношения оксидов и содержания избыточного Mg на фазовый состав синтезированного материала. С увеличением содержания в шихте WO<sub>3</sub> от 7.4 до 59.6% растет адиабатическая температура горения от 1560 до 3099 К и уменьшается содержание в продукте Zr и Ti, которые переходят в твердый раствор W(Zr,Ti). Определен оптимальный состав смеси 50.6% WO<sub>3</sub> + 6.9% ZrO<sub>2</sub> + 4.5% TiO<sub>2</sub> + 38% Mg, в результате горения которой формируется полупродукт, содержащий сплав W(Zr,Ti), MgO и Mg. После кислотного выщелачивания получен однофазный твердый раствор замещения W(Zr,Ti). Результаты химического и рентгенофазового анализов показали, что состав полученного сплава близок к W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub>.

**Ключевые слова:** сплавы W–Zr–Ti, оксиды титана, циркония и вольфрама, горение, магнийтермическое восстановление

DOI: 10.31857/S0002337X21050092

### ВВЕДЕНИЕ

Вольфрамовые сплавы находят широкое применение в качестве жаропрочных конструкционных сплавов и используются в высоковакуумной технике, газовых турбинах и атомно-энергетических установках. Основным преимуществом вольфрамовых сплавов являются их высокие жаропрочность, износостойкость и тугоплавкость. Однако вольфрам является хрупким материалом при нормальных условиях, что делает его обработку затруднительной. Кроме того, электропроводность вольфрама существенно меньше электропроводности меди, но при высоких температурах медные контакты использовать невозможно. Поэтому в таких случаях применяют сплавы вольфрама с никелем, железом, медью или с несколькими металлами. Содержание вольфрама, как правило, составляет от 90 до 98 мас. %. Фактически, это не сплавы, а т. н. псевдосплавы. Входящие в состав вольфрамовых псевдосплавов компоненты имеют существенно различные физические свойства, главным образом, температуру плавления. Изготовить из них сплав в привычном понимании почти невозможно, т.к. при температуре плавления вольфрама большинство металлов находится в жидком или газообразном состоянии. Поэтому

псевдосплавы изготавливают методом порошковой металлургии.

В работе [1] порошки титана, циркония и вольфрама смешивались в необходимых соотношениях, образцы готовили путем дуговой плавки в атмосфере аргона. Материал несколько раз переплавляли для обеспечения однородности, затем отжигали при 1600°C в вакууме в течение 2 ч. Были получены тройные соединения Zr<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>W<sub>2</sub>, Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>W<sub>2</sub>, Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>W<sub>2</sub>. В работе [2] использовали порошки титана, циркония и вольфрама. Слитки массой 50 г получали в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере гелия. Для получения однородного состава слитки переплавляли не менее 4–5 раз. В работе [3] использовали метод плазменного спекания, который обеспечивает высокую скорость нагрева и охлаждения по сравнению с обычными методами спекания, в результате подавляется нежелательный рост зерна. В [3] была сделана попытка получить сплавы W–Ti с добавлением HfC или Hf путем механического легирования.

В работе [4] использовали метод, состоящий из трех этапов: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) гидридов переходных металлов; уплотнение смеси гидридов, взятых в требуемых пропорциях; дегидрирование – отжиг

**Таблица 1.** Соотношение компонентов шихты, адиабатическая температура горения и фазовый состав продукта синтеза

Состав	Состав шихты, мас. %				Весовое отношение смесей (4) + (5)	Фазовый состав продукта	$T_{ад}$ , К
	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Mg			
1	26.2	19.9	7.4	46.5	90 + 10	W⟨Zr,Ti⟩, ZrO <sub>2</sub> , Zr, ZrH, Ti	1566
2	23.3	17.7	14.9	44.1	80 + 20	W⟨Zr,Ti⟩, ZrH, Zr, Ti <sub>2</sub> ZrO	1790
3	14.6	11.0	37.2	37.2	50 + 50	W⟨Zr,Ti⟩, TiZr, Ti <sub>2</sub> ZrO	1993
4	11.6	8.8	44.7	34.9	40 + 60	W⟨Zr,Ti⟩, Zr	2139
5	5.8	4.4	59.6	30.2	20 + 80	W⟨Zr,Ti⟩, ZrO <sub>2</sub>	3099
6	4.5	6.9	50.6	38.0	80% избытка Mg к соотношению (10)	W⟨Zr,Ti⟩	2390

в вакууме уплотненных образцов. Были получены тройные сплавы Ti–Zr–Hf. Во всех известных работах использовали порошки чистых металлов.

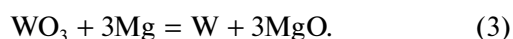
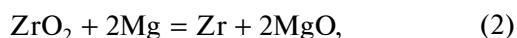
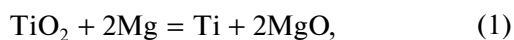
Цель настоящей работы – определение возможности получения твердого раствора на основе W в системе W–Zr–Ti методом СВС в режиме горения с восстановительной стадией с использованием оксидов TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>. Решение этой задачи позволит расширить и удешевить сырьевую базу получения псевдосплавов на основе вольфрама.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сплава W–Ti–Zr в качестве исходного оксидного сырья использовали технический диоксид титана TiO<sub>2</sub> квалификации “ч.”; диоксид циркония ZrO<sub>2</sub>, содержание основного вещества не менее 99.5%; оксид вольфрама WO<sub>3</sub> “ч.”, содержание основного вещества 99.9%. В качестве восстановителя применяли порошок Mg, содержание основного вещества 98.5–99.5%, размер частиц меньше 250 мкм. Все концентрации компонентов в дальнейшем приводятся в мас. %.

Смешение проводилось в мельницах барабанного типа. Полученную шихту массой 300 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:

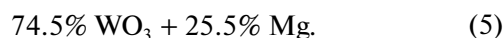


Соотношение компонентов исходной шихты рассчитывалось исходя из определенных пропорций между уравнениями (1)–(3). Весовое соотношение компонентов TiO<sub>2</sub> + 2Mg (1) и ZrO<sub>2</sub> + 2Mg (2) было постоянным и рассчитывалось на

состав 51.6% Ti + 48.4% Zr [5]. Для полного восстановления оксидов титана и циркония, а также уменьшения скорости горения в шихту вводилось 20% избытка Mg. Данное количество избыточного Mg, согласно [6], оптимально для получения однофазного сплава ZrTi. В результате весовое соотношение компонентов, участвующих в реакциях (1) и (2), задавалось как



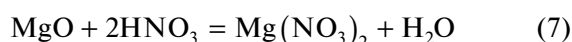
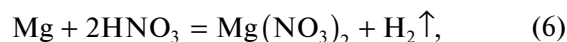
Соотношение компонентов WO<sub>3</sub> + 3Mg (3) бра-лось с 10%-ным избытком Mg



Состав исходной смеси варьировался изменением весовых пропорций смесей, отвечающих составу шихт (4) и (5) (табл. 1). В результате было приготовлено 6 смесей, каждая массой 300 г. Синтез проводили в среде аргона под давлением 4 МПа в режиме горения. В результате прохождения волны горения формировался полупродукт, содержащий оксидные и металлические фазы, соотношение которых зависело от соотношения компонентов в шихте.

Спек полупродукта, содержащий MgO и избыточный Mg, размалывали в щековой дробилке, а затем диспергировали в барабане валковой шаровой мельницы при соотношении массы полупродукта к массе шаров 1 : 5 в течение 3 ч. Кислотное выщелачивание от MgO и Mg проводили раствором азотной кислоты.

Протекающие при этом реакции



идут с выделением тепла. Процесс выщелачивания проводили в течение 1.5 ч на водяной бане при  $t = 50\text{--}60^\circ\text{C}$ . Для удаления оксида вольфрама продукт, полученный после кислотного выщелачивания, обрабатывали в 5%-ном растворе КОН в течение 30 мин. Отмывка сплава от оксида воль-

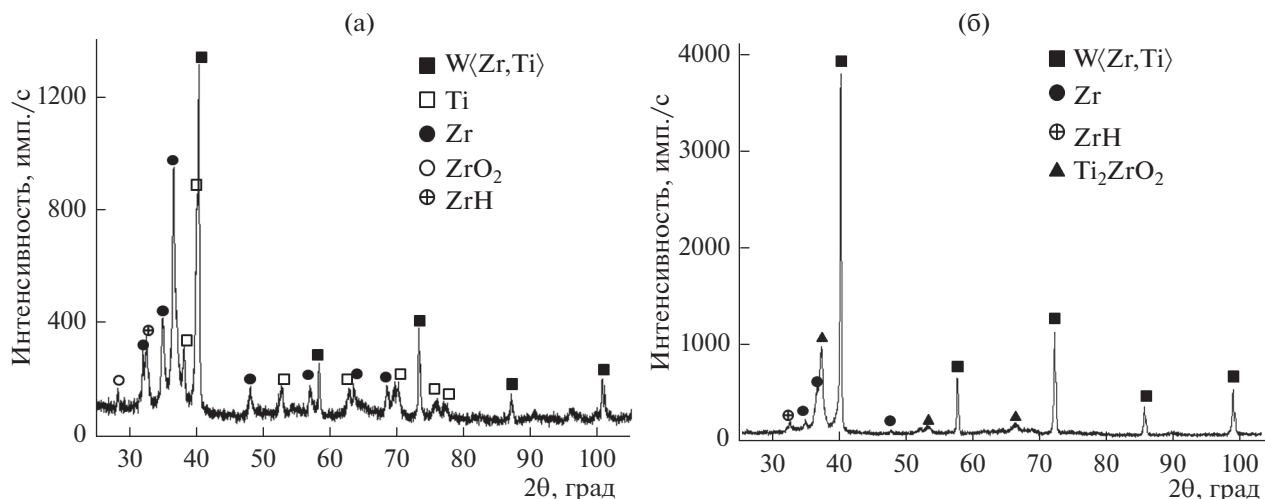


Рис. 1. Диффрактограммы продуктов, полученных при различном соотношении исходных компонентов: а – состав 1, б – 2 (см. табл. 1).

фрама протекает в соответствии со следующей химической реакцией:



Затем продукт синтеза отмывался дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

Полученные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. При расшифровке диффрактограмм использовали базу данных ICSD PDF-2 [7]. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки сплава  $\text{W}(\text{Ti},\text{Zr})$  применяли метод внутреннего эталона, в качестве которого использовали Si (SRM640D). Количественный РФА проводили методом Ритвельда в программном комплексе НПО “Буревестник”, используя известные структурные данные элементов и соединений, приведенные в Crystallography Open Database (COD) [8].

Микроструктуру материала и морфологию частиц порошков изучали с применением сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 со встроенным рентгеновским анализатором IN-CA ENERGY 350 (EDS). Распределение частиц по размерам устанавливали на анализаторе FRITCH PARTICLE SIZED.

Химический анализ продуктов на содержание титана, циркония и вольфрама проводили по методикам, разработанным для анализа тугоплавких соединений. Титан определяли дифференциальным спектрофотометрическим методом в виде комплексного соединения титана с диантипирилметаном; вольфрам — спектрофотометрическим методом, основанным на образовании в сернокислой среде в присутствии восстановителя окрашенного комплексного соединения вольфрама с рода-

нидом аммония. Метод обнаружения циркония основан на комплексонометрическом определении его в солянокислой среде путем прямого титрования раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены параметры 6 экспериментов, включающие соотношение компонентов в шихте, фазовый состав и адиабатическую температуру горения. Данные по фазовому составу приведены для продуктов, полученных после кислотного выщелачивания и рафинирования в KOH. Образовавшийся при синтезе MgO и непрореагировавший Mg переходят в водорастворимые соли. Растворение магния сопровождается выделением водорода, который частично поглощается Zr с образованием ZrH (рис. 1а).

С увеличением содержания WO<sub>3</sub> в шихте адиабатическая температура горения увеличивается с 1566 (состав 1) до 3099 К (состав 5). Увеличение температуры горения связано с увеличением содержания в шихте экзотермической смеси, представленной соотношением (5), адиабатическая температура горения которой составляет  $T_{ад} = 3499$  К. РФА (рис. 1) показывает, что с увеличением в шихте доли WO<sub>3</sub> в продукте уменьшается содержание циркония и титана в свободном состоянии, они частично входят в твердый раствор  $\text{W}(\text{Zr},\text{Ti})$ . Сплав  $\text{W}(\text{Zr},\text{Ti})$  представляет собой твердый раствор Ti и Zr в W, структурный тип A2. Дифракционные линии этой фазы смещены в область меньших углов по сравнению с W. Параметр элементарной ячейки фазы  $\text{W}(\text{Zr},\text{Ti})$  составил 3.16640(56) Å, что выше параметра ячейки W 3.1648 Å (PDF, card № 000-04-0806) (табл. 2).

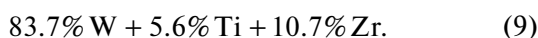
**Таблица 2.** Параметры элементарной ячейки фаз на основе W

Фаза	Параметр, Å	ICDD PDF2, card № 00-04-0806
W	3.1648	—
W⟨Zr,Ti⟩	3.16640(6)	—
W <sub>0.66</sub> Zr <sub>0.17</sub> Ti <sub>0.17</sub>	3.166	01-072-3347
W <sub>0.97</sub> Zr <sub>0.03</sub>	3.171	01-072-3379
W <sub>0.66</sub> Zr <sub>0.33</sub>	3.172	01-072-3378
WTi	3.186	01-072-3345

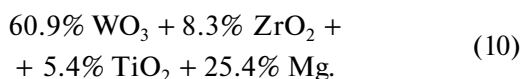
При 50%-ном соотношении смесей (4) и (5) (состав 3) образуется продукт, состоящий из сплава W⟨Zr,Ti⟩, незначительного количества TiZr, циркония и Ti<sub>2</sub>ZrO. Дальнейшее увеличение содержания смеси (5) до 60% приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из W⟨Zr,Ti⟩ и Zr (состав 4). Значимого количества оксидных фаз в этом случае не обнаружено.

На дифрактограмме продукта, полученного при горении состава 5, наряду с сильными рефлексами твердого раствора W⟨Zr,Ti⟩ наблюдаются слабые линии ZrO<sub>2</sub>. Это, по-видимому, связано с высокой температурой горения ( $T_{ад} = 3099$  К). Содержание ZrO<sub>2</sub> в продукте после выщелачивания составило 8%.

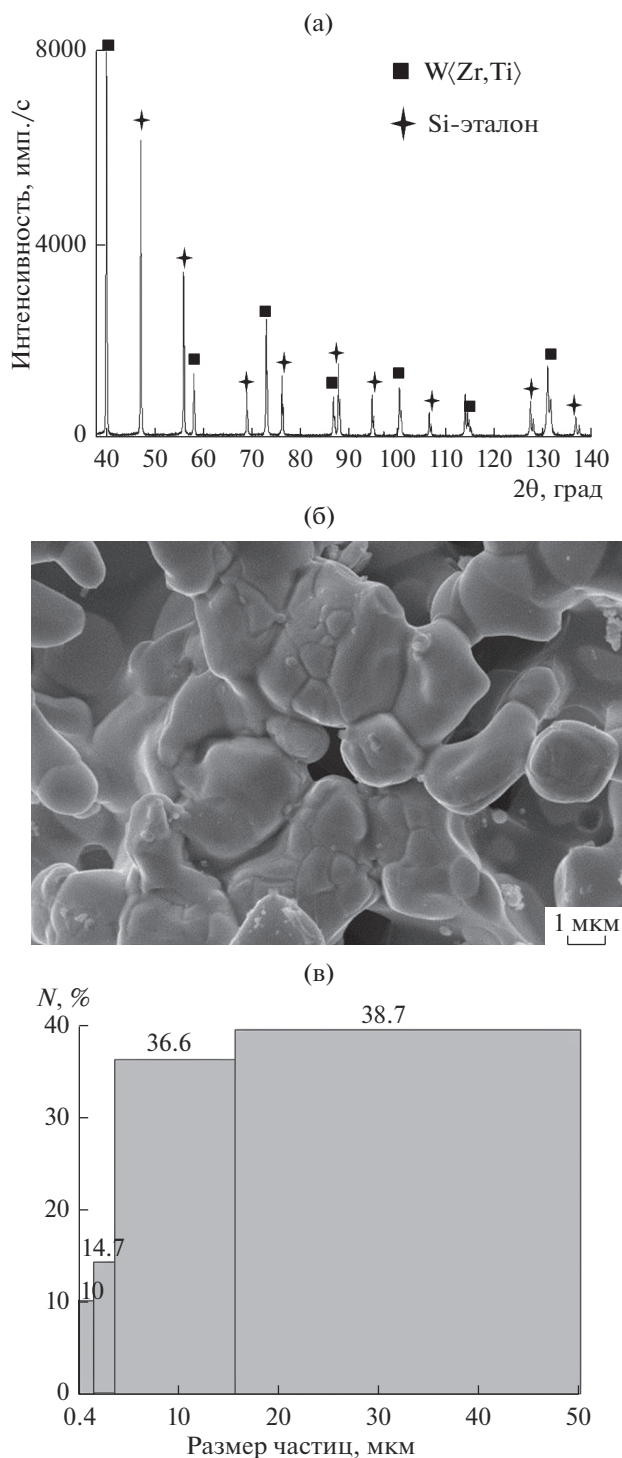
Параметры элементарной ячейки полученного методом СВС сплава W⟨Zr,Ti⟩ оказались близки к параметрам элементарной ячейки фазы W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub> [1]. В весовом соотношении данный сплав соответствует смеси состава



Дальнейшие исследования проводились с целью получения сплава этого состава с использованием избытка магния. Исходя из уравнений (1)–(3) и учитывая требуемое соотношение (9), рассчитали состав смеси, в результате горения которой должен образоваться сплав W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub>:



Исследовалось влияние избытка магния в базовой смеси (10) на фазовый состав продукта с целью определения концентрации исходных компонентов для получения однофазного сплава W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub>. Избыток Mg в смеси (10) менялся от 0 до 100%. Полупродукт, как и в предыдущих случаях, подвергался кислотной обработке и рафинированию в КОН. При увеличении избыточного содержания Mg от 0 до 60% продукт синтеза представлял собой смесь фаз: W, W⟨Zr,Ti⟩, ZrO<sub>2</sub>, Zr. При этом концентрация оксида циркония уменьшалась от 8 до 3% соответственно. При 80%



**Рис. 2.** Дифрактограмма (а), морфология (б) и гистограмма распределения частиц по размерам (в) состава 6 (см. табл. 1).

избытка Mg (состав 6) в результате синтеза получили однофазный сплав W⟨Zr,Ti⟩, параметры ячейки которого соответствовали параметрам ячейки сплава W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub> (табл. 2). Адиабатическая температура горения этой шихты составила  $T_{ад} = 2390$  К.

Химический анализ полученного порошка показал следующий элементный состав сплава: 3.7% Ti, 11.8% Zr, 84.5% W, который близок к расчетному составу (9): 5.6% Ti, 10.7% Zr, 83.7% W. На рис. 2 приведены дифрактограмма продукта, полученного при горении состава 6, его микроструктура и распределение частиц порошка по размерам. Дифракционные линии сплава узкие, их полуширина сопоставима с полушириной линий эталона Si, что свидетельствует о совершенной кристаллической структуре фазы W⟨Zr,Ti⟩.

Дальнейшее увеличение избыточного содержания Mg до 100% приводит к уменьшению температуры горения ( $T_{ад} = 1986$  K), т. к. Mg является инертным разбавителем. В результате в продукте остается часть невосстановленного ZrO<sub>2</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС при горении многокомпонентной смеси WO<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + Mg получен продукт, содержащий сплав на основе твердого раствора W⟨Zr,Ti⟩. Фазовый состав синтезированного материала определяется соотношением в исходной смеси оксидных фаз и содержанием избыточного Mg. С увеличением содержания WO<sub>3</sub> от 7.4 до 59.6% повышается адиабатическая температура горения от 1560 до 3099 K и уменьшается содержание в продукте фаз Zr и Ti, которые переходят в твердый раствор W⟨Zr,Ti⟩. Установлен оптимальный состав смеси 50.6% WO<sub>3</sub> + 6.9% ZrO<sub>2</sub> + 4.5% TiO<sub>2</sub> + 38% Mg, в результате горения которой и последующего кислотного выщелачивания полупродукта получен однофазный сплав W⟨Zr,Ti⟩.

Результаты химического и рентгенофазового анализов показали, что синтезированный сплав по составу близок к фазе W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blazina Z., Trojko R., Ban Z.* High Temperature Equilibria in the Zr<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>M<sub>2</sub>, Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>M<sub>2</sub> and Hf<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>M<sub>2</sub> (M = Mo or W) Systems // *J. Less-Common Met.* 1982. V. 83. № 2. P. 175–183. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90268-5)
2. *Захаров А.М., Савицкий Е.М.* Исследование диаграммы состояния тройной системы W–Zr–Ti // *Изв. АН СССР.* 1966. № 5. С. 159–168.
3. *Luka F., Vilemova M., Nevrla B., Klečka J., Chraska T., Molnarova O.* Properties of Mechanically Alloyed W–Ti Materials with Dual Phase Particle Dispersion // *Metals.* 2017. V. 7. № 3. <https://doi.org/10.3390/met7010003>
4. *Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh., Hakobyan H.G., Mayilyan D.G., Aghadjanyan N.N., Abrahamyan K.A., Mnatsakanyan N.L., TerGalstyan O.P.* Synthesis of Transition Metal Hydrides and a New Process for Production of Refractory Metal Alloys: an Autoreview // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2010. V. 19. № 2. P. 85–93. <https://doi.org/10.3103/S1061386210020020>
5. *Adler S., Farrar P.A.* On the System Titanium – Zirconium // *Trans. Metall. Soc. AIME.* 1966. V. 236. P. 1061–1064.
6. *Вершинников В.И., Ковалев Д.Ю., Игнатьева Т.И., Алешин В.В., Михайлов Ю.М.* Исследование возможности образования сплава Ti–Zr при горении системы TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Mg // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 2. С. 208–214.
7. International Centre for Diffraction Data. <http://www.icdd.com>.
8. <http://www.crystallography.net/cod>