

Научная статья
УДК 669:532.6
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.057

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ГРАНИЦЕ СПЛАВ Al-Ti (Nb, Ta, Gd, Y) — ОКСИДНАЯ ФАЗА

**Андрей Сергеевич Русских^{1✉}, Татьяна Владимировна Осинкина²,
Екатерина Михайловна Жилина³, Сергей Анатольевич Красиков⁴**

^{1–4}Институт металлургии (ИМЕТ) Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

¹russkih_a_s@mail.ru ✉

²cool-ezhk@yandex.ru

³ezhilina@bk.ru

⁴sankr@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты изучения поверхностных и объёмных свойств сплавов Al-Ti, содержащих 5–6 % Nb и Ta, 0,6–3,1 % Y и Gd. Рассмотрен характер взаимодействия сплавов с оксидными шлаками. Показано, что добавки Gd и Y в ниобиевый сплав способствуют увеличению поверхностного натяжения. На свойства танталового сплава легирование редкоземельными элементами практически не влияет. Межфазное натяжение между металлом и шлаком, по экспериментальным данным, составило 500–700 мДж/м², что в сочетании со значительной разницей плотности (до 6000 кг/м³) обеспечивает их хорошее разделение.

Ключевые слова:

поверхностные свойства, плотность, редкие и редкоземельные элементы, межфазное натяжение

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «УРАЛ-М» ИМЕТ УрО РАН.

Финансирование:

государственное задание ИМЕТ УрО РАН.

Для цитирования:

Межфазное взаимодействие на границе сплав Al-Ti (Nb, Ta, Gd, Y) — оксидная фаза / А. С. Русских [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 343–349. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.057.

Original article

INTERPHASE INTERACTION AT THE BOUNDARY Al-Ti ALLOY (Nb, Ta, Gd, Y) — OXIDE PHASE

Andrey S. Rusских^{1✉}, Tatyana V. Osinkina², Ekaterina M. Zhilina³, Sergey A. Krasikov⁴

^{1–4}Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

¹russkih_a_s@mail.ru ✉

²cool-ezhk@yandex.ru

³ezhilina@bk.ru

⁴sankr@mail.ru

Abstract

The results of studying the surface and bulk properties of Al-Ti alloys containing 5–6 % Nb and Ta, 0.6–3.1 % Y and Gd are presented. The nature of the interaction of alloys with oxide slags is considered. It has been shown that additions of Gd and Y to the niobium alloy contribute to an increase in surface tension. Alloying with rare earth elements has virtually no effect on the properties of tantalum alloy. The values of interfacial tension between metal and slag, according to experimental data, amounted to 500–700 mJ/m², which, in combination with a significant difference in density (up to 6000 kg/m³), ensures their good separation.

Keywords:

surface properties, density, trace and rare earth elements, interfacial tension

Acknowledgements:

the article was carried out with the support of the federal budget on the State assignment of the IMET Ural Branch of the RAS using the equipment of the URAL-M Central Research Centre of the IMET Ural Branch of RAS.

Funding:

the state task has the Ural Branch of RAS.

For citation:

Interphase interaction at the boundary Al-Ti Alloy (Nb, Ta, Gd, Y) — oxide phase / A. S. Russkih [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 343–349. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.057.

Введение

Сплавы на основе титана и алюминия находят широкое применение в различных областях техники. Это обусловлено тем, что такие сплавы характеризуются уникальными механическими и жаропрочными свойствами. Например, добавление ниобия, тантала и редкоземельных элементов (РЗЭ) способствует улучшению коррозионной стойкости и физико-механических свойств (прочность, пластичность и др.) [1–7]. При металлотермическом получении сплавов важную роль играют межфазные взаимодействия и, следовательно, свойства контактирующих фаз. В литературе данные по поверхностным и межфазным свойствам алюминиево-титановых сплавов, содержащих редкие тугоплавкие и редкоземельные металлы, имеют ограниченный характер.

Цель настоящего исследования — изучение поверхностных и объёмных свойств сплавов Al-Ti с содержанием 5–6 мас. % Nb и Ta и 0,6–3,1 мас. % Y и Gd и анализ межфазного взаимодействия этих сплавов с оксидными шлаками.

Результаты исследований

Расчёт поверхностного натяжения проводился для температур, близких к температурам плавления образцов. Согласно [8], поверхностное натяжение можно рассчитать формуле

$$\sigma = \sigma_0 + \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) (T - T_{пл}), \quad (1)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение металла при температуре, близкой к температуре плавления; $\frac{d\sigma}{dT}$ — температурный коэффициент поверхностного натяжения; T — температура перегрева.

При расчёте поверхностного натяжения многокомпонентного расплава учитываются вклады и мольные доли каждого из компонентов [8]:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i N_i, \quad (2)$$

где σ_i — поверхностное натяжение i -го компонента; N_i — мольные доли компонента; n — общее число компонентов.

Значение плотности вычисляли по формуле

$$\rho = \rho_0 - \left(\frac{d\rho}{dT} \right) (T - T_{пл}), \quad (3)$$

где ρ_0 — плотность металла при температуре, близкой к температуре плавления; $\frac{d\rho}{dT}$ — температурный коэффициент плотности.

В расчётах плотности также учитывали вклад и доли компонентов каждого сплава:

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i N_i, \quad (4)$$

где ρ_i — плотность i -го компонента.

Составы исследованных сплавов и шлаков представлены в табл. 1 и 2. Для расчёта поверхностного натяжения и плотности использовали справочные данные чистых элементов (табл. 3). Из табл. 4 видно, что с увеличением температуры наблюдается линейное снижение σ и ρ сплавов.

Таблица 1

Химический состав сплавов после вакуумно-дугового переплава

Номер опыта	Содержание, % мас./ат.					
	Al	Ti	Nb	Ta	Gd	Y
1	40,97/56,48	52,79/41,02	6,24/2,5	–	–	–
2	41,18/56,79	52,43/40,76	5,74/2,30	–	0,65/0,15	–
3	44,96/60,49	48,90/37,08	4,55/1,78	–	–	1,59/0,65
4	38,96/54,51	56,46/44,53	–	4,59/0,96	–	–
5	36,42/53,24	54,14/44,60	–	6,34/1,38	3,11/0,78	–
6	37,48/53,98	53,52/43,45	–	6,13/1,32	–	2,87/1,25

Таблица 2

Химический состав шлаков

Номер опыта	Содержание, мас. %						
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CaO и CaF ₂
1	64,2	2,2	0,1	–	–	–	33,5
4	67,71	2,69	–	0,10	–	–	29,50

Таблица 3

Свойства и их зависимость от температуры для чистых металлов [8]

Показатель	Al	Ti	Nb	Ta	Gd	Y
$\rho_{т. пл}, \text{кг/м}^3$	2699	4540	8570	16650	7900	4470
$d\rho/dt, 10^4 \text{кг/м}^3 \cdot \text{град.}$	–3110	–2260	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д
$\sigma_{т. пл}, \text{МДж/м}^2$	860	1460	1900	2150	665	872
$d\sigma/dt, \text{м/град.}$	–0,15	–0,26	–0,17	–0,21	0,06	0,09
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	660	1668	2477	3017	1312	1526
$T_{пл}, \text{K}$	933,15	1941	2750	3290	1585	1799

Таблица 4

Расчётные значения поверхностного натяжения и плотности сплавов

Температура, К	Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3	
	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\rho, \text{кг/м}^3$
1773,15	1083	3090	1078	3080	1044	2990
1873,15	1063	3060	1059	3050	1025	2960
1973,15	1044	3030	1039	3030	1006	2930
2073,15	1024	3010	1020	3000	987	2910
2173,15	1005	2980	1000	2970	968	2880
	Опыт 4		Опыт 5		Опыт 6	
1773,15	1093	3140	1101	3230	1093	3200
1873,15	1073	3110	1081	3200	1073	3170
1973,15	1053	3080	1061	3180	1054	3150
2073,15	1033	3060	1041	3150	1034	3120
2173,15	1014	3030	1021	3130	1015	3090

При сравнении поверхностного натяжения двух базовых сплавов Al-Ti – 6,24 Nb и Al-Ti – 4,59 Ta видно (табл. 4), что у ниобиевого сплава поверхностное натяжение ниже, чем у танталового, что, вероятно, также связано с меньшим содержанием титана. Можно отметить, что со снижением концентрации Nb и Ti в сплавах Al-Ti – 6,24 Nb, Al-Ti – 5,32 Nb – 0,06 Gd, Al-Ti – 5,27 Nb – 0,05 Y поверхностное натяжение уменьшается. В базовом сплаве Al-Ti – 4,59 Ta поверхностное натяжение увеличивается с ростом содержания тантала. Введение Gd и Y в этот сплав почти не влияет на изменение поверхностного натяжения. Характер изменения значений плотности от состава имеет аналогичный характер.

Экспериментальные значения поверхностного натяжения и плотности металлического расплава определяли методом лежащей капли [8–10]. Суть метода заключается в расплавлении навески металла на горизонтальной подложке и последующем измерении геометрических параметров капли при заданной температуре [10]. Форма капли жидкости зависит от поверхностного натяжения жидкости, а также от разности плотностей соприкасающихся фаз.

Измерения проводили в водоохлаждаемой вакуумной печи, изготовленной из нержавеющей стали. Использовали керамические подложки из оксида бериллия или алюминия. Для съёмки капли применяли цифровую камеру Sony A-100 с 10-мегапиксельной CCD-матрицей и длиннофокусным объективом марки Tamron Af 28–300 mm. Результаты регистрировали на ПК и при помощи графического пакета определяли истинные размеры образца.

Как следует из табл. 5, значения σ с ростом температуры линейно уменьшались. Введение Gd и Y в базовый сплав Al-Ti – 6,24 Nb способствовало увеличению поверхностного натяжения, причём в большей степени это происходило при легировании иттрием. Добавки иттрия к образцу Al-Ti – 4,59 Ta практически не влияли на изменение поверхностной энергии этого сплава.

Таблица 5

Экспериментальные данные по поверхностному натяжению и плотности сплавов

Температура, К	Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3		Опыт 4		Опыт 6	
	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³
1773,15	968	3720	–	–	–	–	–	–	–	–
1848,15	910	3660	–	–	–	–	–	–	–	–
1873,15	870	3640	895	3950	1095	3660	1051	6260	1055	–
1923,15	845	3580	869	3920	1060	3590	1040	6180	1045	–
1973,15	814	3510	839	3850	1016	3530	1021	6140	1038	4360
2023,15	–	–	814	3780	–	–	956	6020	984	4170
2048,15	–	–	–	–	955	3520	–	–	–	–
2073,15	787	3490	780	3610	–	–	945	5870	–	–
2123,15	744	3470	740	3510	922	3500	935	5810	957	4130
2173,15	–	–	694	3460	863	3500	920	5620	916	4070

Легирование базового сплава Al-Ti – 6,24 Nb иттрием и гадолинием практически не отражалось на величине значений плотности (табл. 5). При замене Nb на Ta наблюдалось увеличение значений плотности, что, видимо, связано с разницей показателей плотности для чистых элементов: ρ_{Nb} — 8570 кг/м³ и ρ_{Ta} — 16650 кг/м³ (см. табл. 3). В целом можно отметить, что при изучении поверхностного натяжения и плотности экспериментальные результаты хорошо согласовались с расчётными данными.

Для исследования поверхностного натяжения и плотности оксидных расплавов применяли метод максимального давления в газовом пузыре [8–10]. Эксперименты проводили в атмосфере аргона или азота. Для измерений использовали алундовые капилляры диаметром 4 мм со сточенным

до толщины 0,1 мм наконечником. Капилляр погружался в жидкий расплав, затем продували инертный газ и измеряли давление, необходимое для отрыва пузырька с конца капилляра. Поверхностное натяжение рассчитывали по уравнению

$$\sigma = \frac{rg}{2}(H\rho_m - h\rho_{\text{ж}}), \quad (5)$$

где r — радиус капилляра; g — ускорение свободного падения; H — высота столба жидкости в манометре; h — глубина погружения капилляра; ρ_m и $\rho_{\text{ж}}$ — плотности жидкости в манометре и расплава соответственно [6].

Плотность определяли по формуле

$$\rho = \frac{\Delta P_{\text{max}}}{\Delta h}. \quad (6)$$

Результаты измерений поверхностного натяжения и плотности оксидных расплавов показали, что с увеличением температуры (1773–1973 К) и изменением состава значения этих свойств изменялись незначительно: σ — 340–370 мДж/м² и ρ — 2900–3300 кг/м³.

Оценку межфазного натяжения между металлом и шлаком рассчитывали на основе разницы между экспериментальными значениями поверхностного натяжения металла и шлака (по правилу Антонова) [8, 9]:

$$\sigma_{\text{AB}} = \sigma_{\text{A}} - \sigma_{\text{B}}, \quad (7)$$

где σ_{AB} — межфазное натяжение; σ_{A} и σ_{B} — поверхностное натяжение сплава и шлака соответственно.

Различие в значениях σ (500–700 мДж/м²) между металлом и шлаком говорит о степени взаимной растворимости расплавов, и, чем оно больше, тем лучше происходит разделение металла и шлака. При выполнении расчётов приняли усреднённое значение поверхностного натяжения шлака равным 350 мДж/м². Полученные сведения указывают на то, что в исследованном диапазоне составов и температур введение Gd или Y увеличивает межфазное натяжение шлака с базовым сплавом Al-Ti – 6,24 Nb, что улучшит разделение металла и шлака при алюминотермическом получении этого сплава. Добавки Y в базовый сплав Al-Ti – 4,59 Ta не дают подобного эффекта, так как практически не влияют на величину межфазного натяжения.

Следует отметить, что разница плотностей металла и шлака для ниобиевых сплавов составила 500–700 кг/м³, для танталовых сплавов — 4000–6000 кг/м³. Следовательно, можно ожидать, что при алюминотермическом синтезе сплавов с танталом будет реализовано лучшее разделение металла и шлака.

Выводы

Исследованы поверхностные и межфазные свойства сплавов Al-Ti (Nb, Ta, Gd, Y). Результаты расчётов и экспериментов показали, что с ростом температуры поверхностное натяжение и плотность сплавов Al-Ti (4,5–6,2 %) Nb и Al-Ti (4,6–6,1 %) Ta уменьшалось. При введении в базовые сплавы Gd и Y в количестве 0,6–3,1 мас. % поверхностное натяжение и плотность изменялись незначительно. Межфазное натяжение между металлом и шлаком при оценке по экспериментальным данным составило 500–700 мДж/м², что в сочетании со значительной разницей по плотностям (500–6000 кг/м³) свидетельствует о хорошем разделении продуктов при осуществлении металлотермической плавки.

Список источников

1. Toshimitsu T. Effects of high niobium addition on the mechanical properties and high-temperature deformability of gamma TiAl alloy // Intermetallics. 2002. Vol. 10 (3). P. 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00121-2).

2. Effect of twin-wire feeding methods on the in-situ synthesis of electron beam fabricated Ti-Al-Nb intermetallics / L. Zixiang [et al.] // *Materials & Design*. 2022. Vol. 215. P. 110509. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110509>.
3. Microstructure observations in rare earth element Gd-modified Ti-44 at% Al / W. Li [et al.] // *Intermetallics*. 2000. Vol. 8 (5–6). P. 519–523. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00156-9).
4. Synthesis of High-Entropy Alloy AlTiZrVNb by Aluminothermic Reaction / E. M. Zhilina [et al.] // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67, No. 6. P. 888–891. <https://doi.org/10.1134/S0036023622060249>.
5. Joint Metallothermic Reduction of Titanium and Rare Refractory Metals of Group V / V. F. Balakirev [et al.] // *Russ. J. Non-ferrous Metals*. 2021. Vol. 62, No. 2. P. 190–196. <https://doi.org/10.3103/S1067821221020024>.
6. Thermophysical Properties of γ -Titanium Aluminide: The European IMPRESS Project / I. Egry [et al.] // *Int J. Thermophys.* 2007. No. 28. P. 1026–1036.
7. Surface, dynamic and structural properties of liquid Al-Ti alloys / R. Novakovic [et al.] // *Appl. Surf. Science*. 2012. No. 258. P. 3269–3275.
8. Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Metallurgy, 1994. 440 с.
9. Арсентьев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Metallurgy, 1976. 376 с.
10. Линчевский Б. М. Техника металлургического эксперимента. М.: Metallurgy, 1979. 256 с.

References

1. Toshimitsu T. Effects of high niobium addition on the mechanical properties and high-temperature deformability of gamma TiAl alloy. *Intermetallics*, 2002. Vol. 10 (3), pp. 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00121-2).
2. Li Z., Chang Ba., Cui Y., Zhang H., Liang Zh., Liu Ch., Wang L., Du D., Chang Sh. Effect of twin-wire feeding methods on the in-situ synthesis of electron beam fabricated Ti-Al-Nb intermetallics. *Materials & Design*, 2022, Vol. 215, pp. 110509. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110509>.
3. Li W., Inkson B., Horita Z., Xia K. Microstructure observations in rare earth element Gd-modified Ti-44 at% Al. *Intermetallics*, 2000, Vol. 8 (5–6), pp. 519–523. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00156-9).
4. Zhilina E. M., Russkikh A. S., Krasikov S. A., Osinkina T. V., Rempel A. A. Synthesis of High-Entropy Alloy AlTiZrVNb by Aluminothermic Reaction. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022, Vol. 67, No. 6, pp. 888–891. <https://doi.org/10.1134/S0036023622060249>.
5. Balakirev V. F., Osinkina T. V., Krasikov S. A., Zhilina E. M., Vedmid' L. B., Zhidovinova S. V. Joint Metallothermic Reduction of Titanium and Rare Refractory Metals of Group V. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2021, Vol. 62, No. 2, pp. 190–196. <https://doi.org/10.3103/S1067821221020024>.
6. Egry I., Brooks R., Holland-Moritz D., Novakovich R., Matsushita T., Ricci E., Seetharaman S., Wunderlich R., Jarvis D. Thermophysical Properties of γ -Titanium Aluminide: The European IMPRESS Project. *Int J. Thermophys.* 2007, No. 28, pp. 1026–1036.
7. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Tuissi A., Wunderlich R., Fecht H.-J., Egry I. Surface, dynamic and structural properties of liquid Al-Ti alloys. *Applied Surface Science*, 2012, No. 258, pp. 3269–3275.
8. Popel' S. I. *Poverhnostnye yavleniya v rasplavah* [Surface phenomena in melts]. Moscow, Metallurgiya, 1994, 440 p.
9. Arsentyev P. P., Kolodov L. A. *Metallicheskie rasplavy i ih svoystva* [Melts and their properties]. Moscow, Metallurgiya, 1976, 376 p.
10. Linchevskiy B. M. *Tekhnika metallurgicheskogo eksperimenta* [Metallurgical experiment technique]. Moscow, Metallurgiya, 1979, 256 p.

Информация об авторах

А. С. Русских — младший научный сотрудник;
Т. В. Осинкина — младший научный сотрудник;
Е. М. Жилина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
С. А. Красиков — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. S. Russkih — Junior Researcher;
T. V. Osinkina — Junior Researcher;
E. M. Zhilina — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
S. A. Krasikov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.