

НГТУ



НЭТИ

Обработка металлов

(технология • оборудование • инструменты)

 Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov


Синтез интерметаллидов системы Ti–Fe из смесей элементарных порошков

Геннадий Прибытков^{a, *}, Антон Барановский^b, Виктория Коржова^c,
 Ирина Фирсина^d, Владимир Кривопапов^e

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, 634055, Россия

^a <https://orcid.org/0000-0002-8267-971X>, gapribyt@mail.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0001-8800-4716>, nigalisha@gmail.com,

^c <https://orcid.org/0000-0003-0835-9264>, vicvic5@mail.ru, ^d <https://orcid.org/0000-0003-2253-0582>, iris1983@yandex.ru,

^e <https://orcid.org/0009-0003-3224-1749>, krivopalov@ispms.tsc.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК554.332-971.2+661.88

История статьи:

Поступила: 10 мая 2023

Рецензирование: 23 мая 2023

Принята к печати: 21 июня 2023

Доступно онлайн: 15 сентября 2023

Ключевые слова:

Порошковые смеси
 Механоактивация синтеза
 Тепловой взрыв
 Интерметаллиды железо – титан
 Фазовый состав
 Энтальпия образования соединений

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00106): «In situ синтез металломатричных композитов с субмикронной карбидной упрочняющей фазой».

Благодарности

Исследования частично выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» (соглашение с Минобрнауки № 13.ЦКП.21.0034).

АННОТАЦИЯ

Введение. Интерметаллические соединения Fe₂Ti и FeTi находят практическое применение в качестве аккумуляторов водорода (FeTi) или в качестве магнитных материалов (Fe₂Ti). Из-за особенностей двойной равновесной диаграммы получение этих интерметаллидов литьем затруднено, поэтому широко используются методы порошковой металлургии в сочетании с предварительной механоактивацией порошковых смесей. **Цель работы:** исследовать возможность получения однофазных соединений из порошковых смесей титана и железа целевых составов. **Методы исследования.** Механоактивированные порошковые смеси, продукты горения и последующего отжига исследовали методами рентгенофазового анализа, оптической металлографии и растровой электронной микроскопии с определением элементного состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. **Методика исследования.** Порошковые смеси в течение 20 минут подвергали механоактивации в планетарной мельнице Activator 2S при интенсивности 40g и соотношении шары/смесь, равном 20. Механоактивированные смеси нагревали в герметичном реакторе в среде аргона со средней скоростью 85 град/мин. **Результаты и обсуждение.** При температуре около 500 °С на термограммах с термомпар, помещенных в механоактивированную смесь, появлялся резкий подъем (тепловой взрыв), свидетельствующий об экзотермической реакции в смеси. Величина подъема для состава 2Fe+Ti оказалась значительно больше, чем для состава Fe+Ti. Рентгеноструктурный анализ показал, что основным продуктом реакции для обеих смесей является соединение Fe₂Ti. Преимущественное образование Fe₂Ti, так же как больший тепловой эффект в смеси состава 2Fe+Ti, объясняется большей отрицательной энтальпией образования Fe₂Ti по сравнению с FeTi (–87,45 и –40,58 ккал/моль соответственно). **Выводы.** Высокотемпературные гомогенизирующие отжиги продуктов теплового взрыва с целью получения однофазных целевых продуктов не дали положительного результата. Содержание побочных фаз и непрореагировавших реагентов мало изменилось после отжигов. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что термодинамический фактор (энтальпия образования интерметаллида) является основным фактором, определяющим фазовый состав продуктов синтеза в порошковых смесях титана и железа.

Для цитирования: Синтез интерметаллидов системы Ti–Fe из смесей элементарных порошков / Г.А. Прибытков, А.В. Барановский, В.В. Коржова, И.А. Фирсина, В.П. Кривопапов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2023. – Т. 25, № 3. – С. 126–136. – DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.3-126-136.

*Адрес для переписки

Прибытков Геннадий Андреевич, д.т.н.,
 главный научный сотрудник, доцент
 Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
 пр. Академический, 2/4,
 634055, Томск, Россия
 Тел.: +7 (913) 860-04-49, e-mail: gapribyt@mail.ru

Введение

На равновесной диаграмме железо – титан имеются два интерметаллических соединения: Fe₂Ti и FeTi (рис. 1). Из интерметаллидов системы железо – титан наиболее подробно исследован монотитанид железа FeTi. Это соединение

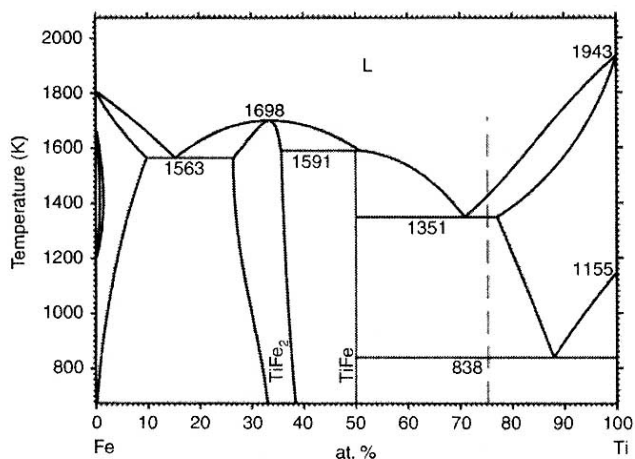


Рис. 1. Равновесная диаграмма железо – титан

Fig. 1. Phase diagram of the Fe-Ti system

известно как перспективный материал – аккумулятор водорода. По водородной емкости, способности переходить в активное в отношении сорбции водорода состояние, кинетическим характеристикам сорбции – десорбции и циклической стабильности он уступает наиболее перспективным магниевым сплавам и сплавам редкоземельных металлов [1]. Однако благодаря невысокой стоимости сырья продолжают попытки получить материал с улучшенными сорбционными характеристиками. При этом в качестве сырья используют порошки железа и титана, а в качестве способа получения материала – механическую активацию (МА) синтеза в процессе длительной обработки порошковой смеси в планетарных мельницах.

Интенсивные исследования поведения порошковых смесей железо – титан при механоактивации проводятся с начала 2000-х годов. Было обнаружено [2], что при длительной (до 92 часов) обработке смесей в магнитной вибромельнице SpexMixer/MillModel 8000 происходит полная аморфизация титана и железа. Образования интерметаллических соединений при этом не наблюдалось. Обширные исследования сорбционных свойств материалов, полученных механоактивацией порошковых смесей железа и титана, выполнены А.В. Задорожным с сотрудниками [3–8]. Для механоактивации использовали планетарную мельницу АГО-2S, обработку вели в среде аргона при скорости вращения 840 об/мин. Фазовый состав продуктов механосинтеза зависел от дисперсности порошков титана и железа. При использовании

крупных порошков (280 и 450 мкм) и времени обработки 120 минут образования интерметаллидов не наблюдалось [3]. При использовании мелкого (5–10 мкм) порошка титана продукт обработки эквиатомной смеси в течение 30 минут при той же интенсивности (840 об/мин) состоял из однофазного FeTi [8]. Такой результат не согласуется с результатами работы [2], в которой интерметаллид не образовывался даже после 92-часовой обработки в мельнице SpexMixer/Millmod 8000. Авторы [8] объясняют причину такого несоответствия малой интенсивностью МА в мельнице, использованной в [2]. Образцы из спрессованного однофазного порошка FeTi с нанокристаллической структурой в процессе термоциклирования в среде водорода сохраняют форму и не разрушаются благодаря образованию мостиков, скрепляющих смежные частицы [4, 7]. С целью улучшения сорбционных свойств FeTi, полученного интенсивной МА, в смесь титана и железа вводили различные порошковые добавки: 20 ат. % Al или 6 ат. % Cr [6]; 1 ат. % S или 2 ат. % Mg [5]. Показано, что эти добавки улучшают сорбционные характеристики: упрощение процедуры активации поглощения водорода, уменьшение давления участка плато.

Как следует из краткого обзора [9], сплавы для хранения водорода на основе магния и редкоземельных металлов, так же как FeTi, имеют улучшенные сорбционные характеристики в нанокристаллическом состоянии. Наряду с механоактивацией для получения нанокристаллических интерметаллидов системы железо – титан предпринимаются попытки использовать другие способы, в частности интенсивную пластическую деформацию порошковых смесей в наковальне Бриджмена [10]. Для создания нанокристаллической структуры представляется перспективным интенсивный помол порошка соединения FeTi, предварительно полученного литьем или по порошковым технологиям.

Наиболее технологически простым способом получения интерметаллидов является синтез в порошковых смесях железо – титан составов, соответствующих двойным интерметаллидам [11, 12]. Этот синтез может реализоваться либо непосредственно в процессе механоактивации [12], либо при последующей инициации реакции в механоактивированных смесях [13, 14]. В работе [15] соединения FeTi и Fe₂Ti были полу-

ченны из порошковых смесей соответствующих составов. Поскольку смеси не подвергались предварительной механоактивации, то инициировать синтез в волновом режиме удалось только с предварительным подогревом прессовок до температур выше 700 °С. В работе [16] смеси, соответствующие составам двойных интерметаллидов, подвергали кратковременной (до 10 минут) интенсивной МА с последующим быстрым (около 300 град/мин) нагревом. Реакция синтеза в режиме теплового взрыва инициировалась в интервале 450–500 °С в зависимости от времени МА и состава смесей. В работе [17] смесь Fe – 20 % Ti обрабатывали в течение 4 и 20 минут в планетарной мельнице при интенсивности, близкой к использованной в [16]. Образования интерметаллидов не обнаружили даже при отжиге МА-смеси при температуре 500 °С. Возможная причина различия результатов работ [16] и [17] – разная скорость нагрева МА-смесей. При быстром нагреве не происходит отравления реакционной поверхности продуктами реакционной диффузии на стадии медленного нагрева до температуры отжига и реакция синтеза происходит в режиме теплового взрыва.

Таким образом, проблема отработки технологических режимов механоактивации порошковых смесей и последующего синтеза однофазных интерметаллидов системы титан – железо остается нерешенной. В настоящей работе была

поставлена задача исследовать фазовый состав продуктов синтеза в механоактивированных порошковых смесях титана и железа, а также выявить возможность получения однофазных двойных интерметаллидов. Были использованы два состава, соответствующие соединениям FeTi и Fe₂Ti. Интерметаллид Fe₂Ti также представляет практический интерес как материал, обладающий магнитными свойствами [18].

Методика исследований

Реакционные смеси готовили из порошка титана дисперсностью меньше 160 мкм и порошка железа дисперсностью меньше 5 мкм. Морфология порошков приведена на рис. 2. Навески порошков массой по 15 г смешивали 4 часа в смесителе и помещали в барабаны планетарной мельницы Activator 2S. Для предотвращения налипания порошков на шары и стенки в каждый барабан вводили по 0,5 см³ спирта. Механоактивацию проводили при скорости вращения барабанов 755 об/мин (центробежное ускорение 40g). Соотношение масс шаров диаметром 6 мм и реакционной смеси было равно 20. Суммарное время механоактивации для всех смесей было постоянным – 20 минут. Для предотвращения перегрева через 10 минут вращение останавливали на 10 минут для охлаждения барабанов проточной водой. Механоактивированные смеси насы-

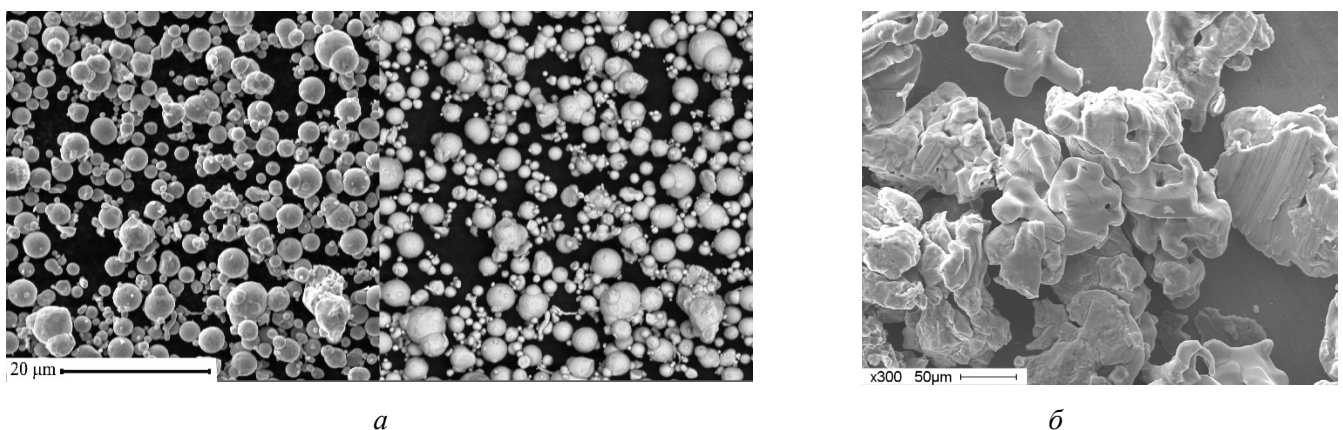


Рис. 2. РЭМ-изображения морфологии исходных порошков:

a – железо VM* (слева – в обратно-рассеянных электронах, справа – во вторичных электронах); *б* – титан ТПП-8**

Fig. 2. SEM images of the initial powders morphology:

a – VM iron* (left side of the photo – back scattered electron image (BSE), right one – secondary electron image (SE));
б – TPP-8 titanium**

* ТУ 6-09-2227-81 «Железо металлическое восстановленное» / ТС 6-09-2227-81 «Reduced metallic iron»

** ТУ 1791-449-05785388-99 «Титан пористый, порошок» / ТС 1791-449-05785388-99 «Titanium sponge powder»

пали в цилиндрические титановые контейнеры, слегка уплотняли и помещали в герметичный реактор, конструкция которого описана в [19]. Реактор, непрерывно продуваемый аргоном с расходом 4 л/мин, опускали в печь, предварительно разогретую до 800 °С. Изменение температуры регистрировали автоматически двумя термопарами. Спай одной из термопар был закреплен на внешней стенке реактора и теплоизолирован от теплового излучения печи слоем асбеста. Спай другой термопары помещали в контейнер с реакционной смесью. На автоматически записанных кривых изменения температуры образца регистрировали температуру зажигания T_{ign} и максимальную температуру горения T_{max} . Реактор вынимали из печи после выравнивания температур реактора и образца, которое наступало через 2–4 минуты после прохождения температурного пика, и охлаждали на воздухе. Часть образцов отжигали в вакууме 0,01 Па с вариацией температуры и времени отжига.

Механоактивированные порошковые смеси, продукты горения и последующего отжига исследовали на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7, «Буревестник», Россия). Идентификацию фаз по результатам рентгеноструктурного анализа проводили с применением базы рентгеновских данных ASTM, а обработку первичных результатов – с использованием программ RENEX и PDWIN.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены термограммы нагрева МА-смесей двух составов со средней скоростью 85 ± 5 град/мин и производные от температуры по времени (скорость увеличения температуры смесей). Видно, что при 500–530 °С происходит скачкообразное повышение температуры как следствие самовоспламенения, т. е. реакция

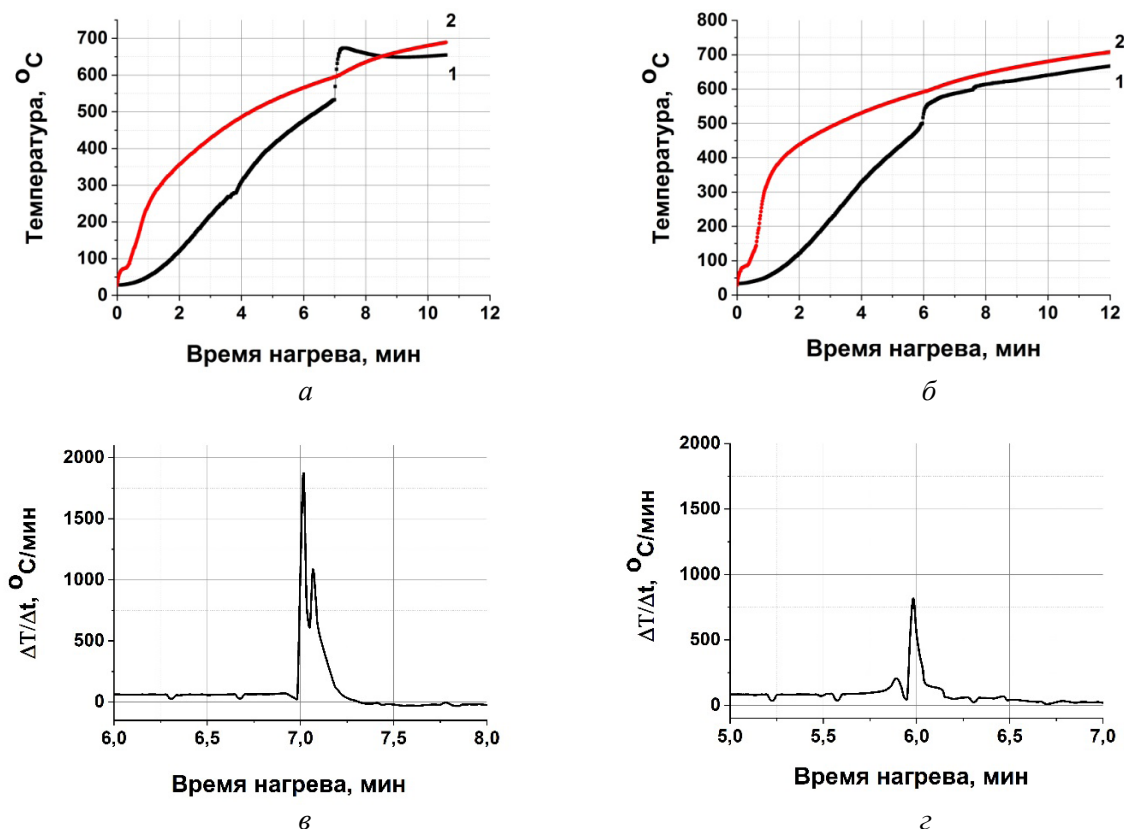


Рис. 3. Термограммы нагрева (а, б) и скорости изменения температуры (в, з) механоактивированных порошковых смесей составов 2Fe+Ti (а, в) и Fe+Ti (б, з):

1 – температура образца; 2 – температура наружной стенки реактора

Fig. 3. Heating thermographs (a, б) and temperature change rates (в, з) of mechanically activated powder mixtures 2Fe+Ti (а, в) and Fe+Ti (б, з):

1 – the sample temperature; 2 – temperature of the outer surface of the reactor

идет в режиме теплового взрыва (ТВ) (рис. 3, а, б). Длительность нагрева до самовоспламенения составляла 6–7 минут. Скорость подъема температуры после воспламенения и пиковое значение для смеси состава 2Fe+Ti оказалось значительно выше (рис. 3, а, в), чем для смеси эквиатомного состава (рис. 3, б, з). Причиной является вдвое большая отрицательная величина энтальпии образования соединения Fe₂Ti по сравнению с таковой для FeTi: –87,45 и –40,58 ккал/моль соответственно [20].

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 4, табл. 1) в результате 20 минут обработки смесей при выбранной интенсивности фазовый состав смесей остается неизменным, т. е. механосинтез интерметаллидов не проходит. В продуктах теплового взрыва определяется небольшое (на уровне чувствительности метода) содержание интерметаллидов. При этом соединение Fe₂Ti присутствует также и в продуктах горения состава Fe+Ti в количестве, примерно равном содержанию целевого соединения FeTi.

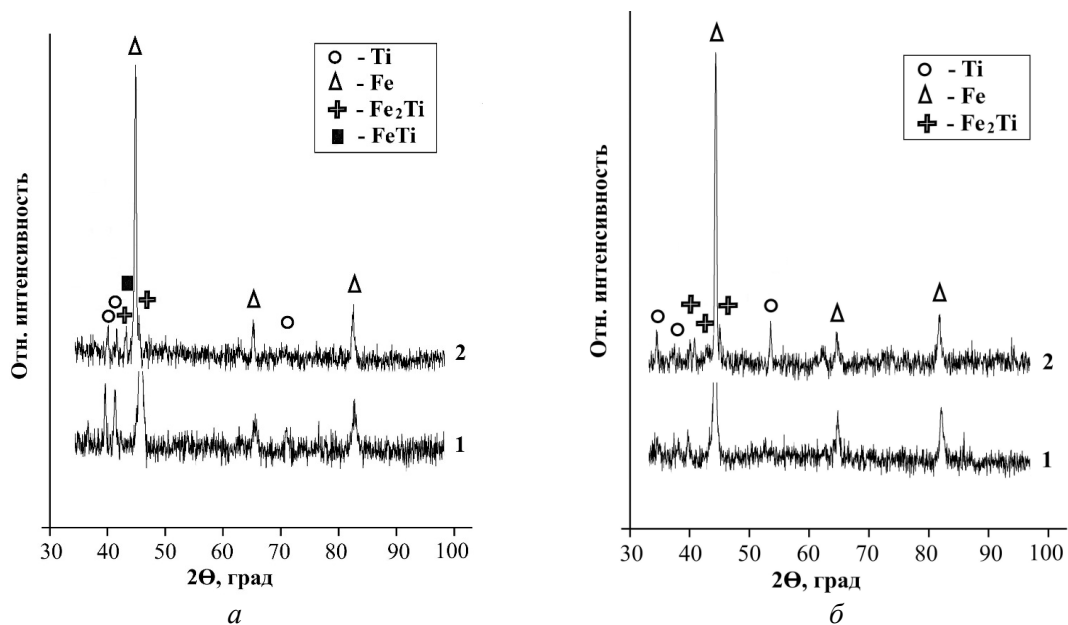


Рис. 4. Рентгенограммы механоактивированных смесей (1) и продуктов теплового взрыва (2) в смесях составов Fe+Ti (а) и 2Fe+Ti (б)

Fig. 4. X-ray patterns of mechanically activated mixtures (1) and thermal explosion products (2) in Fe+Ti (a) and 2Fe+Ti (b) mixtures

Таблица 1

Table 1

Фазовый состав механоактивированных смесей и продуктов теплового взрыва

Phase composition of the mechanically activated (MA) mixtures and the thermal explosion (TE) products

Состав смеси / Mixture composition	Обработка смеси / Mixture treatment	Объемное содержание фаз, % / Volume content of phases, %			
		Fe (6-696)	Ti (5-682)	FeTi (19-636)	Fe ₂ Ti (15-336)
Fe+Ti	MA MA	70,7	29,3	–	–
Fe+Ti	MA + ТВ MA + TE	71,4	12,9	6,6	9,1
2Fe+Ti	MA MA	75,1	18,7	–	6,2
2Fe+Ti	MA + ТВ MA + TE	72,0	23,1	–	4,9

Этот факт согласуется с термограммами теплового взрыва (рис. 3). По-видимому, именно образование Fe_2Ti , обладающее большой отрицательной энтальпией, является причиной слабо выраженного теплового взрыва в смеси состава $Fe+Ti$.

Поскольку синтез в условиях теплового взрыва в МА-смесях дает незначительный объем целевых продуктов, то порошковые смеси обоих составов (в том числе без предварительной МА), а также продукты теплового взрыва были отожжены в вакууме с целью установить технологические режимы (температуру и время), обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов. Результаты определения фазового состава после отжига приведены в табл. 2. Из-за наложения линий разных фаз количественное определение содержания фаз затруднено, поэтому в таблице указаны ориентировочные данные, из которых однозначно следует, что интерметаллид Fe_2Ti является

основной фазой во всех случаях независимо от состава смесей и режима термообработки. Однако добиться однофазного состояния Fe_2Ti в отожженных механоактивированных смесях $2Fe+Ti$ нам не удалось. После отжига остается значительное количество непрореагировавшего железа, что можно объяснить достаточно широкой областью гомогенности соединения Fe_2Ti (рис. 1). В отожженных смесях состава $Fe+Ti$ фаза Fe_2Ti также является основной, в то время как содержание целевой фазы $FeTi$ не превышает 7,9 %.

Мы предположили, что одной из причин многофазности продуктов отжига может быть то, что механоактивированные смеси отжигались в свободной насыпке. Чтобы увеличить удельную реакционную поверхность, механоактивированные смеси прессовали, а прессовки подвергали высокотемпературному диффузионному отжигу при таком же режиме, как и смеси в свободной насыпке.

Таблица 2

Table 2

Фазовый состав механоактивированных смесей после дополнительного отжига в вакууме в зависимости от степени уплотнения

Phase composition of mechanically activated mixtures after additional annealing in vacuum depending on the degree of compaction

Состав смеси / Mixture composition	Режимы уплотнения и термообработки МА-смеси / Modes of compaction and heat treatment of MA mixture		Объемное содержание фаз, % / Volume content of phases, %					
	Уплотнение / Compaction	Термообработка / Heat treatment	Fe_2Ti (15-336)	$FeTi$ (19-636)	Fe (6-696)	Ti (5-682)	$TiN_{0,9}$ (31-1403)	?
$2Fe+Ti$	Свободная насыпка / Loose mixture	1000 °C, 1 час / 1000 °C, 1 hour	73,3	2,2	24,5	–	–	–
		1150 °C, 2 часа / 1150 °C, 2 hours	74,5	4,8	20,7	–	–	–
		1250 °C, 2 часа / 1250 °C, 2 hours	73,2	3,1	23,7	–	–	–
	Прессовка / Compacted sample	1250 °C, 2 часа / 1250 °C, 2 hours	84	–	16	–	–	–
$Fe+Ti$	Свободная / насыпка Loose mixture	1000 °C, 1 час / 1000 °C, 1 hours	89,5	7,9	–	0,7	–	1,9
		1150 °C, 2 часа / 1150 °C, 2 hours	83,4	4,5	–	–	7,4	4,7
		1250 °C, 2 часа / 1250 °C, 2 hours	84,0	1,1	–	6,8	4,5	1,6
	Прессовка / Compacted sample	1250 °C, 2 часа / 1250 °C, 2 hours	85	15	–	–	–	–

Фазовый состав отожженных прессовок (табл. 2) отличается от фазового состава смесей в свободной насыпке отсутствием неустановленных фаз, непрореагировавшего титана и нитрида титана, небольшое содержание которых определяется в отожженных смесях. Однако качественных изменений фазового состава не произошло. Интерметаллид Fe_2Ti остался основной фазой в прессовках обоих составов. При этом содержание целевых фаз увеличилось за счет уменьшения содержания непрореагировавшего железа (для состава $2Fe+Ti$) и побочных фаз (для состава $Fe+Ti$).

Выводы

В механоактивированных порошковых смесях составов, соответствующих двойным интерметаллидам Fe_2Ti и $FeTi$, при нагреве идут экзотермические реакции, вызывающие подъем температуры и образование небольшого количества интерметаллидов.

При использованных в работе режимах механоактивации смесей и последующего отжига не удается получить однофазные интерметаллиды.

Преимущественное образование соединения Fe_2Ti объясняется термодинамическим стимулом: отрицательная энтальпия образования Fe_2Ti вдвое больше, чем у соединения $FeTi$.

Список литературы

1. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 877–888. – DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00384-9.
2. Delogu F., Cocco G. Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe–Ti and Cu–Ti amorphous alloys by mechanical alloying // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – Vol. 352, iss. 1. – P. 92–98. – DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01109-X.
3. Zadorozhnyi V.Yu., Skakov Yu.A., Milovzorov G.S. Appearance of metastable states in Fe–Ti and Ni–Ti systems in the process of mechanochemical synthesis // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2008. – Vol. 50, iss. 7. – P. 404–410. – DOI: 10.1007/s11041-008-9078-4.
4. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: synthesis by mechanical alloying and compacting / V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, M. Zadorozhnyy, O. Bermesheva, S. Kaloshkin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, iss. 22. – P. 17131–17136. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.078.
5. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped with sulfur and magnesium / V.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, M.Yu. Zadorozhnyy, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 615. – P. S569–S572. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.144.
6. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped by aluminum and chromium / V.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, M.Yu. Zadorozhnyy, O.V. Bermesheva, S.D. Kaloshkin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 586. – P. S56–S60. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.138.
7. Effect of mechanical activation on compactibility of metal hydride materials / V.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, M.Yu. Zadorozhnyy, D.V. Strugova, G.S. Milovzorov, D.V. Louzguine-Luzgin, S.D. Kaloshkin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 707. – P. 214–219. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.320.
8. Preparation and hydrogen storage properties of nanocrystalline TiFe synthesized by mechanical alloying / V.Yu. Zadorozhnyy, G.S. Milovzorov, S.N. Klyamkin, M.Yu. Zadorozhnyy, D.V. Strugova, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2017. – Vol. 27, iss. 1. – P. 149–155. – DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.12.008.
9. Zaluski L., Zaluska A., Ström-Olsen J.O. Nanocrystalline metal hydrides // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – Vol. 253–254. – P. 70–79. – DOI: 10.1016/S0925-8388(96)02985-4.
10. Dobromyslova A.V., Taluts N.I. Mechanical alloying of Ti–Fe alloys using severe plastic deformation by high-pressure torsion // *Physics of Metals and Metallography*. – 2018. – Vol. 119, N 11. – P. 1127–1132. – DOI: 10.1134/S0031918X18110030.
11. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетическую. – М.: Физматлит, 2013. – 399 с. – ISBN 978-5-9221-1441-7.
12. Григорьева Т.Ф., Баринов А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70 (1). – С. 52–71.
13. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 303 с.
14. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 168 с.
15. Прибытков Г.А., Семенова А.А., Итин В.И. Синтез в режиме горения интерметаллидов системы железо – титан // *Физика горения и взрыва*. – 1984. – № 5. – С. 21–23.

16. Влияние механической активации на высокотемпературный синтез и фазообразование низкокалорийных интерметаллических соединений / Ю.С. Найбороденко, Н.Г. Касацкий, Е.Г. Сергеева, О.К. Лепакова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10. – С. 199–204.

17. Morphological characteristics of mechanochemically synthesized Fe/Ti composites / T.F. Grigor'eva, S.A. Kovaleva, T.Yu. Kiseleva, S.V. Vosmerikov, E.T. Devyatkina, E.A. Pastukhov, N.Z. Lyakhov // Russian Metallurgy (Metally). – 2016. – Vol. 2016, N 8. – P. 737–741. – DOI: 10.1134/S0036029516080048.

18. *Saito T.* Magnetic properties of Ti–Fe alloy powders prepared by mechanical grinding // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 364, iss. 1. – P. 113–116. – DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00532-2.

19. *Bukrina N.V., Baranovskiy A.V.* Synthesis of composites made of powder mixtures (Ti, C, and Al) in controlled heating // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. – 2019. – Vol. 60, iss. 4. – P. 732–739. – DOI: 10.1134/S0021894419040187.

20. *Bartin I., Knacke O., Kubashevski O.* Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. – Berlin: Springer-Verlag, 1977. – 861 p. – DOI: 10.1007/978-3-662-02293-1.

Конфликт интересов

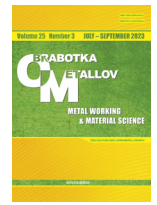
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2023 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Synthesis of Ti–Fe intermetallic compounds from elemental powders mixtures

Gennady Pribytkov ^{a, *}, Anton Baranovskiy ^b, Victoria Korzhova ^c, Irina Firsina ^d, Vladimir Krivopalov ^e

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 2/4 pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-8267-971X>, gapribyt@mail.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0001-8800-4716>, nigalisha@gmail.com,
^c <https://orcid.org/0000-0003-0835-9264>, vicvic5@mail.ru, ^d <https://orcid.org/0000-0003-2253-0582>, iris1983@yandex.ru,
^e <https://orcid.org/0009-0003-3224-1749>, krivopalov@ispms.tsc.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 10 May 2023
 Revised: 23 May 2023
 Accepted: 21 June 2023
 Available online: 15 September 2023

Keywords:

Powder mixture
 Mechanical activation of synthesis
 Thermal explosion
 Titanium-Iron intermetallic compounds
 Phase composition
 Enthalpy of compounds formation

Funding

The work was supported by the Russian Science Foundation (project number 23-29-00106): “In situ synthesis of metal matrix composites with submicron carbide strengthening phase”.

Acknowledgements

Research was partially conducted at core facility “Structure, mechanical and physical properties of materials”.

ABSTRACT

Introduction. Intermetallic compounds Fe_2Ti and $FeTi$ are of practical application as hydrogen accumulators ($FeTi$) or as magnetic materials (Fe_2Ti). Due to the peculiarities of the double equilibrium diagram, the production of these intermetallic compounds by casting is difficult. Therefore, powder metallurgy methods are widely used combined with preliminary mechanical activation of the powder mixtures. **The aim of the work** is to investigate the possibility of obtaining single-phase compounds from powder mixtures of titanium and iron of target compositions. **Research methods.** Mechanically activated powder mixtures, products of combustion and subsequent annealing were studied by X-ray phase analysis, optical metallography, and scanning electron microscopy using elemental composition determination by energy-dispersive X-ray spectroscopy. **Research methodology.** Powder mixtures were mechanically activated for 20 minutes in an *Activator 2S* planetary ball mill with an intensity of 40 g and a ball/mixture ratio of 20. The mechanically activated mixtures were heated in a sealed reactor in argon media at an average rate of 85 °C/min. **Results and discussion.** At a temperature of about 500 °C, thermographs of thermocouples placed in a mechanically activated mixture showed a sharp rise (thermal explosion), indicating an exothermic reaction in the mixture. The rise for the $2Fe + Ti$ composition turned out to be more pronounced than that for the $Fe + Ti$ composition. X-ray diffraction analysis showed that the main reaction product is the Fe_2Ti compound for both mixtures. The predominant formation of Fe_2Ti is explained by the greater negative enthalpy of Fe_2Ti formation of compared to $FeTi$ (–87.45 and –40.58 kcal/mol, respectively). **Conclusion.** High-temperature annealing of thermal explosion products did not make it possible to obtain single-phase target products. The content of secondary phases and unreacted reagents changed little after annealing. Based on the obtained results, it was concluded that the thermodynamic factor (the enthalpy of formation of the intermetallic compound) is the main one that determines the phase composition of the synthesis products in powder mixtures of titanium and iron.

For citation: Pribytkov G.A., Baranovskiy A.V., Korzhova V.V., Firsina I.A., Krivopalov V.P. Synthesis of Ti–Fe intermetallic compounds from elemental powders mixtures. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2023, vol. 25, no. 3, pp. 126–136. DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.3-126-136. (In Russian).

References

1. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, vol. 293–295, pp. 877–888. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00384-9.

* Corresponding author

Pribytkov Gennady A., Ph.D. (Engineering),
 Associate Professor, General Researcher
 Institute of Strength Physics and Materials Science
 of Siberian Branch Russian Academy of Sciences,
 2/4 pr. Akademicheskii,
 634055, Tomsk, Russian Federation
 Tel.: +7 (913) 860-04-49, e-mail: gapribyt@mail.ru



2. Delogu F., Cocco G. Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe–Ti and Cu–Ti amorphous alloys by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, vol. 352, iss. 1, pp. 92–98. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01109-X.
3. Zadorozhnyi V.Yu., Skakov Yu.A., Milovzorov G.S. Appearance of metastable states in Fe–Ti and Ni–Ti systems in the process of mechanochemical synthesis. *Metal Science and Heat Treatment*, 2008, vol. 50, iss. 7, pp. 404–410. DOI: 10.1007/s11041-008-9078-4.
4. Zadorozhnyy V., Klyamkin S., Zadorozhnyy M., Bermesheva O., Kaloshkin S. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: synthesis by mechanical alloying and compacting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, iss. 22, pp. 17131–17136. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.078.
5. Zadorozhnyy V.Yu., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M.Yu., Gorshenkov M.V., Kaloshkin S.D. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped with sulfur and magnesium. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 615, pp. S569–S572. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.144.
6. Zadorozhnyy V.Yu., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M.Yu., Bermesheva O.V., Kaloshkin S.D. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped by aluminum and chromium. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 586, pp. S56–S60. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.138.
7. Zadorozhnyy V.Yu., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M.Yu., Strugova D.V., Milovzorov G.S., Louzguine-Luzgin D.V., Kaloshkin S.D. Effect of mechanical activation on compactibility of metal hydride materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 707, pp. 214–219. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.320.
8. Zadorozhnyy V.Yu., Milovzorov G.S., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M.Yu., Strugova D.V., Gorshenkov M.V., Kaloshkin S.D. Preparation and hydrogen storage properties of nanocrystalline TiFe synthesized by mechanical alloying. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, vol. 27, iss. 1, pp. 149–155. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.12.008.
9. Zaluski L., Zaluska A., Ström-Olsen J.O. Nanocrystalline metal hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, vol. 253–254, pp. 70–79. DOI: 10.1016/S0925-8388(96)02985-4.
10. Dobromyslova A.V., Taluts N.I. Mechanical alloying of Ti–Fe alloys using severe plastic deformation by high-pressure torsion. *Physics of Metals and Metallography*, 2018, vol. 119, no. 11, pp. 1127–1132. DOI: 10.1134/S0031918X18110030.
11. Rogachev A.S., Mukas'yan A.S. *Gorenie dlya sinteza materialov: vvedenie v strukturnuyu makrokinetiku* [Combustion for the synthesis of materials: an introduction to structural macrokinetics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2013. 399 p. ISBN 978-5-9221-1441-7.
12. Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Mechanochemical synthesis of intermetallic compounds. *Russian Chemical Reviews*, 2001, vol. 70, iss. 1, pp. 45–63. DOI: 10.1070/RC2001v070n01ABEH000598. Translated from *Uspekhi khimii*, 2001, vol. 70 (1), pp. 52–71.
13. Avvakumov E.G. *Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986. 303 p.
14. Lyakhov N.Z., Talako T.L., Grigor'eva T.F. *Vliyanie mekhanoaktivatsii na protsessy fazo- i strukturoobrazovaniya pri samorasprostranyayushchemsya vysokotemperaturnom sinteze* [Influence of mechanical activation on the processes of phase and structure formation during self-propagating high-temperature synthesis]. Novosibirsk, Parallel' Publ., 2008. 168 p.
15. Pribytkov G.A., Semenova A.A., Itin V.I. Sintez v rezhime gorenija intermetallidov sistemy zhelezo – titan [Synthesis of intermetallic compounds of the iron – titanium system in the combustion mode]. *Fizika gorenija i vzryva = Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1984, no. 5, pp. 21–23. (In Russian).
16. Naiborodenko Ju.S., Kasatskii N.G., Sergeeva E.G., Lepakova O.K. Vliyanie mekhanicheskoi aktivatsii na vysokotemperaturnyi sintez i fazoobrazovanie nizkokaloriinykh intermetallicheskich soedinenii [Influence of mechanical activation on high-temperature synthesis and phase formation of low-calorie intermetallic compounds]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*, 2002, vol. 10 (1–2), pp. 199–204. (In Russian).
17. Grigor'eva T.F., Kovaleva S.A., Kiseleva T.Yu., Vosmerikov S.V., Devyatkina E.T., Pastukhov E.A., Lyakhov N.Z. Morphological characteristics of mechanochemically synthesized Fe/Ti composites. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, vol. 2016, no. 8, pp. 737–741. DOI: 10.1134/S0036029516080048.

18. Saito T. Magnetic properties of Ti–Fe alloy powders prepared by mechanical grinding. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 364, iss. 1, pp. 113–116. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00532-2.

19. Bukrina N.V., Baranovskiy A.V. Synthesis of composites made of powder mixtures (Ti, C, and Al) in controlled heating. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2019, vol. 60, iss. 4, pp. 732–739. DOI: 10.1134/S0021894419040187.

20. Bartin I., Knacke O., Kubashevski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. Berlin, Springer-Verlag, 1977. 861 p. DOI: 10.1007/978-3-662-02293-1.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2023 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).