

УДК 541.12.123

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. КОРНИЛОВ, А. Е. ШМЕЛЕВ, В. П. ГЛЕБОВ, Е. С. ЖМУДЬ
**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТИТАНА В Al_2O_3
В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ**

(Представлено академиком И. В. Тананавым 30 VI 1972)

В физико-химическом анализе диаграммы равновесий изучаются преимущественно в системах металл — металл, окись металла — окись металла и др. (¹⁻³). Исследованиям равновесных систем металл — окисел в соответствующих тройных системах $Me-Me-O$ до последнего времени мало уделялось внимания. Есть лишь отдельные работы, где изучены равновесия в подобных системах по так называемым квазибинарным разрезам металл — окисел. К таким относится, например, изученная система $Ti-ZrO_2$ (⁴), представляющая собой квазибинарный разрез тройной системы $Ti-Zr-O$. В двойных системах металл — окисел в результате взаимодействия могут образовываться твердые растворы подобных окислов в металле, промежуточные соединения между металлом и окислом, а также твердые растворы металлов в данном окисле.

Исходя из характера взаимодействия между металлом и окислом с ионным или ковалентным типом связи, можно себе представить возможность образования лишь взаимноограниченных твердых растворов, что вытекает из правила образования твердых растворов между различными типами металллов (³). Исследования образования таких ограниченных

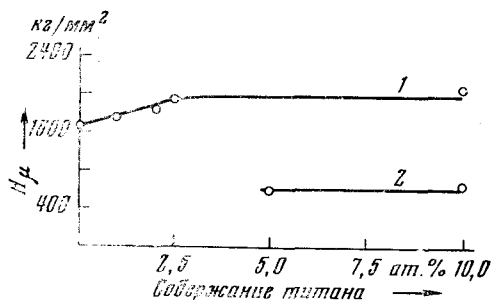


Рис. 1. Зависимость микротвердости фаз от содержания титана. 1 — фаза на основе Al_2O_3 , 2 — фаза на основе Ti

твердых растворов в системах металл — окисел металла представляют большой интерес с точки зрения выяснения условий протекания подобных реакций взаимодействия, предельных концентраций взаимных твердых растворов и образования промежуточных фаз. Эти вопросы имеют большое значение для изучения характера взаимодействия в системах металл — окисел в композиционных материалах, поверхностных реакций металл — окисел, а также для выяснения механизма соединения металла с окислами при пайке металлокерамических узлов, применяемых, в частности, в приборах электронной техники (⁵).

Для изучения таких равновесий нами была выбрана система $Ti-Al_2O_3$, представляющая собой один из разрезов тройной системы $Ti-Al-O$. В этой системе исследованиями (⁶) была доказана значительная растворимость в α -титане алюминия и кислорода со стехиометрическим отношением атомов, отвечающим составу Al_2O_3 . В работе (⁷) было установлено, что конечными продуктами взаимодействия титана с Al_2O_3 при температурах выше 1500° являются твердый раствор кислорода и алюминия в титане и фаза со структурой Al_2O_3 . Но вопрос о составе этой фазы оставался

открытым. Поэтому представляло интерес изучение возможной растворимости титана в Al_2O_3 . Ниже приводятся результаты исследования образования твердых растворов титана в Al_2O_3 в твердом состоянии.

Образцы для исследования были получены методом спекания смеси порошков титана и Al_2O_3 . Содержание титана составляло 0,1; 0,25; 1,0; 2,0; 2,5 и 10 ат.%. Контрольными образцами служили таблетки спеченной окиси алюминия. В качестве исходных материалов использовались порош-

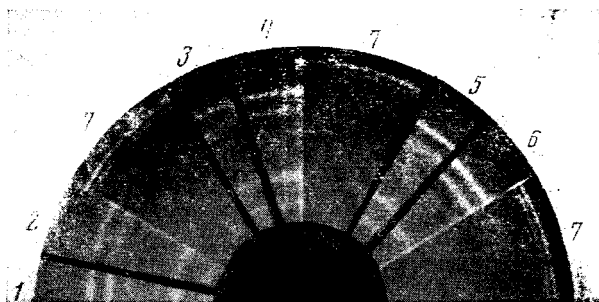


Рис. 2. Рентгенограммы образцов. 1 — 0,25% Ti + 99,75% Al_2O_3 , 2 — 1% Ti + 99% Al_2O_3 , 3 — 2,5% Ti + 97,5% Al_2O_3 , 4 — 5% Ti + 95% Al_2O_3 , 5 — 10% Ti + 90% Al_2O_3 , 6 — Al_2O_3 , 7 — эталон (NaCl)

ки титана марки ПТМ и Al_2O_3 в α -модификации марки алунд П с чистотой 99,6%. Химический состав порошка титана марки ПТМ согласно МРТУ 14 — 2 — 56—66 (%):

Ti	N ₂	C	H ₂	Fe + Ni	Si	Ca	Cl	O
98,92	0,07	0,07	0,35	0,40	0,10	0,08	0,07	—

Смеси готовились мокрым смешиванием в смеси этилового спирта с дистиллированной водой и высушивались при 100°. Спрессованные в виде таблеток образцы подвергались термообработке в вакууме порядка $3\text{--}5 \cdot 10^{-5}$ тор предварительно при температуре 1000° и затем при 1700° в течение 2 час.; охлаждение образцов происходило в вакууме со скоростью примерно 60 град/мин.

Полученные таким способом образцы подвергались металлографическому, рентгеноструктурному и микрорентгеноструктурному анализу, а также измерению микротвердости.

Для изучения микроструктуры были приготовлены шлифы, анализ которых свидетельствует об однофазности образцов, содержащих не более 5 ат.% Ti. В образцах с 5 ат.% Ti появляется вторая фаза, количество которой увеличивается с повышением концентрации титана.

Измерение показало, что микротвердость зерен Al_2O_3 плавно возрастает с повышением содержания титана в образцах до 2,5 ат.% Ti и остается постоянной при дальнейшем повышении концентрации титана (рис. 1), что полностью коррелирует с результатами изучения микроструктуры.

Рентгенографирование образцов с целью определения прецизионных значений межплоскостных расстояний Al_2O_3 проводилось на УРС-60 в камере обратной съемки КРОС-1; использовалось кобальтовое излучение.

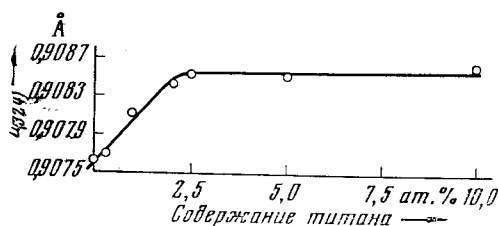


Рис. 3. Зависимость межплоскостного расстояния Al_2O_3 от содержания титана

Часть рентгенограммы показана на рис. 2, расчет d проводился для дифракционной линии с индексами Миллера (324). В табл. 1 и на рис. 3 показана зависимость значений межплоскостного расстояния $d_{(324)} \text{ Al}_2\text{O}_3$ от содержания титана в образцах. С повышением концентрации титана до 2,5 ат. % включительно наблюдается увеличение значений межплоскостного расстояния, дальнейшее же повышение концентрации титана в исследуемых образцах не влияет на значения d . Эти результаты свидетельствуют о растворимости титана в кристаллической решетке Al_2O_3 . Можно предположить, что атомы титана в решетке Al_2O_3 находятся в ионизированном состоянии; этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Таблица 1

№№ п.п.	Состав образца	$d_{(324)}, \text{ \AA}$	№№ п.п.	Состав образца	$d_{(324)}, \text{ \AA}$
1	Al_2O_3	0,9076	5	2,5% Ti + 97,5 Al_2O_3	0,9085
2	0,25% Ti + 99,75% Al_2O_3	0,9077	6	5% Ti + 95% Al_2O_3	0,9085
3	1% Ti + 99% Al_2O_3	0,9081	7	10% Ti + 90% Al_2O_3	0,9086
4	2% Ti + 98% Al_2O_3	0,9084			

Рентгенофазовый анализ проводился по дифрактограммам, полученным на аппарате ДРОН-1 с использованием CuK_α -излучения, и показал следующее: образцы, содержащие не более 2,5 ат. % Ti, однофазны (они представляют собой твердый раствор титана в Al_2O_3); при содержании 5 ат. % Ti и выше, кроме указанной фазы на основе Al_2O_3 , обнаружена вторая фаза — твердый раствор кислорода и алюминия в титане $\text{Ti}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ состава 65 ат. % Ti (21 ат. % O, 14 ат. % Al), соответствующий растворению примерно 10% Al_2O_3 согласно (8). Эти данные находятся в соответствии с результатами работы (6) по растворимости Al_2O_3 в титане. Судя по интенсивности линий, относительное содержание второй фазы увеличивается с повышением концентрации титана в образцах.

Таким образом, наши результаты свидетельствуют об образовании твердых растворов титана в Al_2O_3 ; предельная растворимость при 1700° составляет 2,5 ат. % Ti.

Поступило
6 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа. Изд. АН СССР, 1947. ² А. С. Бережной, Многокомпонентные системы окислов, Киев, 1970. ³ И. И. Корнилов, Металлиды и взаимодействие между ними, «Наука», 1964. ⁴ Robert Ruh, J. Am. Ceram. Soc., 46, 301 (1963). ⁵ Ю. Г. Агнiewicz, ЖПХ, 12, в. 5, 1010 (1968). ⁶ И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Изв. АН СССР, ОЖН, Металлы, № 1, 189 (1965). ⁷ Е. С. Жмудь, А. Е. Шмелев, Электронная техника, сер. 1, Электроника СВЧ, в. 8, 102 (1970). ⁸ Е. С. Жмудь, Электронная техника, сер. 1, Электроника СВЧ, в. 6, 161 (1970).