

Вплив структурного фактора на об'ємну деформацію і механічну деструкцію частинок і пресованих зразків TiNi у процесах деструктивного гідрування і рекомбінації

Т. І. Братаніч, О. І. Гетьман, Л. І. Копилова

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: tibrat@ipms.kiev.ua

Досліджено процеси об'ємної деформації та механічної деструкції інтерметаліду TiNi під час деструктивного гідрування і рекомбінації. Встановлено, що взаємодія порошків плавленого і порошкового TiNi з воднем за реакціями деструктивного гідрування і рекомбінації супроводжується механічною деструкцією їх частинок. Це обумовлено вмістом мартенситної складової у матеріалі перед деструктивним гідруванням. У процесах деструктивного гідрування і рекомбінації пресовані зразки з порошку плавленого TiNi руйнуються через незначну частку зворотного мартенситного перетворення у деформованих частинках TiNi, одержаних подрібненням зливку. Неруйнівними у процесах деструктивного гідрування і рекомбінації є пресовані таблетки з порошкового TiNi, що пояснюється значним зворотним мартенситним перетворенням у деформованих дендритоподібних частинках TiNi, яке компенсує об'ємну деформацію інтерметаліду за рахунок фазового гідридного перетворення.

Ключові слова: TiNi, деструктивне гідрування, механічна деструкція, об'ємна деформація.

Інтерметалід TiNi має дві унікальні властивості: ефект пам'яті форми (завдяки термопружному мартенситному фазовому перетворенню) і здатність оборотно поглинати водень (завдяки фазовому гідридному перетворенню). Однак, враховуючи його досить низьку воднеємність (порядку 125 мл H₂/г TiNi), власне нікелід титану не є конкурентоспроможним матеріалом для акумулювання водню. Можливо, застосування реакції деструктивне гідрування (ДГ)—рекомбінація TiNi приведе до підвищення його воднеємності. За кімнатної температури область гомогенності TiNi знаходиться у межах 54—58% (мас.) Ni. Структура TiNi ідентифікується як впорядкована по типу CsCl (B₂) [1]. В інтервалі температур 473—73 К під час нагрівання і охолодження у деформованому інтерметаліді TiNi спостерігаються мартенситні перетворення [2]. Перехід об'ємно-центрованого куба (ОЦК, аустеніт) в гранецентрований ромб (РГЦ, мартенсит) називається прямим мартенситним перетворенням, а перехід структури РГЦ у структуру ОЦК — зворотним мартенситним перетворенням [3]. Такі перетворення лежать в основі ефекта пам'яті форми, або термопружного мартенситного перетворення. Ефект пам'яті форми полягає у здібності сплавів накопичувати під дією зовнішнього механічного напруження досить значну деформацію (до 10—15%), оборотну при нагріванні.

© Т. І. Братаніч, О. І. Гетьман, Л. І. Копилова, 2013

Мета даної роботи — встановити вплив структури TiNi на об'ємну деформацію і механічну деструкцію його частинок і пресованих зразків у процесах активаційного відпалювання, деструктивного гідрування і рекомбінації.

Об'єктами експериментального дослідження вибрано порошки відпаленого литого і порошкового TiNi і виготовлені з них пресовані циліндрові зразки. Литий інтерметалід TiNi отримували у дуговій печі МІФІ-9-3 в атмосфері аргону, який заздалегідь очищали шляхом взаємодії домішок азоту і кисню з розплавом високотемпературного титаноцирконієвого гетера. Матеріалом для шихти були електролітичний нікель і йодидний титан у співвідношенні (% (мас.)) 56Ni—44Ti. Порошки з литого інтерметаліду TiNi отримували подрібненням зливку і розсіяли по фракціях —0,1; 0,3—0,5; 0,5—1,0; 1,0—2,0 мм. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що виплавлений матеріал відповідає фазі TiNi зі структурою B2 (CsCl, $a = 0,3$ нм). Хімічним аналізом визначено вміст кисню у сплаві — 0,02% (мас.). Зливки надалі з метою зняття напружень і гомогенізації складу відпалено у вакуумі $13 \cdot 10^{-4}$ Па за температури 1173 К впродовж 6 год. Рентгенівським аналізом відпаленого плавленого TiNi (рис. 1) виявлено присутність фаз B2 (аустеніт), B19 (мартенсит) у масовому співвідношенні 55 : 45 і кисневої фази Ti_4Ni_2O . Аустенітно-мартенситний перехід в TiNi під час його відпалювання, очевидно, зумовлений зняттям напружень, що виникли в TiNi внаслідок швидкого охолодження вихідного зливку.

Порошок нікеліду титану марки ПН56Т44 одержано за порошковою технологією спільним кальційгідридним відновленням оксидів. Відповідно до хімічного аналізу він містить (% (мас.)) 55,9Ni, 43,8Ti і 0,3O. Рентгеноструктурним аналізом встановлено (рис. 1), що за кімнатної температури в цьому матеріалі є фази аустеніту і мартенситу у масовому співвідношенні 90 : 10. Частинки порошкового TiNi мають розвинену коралоподібну форму.

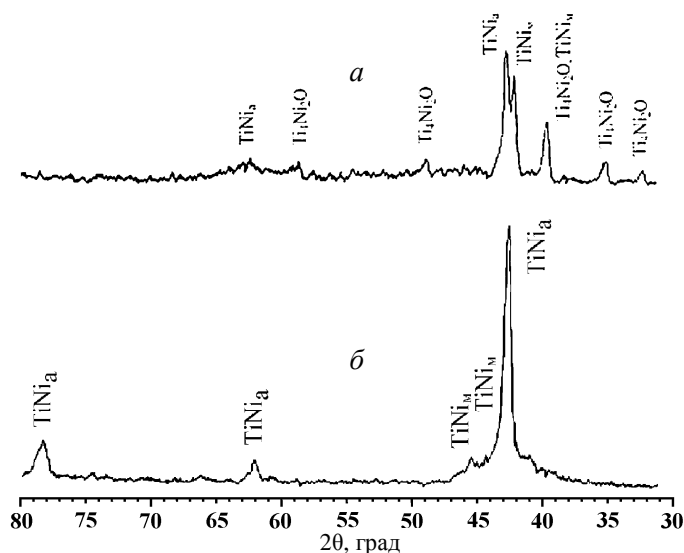


Рис. 1. Дифрактограми вихідних зразків TiNi: *a* — плавлений відпалений; *б* — порошковий.

Пресовані зразки TiNi одержували двостороннім пресуванням порошку тиском 50 МПа. Отже, вихідними об'єктами дослідження були насипані порошки і пресовки з них, виготовлені з відпаленого литого і порошкового TiNi, в яких співвідношення аустеніту і мартенситу становить відповідно 55 : 45 і 90 : 10.

Вихідні зразки попередньо активували нагріванням у вакуумі 0,13 Па до температури 973 К, а потім деструктивно гідрували при цій температурі й тиску водню 1,5 МПа впродовж 48 год. При цьому досягали максимального насичення титану воднем до складу TiH₂, тобто до воднеємності 470 мл H₂/г Ti.

Рентгенівським аналізом встановлено фазовий склад продуктів деструктивного гідрування: з плавленого відпаленого і порошкового TiNi одержано композити TiH₂—TiNi₃—Ni з різним співвідношенням фаз. Склад (% (мас.)) композитів із TiNi_{пл} був 34,5TiH₂—59,2Ni₃Ti—6,3Ni, а із TiNi_{пор} — 39,3TiH₂—48,2Ni₃Ti—12,5Ni. Підвищений вміст нікелю в об'єктах із TiNi_{пор} у порівнянні зі зразками з TiNi_{пл} обумовлений більшою швидкістю його деструктивного гідрування через більш розвинену поверхню дендритоподібних порошкових частинок.

Деформація і механічна деструкція частинок і пресованих зразків TiNi_{пл} у процесах деструктивного гідрування і рекомбінації

Деформацію частинок TiNi_{пл} у процесах ДГ і рекомбінації оцінювали, порівнюючи розподіли по розмірах частинок порошків. Кількісний аналіз розмірів частинок порошку плавленого TiNi здійснили на аналізаторі SIAMS-600 фірми "SIAMS-Ltd". За розмір частинки прийняли середній діаметр Фере. Розподіл по розмірах середніх діаметрів Фере частинок відображено на гістограмах. Однорідність структури матеріалу характеризується значенням середнього квадратичного відхилення, причому чим воно менше, тим одноріднішою є структура. Результати кількісного аналізу розмірів частинок вихідного плавленого TiNi після деструктивного гідрування і рекомбінації наведено у табл. 1 та на рис. 2.

У порівнянні з вихідним станом у порошку TiNi_{пл} (рис. 2, а) після деструктивного гідрування збільшились максимальний розмір частинок і

Т а б л и ц я 1. Статистичні дані розподілу по розмірах частинок порошків

Порошок	Кількість частинок	Розмір, мкм			СКВ розподілу, мкм
		мінімальний	максимальний	середній	
Вихідний TiNi _{пл}	930	9,220	242,389	67,128	45,442
Композит TiH ₂ —TiNi ₃ —Ni, одержаний ДГ TiNi _{пл}	1120	9,220	296,224	65,292	31,994
TiNi _{рек} , одержаний рекомбінацією продуктів ДГ	1022	9,220	247,109	60,649	41,198

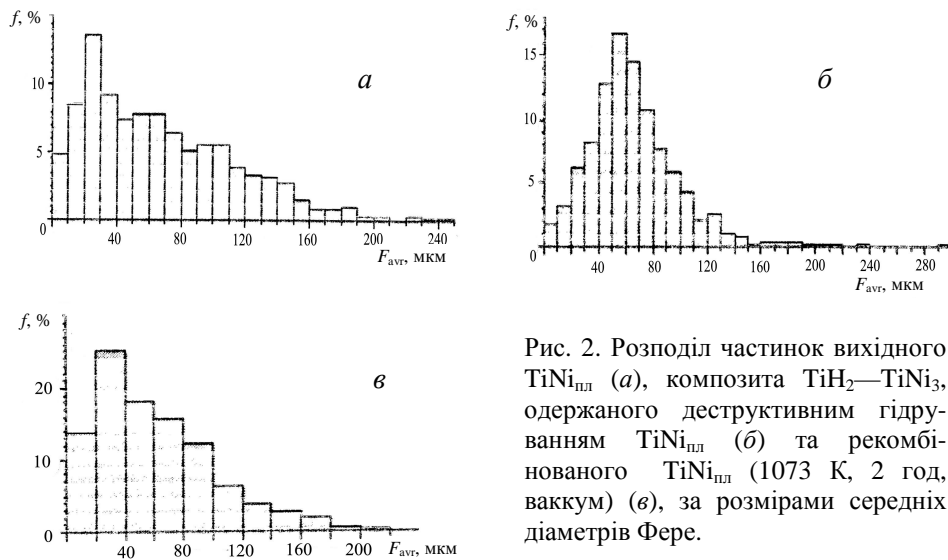


Рис. 2. Розподіл частинок вихідного $\text{TiNi}_{\text{пл}}$ (а), композита $\text{TiH}_2\text{—TiNi}_3$, одержаного деструктивним гідруванням $\text{TiNi}_{\text{пл}}$ (б) та рекомбінованого $\text{TiNi}_{\text{пл}}$ (1073 К, 2 год, вакуум) (в), за розмірами середніх діаметрів Фере.

кількість частинок крупних фракцій (табл. 1, рис. 2, б). Це може бути результатом зростання об'єму частинок внаслідок фазового гідридного перетворення і утворення сітки дрібних тріщин.

Після рекомбінації збільшилась кількість частинок дрібних фракцій у порівнянні з вихідним зразком, що свідчить про подрібнення порошку $\text{TiNi}_{\text{пл}}$ (табл. 1, рис. 2, в). Очевидно, це подрібнилися частинки TiNi зі структурою мартенситу, яка сформувалась внаслідок гомогенізуючого відпалювання вихідного $\text{TiNi}_{\text{пл}}$. Підвищення вмісту дрібних фракцій у рекомбінованому порошку TiNi , на нашу думку, є результатом гідридної від'ємної деформації і руйнування композиційних частинок $\text{TiH}_2\text{—TiNi}_3\text{—Ni}$, утворених під час ДГ TiNi .

Таким чином, ці дані підтверджують факт руйнування частинок порошку з плавленого TiNi з масовим співвідношенням фаз аустеніту і мартенситу 55 : 45 у процесі рекомбінації продуктів його деструктивного гідрування.

У процесі активаційної термовакуумної обробки зміни розмірів пресованих зразків $\text{TiNi}_{\text{пл}}$ не зареєстровано, хоча zdeформована фаза мартенситу ромбічної структури при термообробці перетворюється на аустеніт з ОЦК структурою зі збільшенням об'єму ґратки. Можливо, об'ємна деформація пресованих зразків була незначною і знаходилась в межах похибки експерименту.

Результати дослідження лінійної і об'ємної деформації пресованих зразків $\text{TiNi}_{\text{пл}}$ у процесах деструктивного гідрування наведено у табл. 2. Власне деструктивне гідрування пресованих таблеток $\text{TiNi}_{\text{пл}}$ супроводжується рівнобічною деформацією по висоті і діаметру, що пояснюється ізотропним зростанням об'єму кубічної кристалічної ґратки титану у процесі фазового гідридного перетворення. Об'єм зразків у процесі ДГ збільшився у середньому на 14%, а пористість — на 8,5%. Це свідчить про те, що зростання об'єму титану при деструктивному гідруванні пресованого TiNi частково компенсується за рахунок об'єму пор. Залежність об'ємної деформації пресовок від розміру вихідних частинок у процесі ДГ не зареєстровано.

Таблиця 2. Лінійні складові об'ємної деформації, зміна об'єму і пористості пресованих зразків TiNi_{пл} у процесах деструктивного гідрування

Розмір частинок TiNi, мм	$\Theta_{\text{вих}}, \%$	$\Delta h_{\text{ДГ}}/h_{\text{відп}}, \%$	$\Delta d_{\text{ДГ}}/d_{\text{відп}}, \%$	$\Delta V_{\text{ДГ}}/V_{\text{відп}}, \%$	$\Theta_{\text{ДГ}}, \%$
-0,1	32,1	4,9	4,4	14,6	40,9
0,3—0,5	32,6	4,6	4,4	14,0	40,9
0,5—1,0	32,7	4,5	4,2	12,3	40,0
1,0—2,0	34,4	5,7	4,5	14,5	40,5

Таблиця 3. Лінійні складові об'ємної деформації, зміна об'єму і пористості пресованих зразків TiNi_{пл} у процесі та після рекомбінації

Розмір частинок TiNi, мм	У процесі рекомбінації			Після рекомбінації			$\Theta_{\text{р}}, \%$
	$\Delta h_{\text{р}}/h_{\text{ДГ}}, \%$	$\Delta d_{\text{р}}/d_{\text{ДГ}}, \%$	$\Delta V_{\text{р}}/V_{\text{ДГ}}, \%$	$\Delta h_{\text{р}}/h_{\text{вих}}, \%$	$\Delta d_{\text{р}}/d_{\text{вих}}, \%$	$\Delta V_{\text{р}}/V_{\text{вих}}, \%$	
-0,1	-3,65	-3,2	-10,55	0,95	0,9	3,4	33,8
0,3—0,5	-4,45	-3,25	-10,8	0	1,0	1,65	33,6
0,5—1,0	-3,44	-4,5	-12,0	0,4	0	0	32,3
1,0—2,0	-5,6	-4,1	-14,0	0	0	0	34,2

Рекомбінація продуктів ДГ і відновлення фазового складу TiNi_{пл} супроводжувались рівномірним зменшенням висоти, діаметра і об'єму пресовок (табл. 3). Для фракцій порошку -0,1 і 0,3—0,5 мм після рекомбінації зареєстровано незначне залишкове збільшення об'єму і пористості зразків, що зумовлено руйнуванням частинок TiNi_{пл}.

На основі одержаних результатів дослідження деформації частинок і пресованих циліндрових зразків TiNi_{пл} із співвідношенням фаз аустеніту і мартенситу 55 : 45 у процесах деструктивного гідрування і рекомбінації можна зробити наступні висновки. Лінійна деформація пресованих зразків TiN_{пл} по висоті і діаметру у процесах деструктивного гідрування і рекомбінації є рівномірною і не залежить від напрямку пресування. Збільшення об'єму пресованого TiNi_{пл} під час деструктивного гідрування частково компенсується за рахунок об'єму пор.

Деформація і механічна деструкція частинок і пресованих зразків з порошку TiNi_{пор} у процесах активаційного відпалювання, деструктивного гідрування і рекомбінації

Активаційне відпалювання частинок TiNi_{пор} у вакуумі 0,13 Па за температур 973 К привело до часткового аустенітно-мартенситного перетворення, внаслідок чого одержано TiNi зі співвідношенням фаз аустеніту і мартенситу 82 : 18 та незначну кількість кисневої фази Ti₄Ni₂O (рис. 3).

Деструктивне гідрування відпалених частинок TiNi_{пор} здійснювали при температурі 973 К і тиску водню 1,5 МПа впродовж 48 год. Розподіл частинок по розмірах відпаленого TiNi_{пор} (співвідношення фаз аустеніту і мартенситу становить 82 : 18) після деструктивного гідрування і рекомбі-

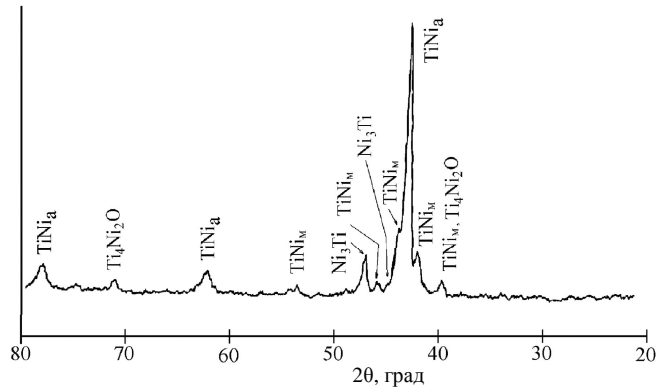


Рис. 3. Дифрактограма порошкового TiNi після активаційного відпалювання у вакуумі.

нації наведено на рис. 4. Видно, що у всіх зразках найбільш ймовірними розмірами є 150—160 мкм, причому величини моди розподілу у зразках після ДГ і рекомбінації є близькими і перевищують таку для вихідного зразку порошкового TiNi. У зразку після ДГ порівняно з вихідним зменшується кількість частинок розміром менше 130 мкм і збільшується кількість частинок розміром більше 130 мкм. У зразку після рекомбінації порівняно з вихідним зростає кількість частинок розміром 110—170 мкм. Це означає, що процеси деструктивного гідрування і рекомбінації призвели до появи більш дрібних частинок порівняно з вихідним зразком, тобто у зразку порошкового TiNi із співвідношенням фаз аустеніту і мартенситу 82 : 18 зареєстровано результат руйнування частинок внаслідок ДГ і рекомбінації.

За результатами кількісного аналізу розраховано об'ємну деформацію частинок порошкового TiNi. У процесі деструктивного гідрування об'єм частинок збільшився в середньому на 18%, а при рекомбінації — зменшився на 12%. Залишкова деформація становила 6%, що підтверджує факт механічної деструкції частинок порошкового TiNi у циклі деструктивне гідрування—рекомбінація.

Результати дослідження лінійної та об'ємної деформацій пресованих зразків $TiNi_{пор}$ у процесах активаційного відпалювання і деструктивного гідрування наведено у табл. 4. Як впливає з таблиці, активаційне від-

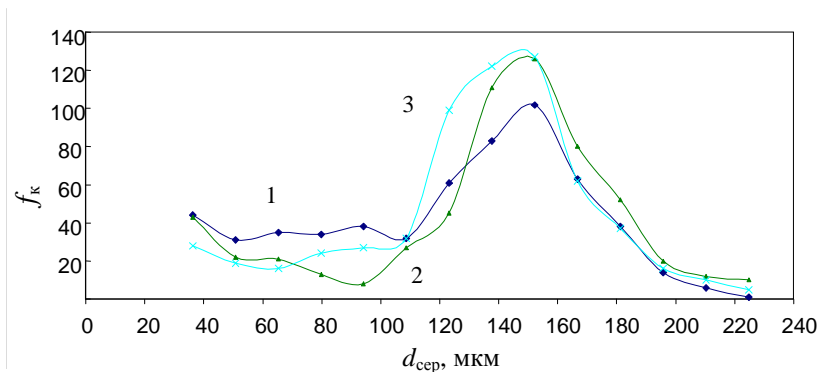


Рис. 4. Розподіл частинок порошкового TiNi за середнім розміром: 1 — вихідні частинки TiNi; 2 — після ДГ; 3 — рекомбіновані.

Т а б л и ц я 4. Лінійна і об'ємна деформації пресованих зразків TiNi_{пор} у процесах відпалювання і ДГ

Розмір частинок TiNi, мм	Θ _{вих.} , %	У процесі відпалювання			Θ _{відп.} , %	У процесі ДГ			Θ _{ДГ} , %
		$\Delta h_{\text{відп.}}/h_{\text{вих.}}$, %	$\Delta d_{\text{відп.}}/d_{\text{вих.}}$, %	$\Delta V_{\text{відп.}}/V_{\text{вих.}}$, %		$\Delta h_{\text{ДГ}}/h_{\text{відп.}}$, %	$\Delta d_{\text{ДГ}}/d_{\text{відп.}}$, %	$\Delta V_{\text{ДГ}}/V_{\text{відп.}}$, %	
-0,1	36,9	15,6	2,0	20,9	47,8	1,8	0,6	2,9	49,2
0,3—0,5	37,8	14,2	1,9	18,5	47,4	0,8	0,9	2,5	48,7
0,5—1,0	36,6	13,7	2,0	18,6	46,6	0,9	0,6	2,0	47,1

Т а б л и ц я 5. Лінійна і об'ємна деформації пресованих зразків TiNi_{пор} у процесі та після рекомбінації

Розмір частинок TiNi, мм	У процесі рекомбінації			Після рекомбінації			Θ _{МП} , %
	$\Delta h_{\text{р}}/h_{\text{ДГ}}$, %	$\Delta d_{\text{р}}/d_{\text{ДГ}}$, %	$\Delta V_{\text{р}}/V_{\text{ДГ}}$, %	$\Delta h_{\text{р}}/h_{\text{вих}}$, %	$\Delta d_{\text{р}}/d_{\text{вих}}$, %	$\Delta V_{\text{р}}/V_{\text{вих}}$, %	
-0,1	-2,4	0,2	-2,1	18,1	2,3	23,5	48,7
0,3—0,5	-1,7	-0,2	-0,4	14,3	1,6	18,1	47,1
0,5—1,0	0,7	0,1	0,1	15,4	2,0	20,5	47,2

палювання пресованих зразків з порошкового TiNi супроводжується збільшенням об'єму зразків у середньому на 19,3%, причому висота пресованих таблеток зростала у 7 разів більше, ніж діаметр, що пояснюється термопружою деформацією пресовок внаслідок зворотного мартенситного перетворення TiNi переважно у напрямку пресування. Залежності об'ємної деформації пресовок від розміру частинок у процесі активаційної термоводневої обробки не зареєстровано. Пористість збільшилась на 10%.

Зростання об'єму кристалічної ґратки TiNi у процесі мартенситно-аустенітного переходу створює передумови для неруйнівного деструктивного гідрування. Нескомпенсовані напруження внаслідок збільшення об'єму частинок у процесі ДГ не викликають механічну деструкцію матриці з TiNi₃. Неруйнівне деструктивне гідрування пресованих зразків TiNi_{пор} супроводжується рівномірною деформацією по висоті і діаметру, що пояснюється рівнобічним зростанням об'єму кубічної кристалічної ґратки титану у процесі деструктивного гідрування. Залежності об'ємної деформації пресовок від розміру частинок при деструктивному гідруванні не зареєстровано. Пористість зразків збільшилась у середньому на 1,1%.

Результати дослідження лінійної та об'ємної деформації пресованих продуктів деструктивного гідрування TiNi_{пор} у процесі рекомбінації наведено у табл. 5. Зареєстровано від'ємну об'ємну деформацію пресованих таблеток, що підтверджує факт неруйнівних процесів деструктивного гідрування і рекомбінації.

Таким чином, попереднє активаційне відпалювання пресованих зразків з порошкового TiNi привело до мартенситного перетворення в TiNi і створило передумови для неруйнівних процесів деструктивного гідрування і рекомбінації.

Висновки

Відпалювання порошків плавленого і порошкового TiNi зі структурою аустеніту приводить до часткового аустенітно-мартенситного перетворення, що супроводжується зменшенням об'єму кристалічної ґратки TiNi. У процесах деструктивного гідрування і рекомбінації зареєстровано підвищення концентрації дрібних фракцій і залишкову деформацію частинок TiNi, що доводить факт їх механічної деструкції.

При активаційному відпалюванні пресованих зразків порошкового TiNi збільшується об'єм переважно у напрямку пресування внаслідок термопружної деформації, обумовленої зворотним мартенситним перетворенням в TiNi. У процесах деструктивного гідрування і рекомбінації пресованих таблеток з порошкового і плавленого TiNi зареєстровано їх рівномірну деформацію по висоті і діаметру, викликану рівномірною деформацією кубічної ґратки титану під час оборотного гідридного перетворення. Стійкими проти руйнування в процесах ДГ і рекомбінації є пресовані таблетки з порошкового TiNi, а решта зразків мають ознаки руйнування, що зумовлено присутністю мартенситної складової перед деструктивним гідруванням.

1. Корнилов И. И. Никелид титана и другие сплавы с эффектом “памяти” / И. И. Корнилов, О. К. Белоусов, Е. В. Качур. — М. : Наука, 1977. — 180 с.
2. Wang F. E. Crystal structure and unique “martensitic” transformation of TiNi / F. E. Wang, W. J. Buchler, J. J. Pickart // J. Appl. Phys. — 1985. — **36**, No. 10. — P. 322—323.
3. Гюнтер В. Э. Влияние состава в сплавах на основе TiNi / В. Э. Гюнтер, В. Н. Хачин, В. И. Итин // Необычные механические свойства сплавов. — К. : Ин-т металлофизики АН УССР, 1980. — С. 7—8.

Влияние структурного фактора на объемную деформацию и механическую деструкцию частиц и пресованных образцов TiNi в процессах деструктивного гидрирования и рекомбинации

Т. И. Братанич, О. И. Гетьман, Л. И. Копылова

Исследованы процессы объемной деформации и механической деструкции интерметаллида TiNi при деструктивном гидрировании и рекомбинации. Установлено, что взаимодействие порошков плавленого и порошкового TiNi с водородом по реакциям деструктивного гидрирования и рекомбинации сопровождается механической деструкцией их частиц. Это обусловлено содержанием мартенситной составляющей в материале перед деструктивным гидрированием. В процессах деструктивного гидрирования и рекомбинации пресованные образцы из порошка плавленого TiNi также разрушаются вследствие незначительной доли обратного мартенситного превращения в деформированных частицах TiNi, полученных измельчением слитка. Неразрушающимися в процессах деструктивного гидрирования и рекомбинации являются пресованные таблетки из порошкового TiNi, что объясняется значительным обратным мартенситным превращением в деформированных

дендритоподобных частицах TiNi, компенсирующим объемную деформацию интерметаллида за счет фазового гидридного преобразования.

Ключевые слова: TiNi, деструктивное гидрирование, механическая деструкция, объемная деформация.

Influence of structural factor on the volumetric deformation and mechanical destruction of particles and pressed TiNi samples during destructive hydrogenation and recombination

T. I. Bratanich, O. I. Getman, L. I. Kopylova

The processes of volume deformation and mechanical destruction of the intermetallic compound TiNi by destructive hydrogenation and recombination have been investigated. It is established that interaction of melted and powder TiNi with hydrogen by destructive hydrogenation reactions and recombination accompanied by mechanical destruction of particles. This is due to the content of the martensite component in the material before the destructive hydrogenation. Destructive hydrogenation and recombination of pressed powder samples of melted TiNi is also accompanied by the destruction that is caused by a low proportion of the reverse martensite transformation in deformed TiNi particles, obtained by grinding the ingot. Non-destructive in the process of destructive hydrogenation and recombination are compressed pellets of powder TiNi, which is explained by a significant reverse martensite transformation in deformed particles of dendritic TiNi, compensating the volumetric deformation of intermetallic compound at the expense of the hydride phase transformation.

Keywords: TiNi, destructive hydrogenation, mechanical destruction, volumetric deformation.