

Застосування реакцій деструктивного гідрування інтерметалідів для синтезу неруйнівних гідридотвірних композитів з підвищеною воднеємністю

Т. І. Братаніч

Реакції деструктивного гідрування Ti_3Al , $TiNi$ і $TiCu$ застосували для синтезу неруйнівних композитів на основі гідриду титану з підвищеною в 2—3 рази воднеємністю відносно вихідних інтерметалідів. Це досягається за рахунок того, що композити є безпористими, а включення виконані з гідриду титану, воднеємність якого значно перевищує таку для вихідних інтерметалідів. Підвищена стійкість композитів на основі Ti_3Al і $TiCu$ проти руйнування під час гідрування обумовлена достатньою міцністю пластичної матриці та локалізованим впливом напруг, які створюються дрібними включеннями TiH_2 . Неруйнівність композитів на основі $TiNi$ під час гідрування пояснюється позитивним впливом попередньої деформації матеріалу в результаті термопружного аустенітно-мартенситного перетворення.

Відомо численні спроби створення гідридотвірних композиційних матеріалів, які складаються з металевої матриці і рівномірно розподілених в ній гідридотвірних включень. Стійкість таких композитів проти руйнування забезпечується підвищенням міцності пластичної металевої матриці та зниженням напружень на неї з боку інтерметалідних гідридотвірних включень. Це досягається формуванням біпористої структури композита, в якій пористі включення інтерметалідної сполуки рівномірно розподілені в пористій спеченій металевій матриці [1]. Суттєвим недоліком таких композитів є їх низька воднеємність з розрахунку на одиницю маси або об'єму. Це пояснюється використанням в якості гідридотвірних включень інтерметалідів з пониженою воднеємністю у порівнянні з базовими металами. Крім того, металева матриця і гідридотвірні включення виконуються пористими, що призводить до зниження питомої воднеємності композита з розрахунку на об'єм.

Раніше був запропонований спосіб синтезу композиційних матеріалів на основі гідридотвірних металів гідруванням вихідних інтерметалідів [2]. Від відомих способів він відрізняється тим, що взаємодія інтерметаліду з воднем відбувається в області деструктивного гідрування при зміні тиску водню за даної температури від рівноважного тиску утворення максимально насиченого гідриду металу до рівноважного тиску утворення гідриду інтерметаліду граничного складу, який визначається кількістю атомів водню в молекулі гідриду інтерметаліду $n_{\text{гран}}$ за формулою

$$n_{\text{гран}} = [(\Delta H_{\text{гран}} - TS_{\text{гран}}) - (\Delta H_{\text{RHк}} - TS_{\text{RHк}}) - \kappa(\Delta H_{\text{H}} - TS_{\text{H}})] / (\Delta H_{\text{H}} - TS_{\text{H}}),$$

де T — температура; ΔH — ентальпія; S — ентропія; κ — кількість атомів водню в молекулі гідриду металу; індекси гран, ІМС, RH_k та Н стосуються відповідно гідриду інтерметаліду граничного складу, інтерметалічної сполуки, гідриду металу та атомарного водню.

© Т. І. Братаніч, 2009

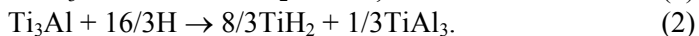
Метою даної роботи є розробка неруйнівних гідридотвірних композитів на основі дигідриду титану з підвищеною воднеємністю деструктивним гідруванням інтерметалідів.

Для розуміння причин руйнування матричних композиційних матеріалів під час гідрування розглянемо модель їх деформації. В якості елемента структури можна прийняти сферу, в центрі якої розміщене сферичне гідридотвірне включення. Відомо [3], що насичення гідридотвірних матеріалів воднем супроводжується значними об'ємними ефектами при утворенні гідридних фаз. У випадку композита об'ємна деформація включень викликає неоднорідну деформацію матриці навколо включення, яка зменшується по мірі віддалення від нього. Кількісні характеристики цієї деформації залежать, з одного боку, від величини об'ємної деформації включення, яка визначається складом гідридотвірного матеріалу та воднеємністю, з другого — від концентрації матричної фази та її властивостей: пластичності, міцності і пористості.

Під час гідрування зростає розмір гідридотвірних включень. Деформація матриці при цьому визначається співвідношенням процесів неоднорідного ущільнення і розширення, обумовлених пластичною течією та мікроруйнуванням матеріалу матриці. Не аналізуючи кількісні поля розподілення напруг і деформацій в матеріалі під час гідрування, обмежимося використанням на якісному рівні результатів вирішення пружної задачі про включення, яке об'ємно деформується в ізотропному середовищі [4]. Згідно з цим рішенням, напруги і деформація описуються функціями, які зменшуються по мірі віддалення від включень. Таким чином, можна виділити сферичний шар в матриці навколо включення, в межах якого відбуваються зміни структури та властивостей. Назвемо його зоною впливу включення. При збільшенні ступеня наводнення включення розмір цієї зони впливу зростає. Коли межі зон впливу окремих включень перетинаються, це призводить до зміни об'єму матеріалу і його руйнування. Це означає, що стійкість матеріалу проти руйнування залежить від розміру гідридотвірного включення в композиті.

Об'єктами експериментального дослідження були інтерметаліди Ti_3Al , $TiNi$ і $TiCu$, які одержували плавленням в дуговій печі МІФІ-9-3 в атмосфері очищеного аргону. Безпористі циліндрові зливки діаметром 15 мм електроіскровим способом розрізали на пластини товщиною 3 мм. Безпосередньо перед гідридною обробкою на плоскопаралельних поверхнях зразків виготовляли двосторонні шліфи з метою усунення оксидних плівок та прискорення дисоціації водню. Воднеємність композита розраховували за величиною падіння тиску в робочому об'ємі.

Композити $TiH_2—TiAl$, $TiH_2—TiAl—TiAl_2—TiAl_3$ та $TiH_2—TiAl_3$ виготовляли з безпористого сплаву Ti_3Al шляхом його деструктивного гідрування за реакціями:



Масовий склад вихідного сплаву становив $86Ti—14Al$ і знаходився в межах області гомогенності Ti_3Al , тобто був однофазний. Перед деструктивним гідруванням вихідний сплав активували відпалом при температурі 773 К у вакуумі напрутязі 30 хв. Гідрування здійснювали за температури 773 К під тиском водню 6 МПа протягом 48 год. Вказані

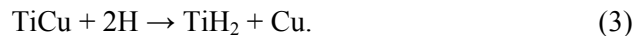
умови наводнювання відповідають області деструктивного гідрування Ti_3Al . При цьому титан вибірково гідрувався зі складу Ti_3Al до TiH_2 , а також утворювалися фази $TiAl$, $TiAl_2$ та $TiAl_3$.

Дослідження показали, що зразки композиційних матеріалів 75% (мас.) TiH_2 —25% (мас.) $TiAl_3$ та 51% (мас.) TiH_2 —49% (мас.) $TiAl^*$ мали відповідно питомі масові воднеємності 350 та 268 мл/г комп. Для порівняння: воднеємність прямого гідриду $Ti_3AlH_{1,5}$, згідно з роботою Рудмана [5], складає 99 мл/г Ti_3Al . Таким чином, одержано композиційні гідридотвірні матеріали 75 TiH_2 —25 $TiAl_3$ та 51 TiH_2 —49 $TiAl$ з підвищеною воднеємністю відповідно в 3,5 та 2,7 разів у порівнянні з прямим гідридом $Ti_3AlH_{1,5}$.

Композити TiH_2 — $TiAl$, TiH_2 — $TiAl$ — $TiAl_2$ — $TiAl_3$, одержані після 2 та 4 год деструктивного гідрування, не мали ознак руйнування. Мікроструктуру композита, який отриманий після 4 год деструктивного гідрування, досліджували методом дифракційної електронної мікроскопії (рис. 1). Композит TiH_2 — $TiAl$ — $TiAl_2$ — $TiAl_3$ складався з безперервної щільної матриці фазового складу ($TiAl$ — $TiAl_2$ — $TiAl_3$) та розміщених в ній сферичних включень TiH_2 . Матриця мала шарувату структуру з шириною шару 70—170 нм, в якій розміщені інтерметалідні складові $TiAl$, $TiAl_2$, $TiAl_3$ з розмірами від одиниць нанометрів. Включення гідриду титану мали розмір близько 500 нм.

Композит TiH_2 — $TiAl_3$, одержаний після 48 год деструктивного гідрування, зруйнувався до стану дисперсного порошку (рис. 2). Це пояснюється подальшим ростом включень гідриду титану при додатковому наводнюванні. Отриманий експериментальний результат підтверджує сформульований раніше висновок теоретичного моделювання процесу гідрування композитів про вплив розміру гідридотвірного включення на стійкість матеріалу проти руйнування.

Неруйнівний композит масового складу 43 TiH_2 —57Cu виготовляли деструктивним гідруванням литого безпористого інтерметаліду $TiCu$ згідно з реакцією



Процес здійснювали за температури 773 К під тиском водню 1 МПа. Рентгенофазовими дослідженнями встановлено, що в процесі деструктивного гідрування титан вибірково гідрувався зі складу інтерметаліду до TiH_2 , а також утворювалась мідь.

Як показали мікроскопічні дослідження, одержаний композит був безпористим і мав матричну структуру: в мідній матриці розподілено включення гідриду титану. Розміри включень гідриду титану змінювались в межах 0,1—0,35 мкм. Ознаки руйнування композита у вигляді тріщин відсутні. Підвищена механічна стійкість такого композита обумовлена одночасною дією двох факторів. По-перше, хороша пластичність мідної матриці та достатня концентрація міді в сплаві забезпечують її достатню міцність. По-друге, розміри включень гідриду титану становлять приблизно 0,1—0,35 мкм. Неруйнівність композита свідчить про локалізований характер впливу напруг, які створюються такими включеннями на матрицю.

* Тут і далі склади композитів наведено у % (мас.).

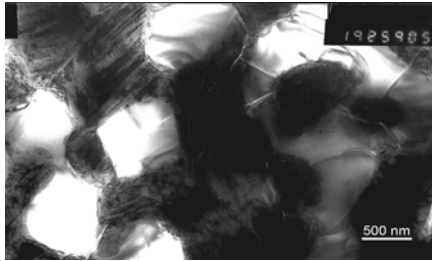


Рис. 1. Мікроструктура композита $\text{TiH}_2\text{—TiAl—TiAl}_2\text{—TiAl}_3$, одержаного після 4 год деструктивного гідрування сплаву Ti_3Al .

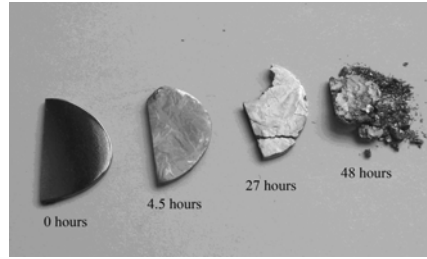
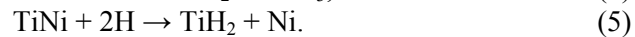


Рис. 2. Характер руйнування композитів, отриманих деструктивним гідруванням Ti_3Al протягом 4, 5, 27 і 48 год.

Таким чином, отримано неруйнівний водневмісний композиційний матеріал, який складається з безпористої мідної матриці та безпористих включень гідриду титану.

Питома масова воднеємність композита $43\text{TiH}_2\text{—}57\text{Cu}$ становила $201\text{ мл H}_2/\text{г комп.}$, а питома об'ємна воднеємність — $1297\text{ мл H}_2/\text{см}^3\text{ комп.}$ Для порівняння: воднеємність гідриду інтерметаліду TiCuH складає $100,5\text{ мл H}_2/\text{г TiCu}$. Це означає, що питома масова воднеємність композита вдвоє перевищує таку інтерметаліду TiCu .

Неруйнівні композити $\text{TiH}_2\text{—Ni}_3\text{Ti}$ та $\text{TiH}_2\text{—Ni}$ виготовляли деструктивним гідруванням безпористих інтерметалідів TiNi з вмістом титану 42, 44 та 46% (мас.), що відповідає області гомогенності інтерметаліду TiNi . Деструктивне гідрування TiNi відбувалось послідовно згідно з реакціями:



Процес здійснювали за температур 523, 623 і 773 К під тиском водню 1,5 МПа. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, в процесі деструктивного гідрування TiNi титан виходив зі складу інтерметаліду і гідрувався до TiH_2 , а також в залежності від кількості поглинутого матеріалом водню утворювалися металевий нікель і/або Ni_3Ti .

В ході нагрівання вихідних зразків TiNi до температури деструктивного гідрування їх об'єм збільшився на 10% внаслідок термопружного аустенітно-мартенситного перетворення, яке супроводжувалось зміною форми і параметрів ґратки TiNi і не привело до руйнування матеріалу. В процесі селективного гідрування титану до TiH_2 його об'єм збільшився на 25% за рахунок розширення кристалічної ґратки титану. Це об'ємне зростання титанових включень частково компенсувалось попереднім збільшенням об'єму TiNi під час аустенітно-мартенситного фазового перетворення.

Дослідження показали, що зразки розробленого матеріалу складів $42\text{Ti—}58\text{Ni}$, $44\text{Ti—}56\text{Ni}$ і $46\text{Ti—}54\text{Ni}$ мали питомі масові воднеємності відповідно 195, 206 і 217 $\text{мл H}_2/\text{г комп.}$, а їх питомі об'ємні воднеємності склали відповідно 1248, 1300, 1351 $\text{мл H}_2/\text{см}^3\text{ комп.}$ Для порівняння: масова і об'ємна воднеємності гідриду TiNiH складають відповідно 105 $\text{мл H}_2/\text{г TiNi}$ і 676 $\text{мл H}_2/\text{см}^3\text{ TiNi}$. Під час деструктивного гідрування до максимального воднепоглинання композиційні зразки збільшилися в об'ємі на 8% і не мали ознак руйнування (тріщин). Така стійкість $\text{TiH}_2\text{—Ni}$

проти руйнування під час гідрування забезпечувалась тим, що включення гідриду титану не створювали руйнівних напружень в матриці.

Зразки $\text{TiH}_2\text{—Ni}$ з вмістом титану 38 і 50% (мас.) в процесі деструктивного гідрування збільшились в об'ємі відповідно на 13,3 і 15,2%, мали мережу тріщин, частково втратили міцність, тобто почали руйнуватися. Це пояснюється тим, що згідно з діаграмою стану Ti—Ni , за межами області гомогенності інтерметаліду TiNi при концентрації титану меншій за 42% (мас.) або більшій за 46% (мас.) сплав, крім фази TiNi , містить також інтерметаліди Ti_2Ni або Ni_3Ti , в яких аустенітно-мартенситні перетворення не відбуваються. Ці фази є баластними з точки зору компенсації об'ємного зростання титанових включень під час гідрування.

Таким чином, зразки TiNi з вмістом титану 42—46% (мас.) не руйнувались при наводнюванні, а продуктами реакцій були композити $\text{TiH}_2\text{—Ni}$ (TiNi_3), які мали підвищені масову і об'ємну воднеємності. Це досягається збільшенням воднеємності включень при заміні інтерметаліду на базовий гідридотвірний метал (титан), а також формуванням безпористої структури композита.

На основі одержаних результатів можна сформулювати наступні висновки.

Взаємодія інтерметалідів Ti_3Al , TiNi і TiCu з воднем в межах їх областей деструктивного гідрування, які визначаються термодинамічними параметрами всіх компонентів реакції, приводить до синтезу гідридовмісних композиційних матеріалів з підвищеною воднеємністю в середньому в 2—3 рази відносно вихідних інтерметалідів. Це забезпечується заміною інтерметаліду на базовий гідридотвірний метал з підвищеною воднеємністю у порівнянні з інтерметалідом та формуванням безпористої структури композита.

Підвищена стійкість композитів $\text{TiH}_2\text{—TiAl}$, $\text{TiH}_2\text{—TiAl—TiAl}_2\text{—TiAl}_3$ проти руйнування обумовлена утворенням дрібних включень TiH_2 , які не створюють руйнівних напруг в матрицях композитів, композита $43\text{TiH}_2\text{—}57\text{Cu}$ — високою пластичністю і достатньою міцністю мідної матриці, а також локалізованим характером впливу напруг, які створюються дрібними включеннями TiH_2 . Неруйнівність композитів $42\text{TiH}_2\text{—}58\text{Ni}$, $44\text{TiH}_2\text{—}56\text{Ni}$ і $46\text{TiH}_2\text{—}54\text{Ni}$ забезпечується за рахунок компенсації деформації гідрування попередньою деформацією термопружного аустенітно-мартенситного перетворення TiNi .

1. *А. с. 1611965 СССР*. Способ получения композиционного гидрирующегося материала / В. В. Скороход, С. М. Солонин, И. Ф. Мартынова, Т. И. Братанич. — Оpubл. 7.12. 1990, Бюл. № 45.
2. *Пат. 71816 України*. Спосіб одержання композиційного гідридоутворюючого матеріалу / Т. І. Братаніч, Т. В. Пермякова, В. В. Скороход, Л. І. Копилова. — Оpubл. 15.09.2006, Бюл. № 9.
3. *Swandruher L. I., Carter G. C., Kahan D. I. et al.* Numerical physical property data for metal hydrides utilized for hydrogen storage // Proc. of the 2d World Hydrogen Energy conf., Zurich, Switzerland, 21—24 August 1978. — 1978. — 4. — P. 1973—2012.
4. *Swain M. V.* Nickel sulphide inclusions in glass: an example of microcracking induced by a volumetric expanding phase change // J. of Mater. Science. — 1981. — 16, No. 1. — P. 151—158.
5. *Rudman P. S., Reilly J. J., Wiswall R. H.* The formation of metastable hydrides $\text{Ti}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{H}_x$ with $x < 1,5$ // J. of Less-Common Metals. — 1978. — 58. — P. 231—240.