

УДК 541.1:620.181:621.762

**Т.І. Братаніч, В.В. Скороход, О.В. Кучерявий,
Л.І. Копилова, М.О. Крапівка**Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03680**ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ
 Ti_2Ni ТА $TiNi$ ІЗ ВОДНЕМ ТА СИНТЕЗ
НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПЗИТІВ
НА ЇХНІЙ ОСНОВІ****Ключові слова:** інтерметалід
 Ti_2Ni , деструктивне гідрування

Досліджено взаємодію інтерметаліду Ti_2Ni з воднем у діапазоні температур 298–973 К під тиском водню 1,0 МПа. Об'єктами були шліфовані пластини Ti_2Ni . Проведено термодинамічний аналіз реакцій прямого й деструктивного гідрування Ti_2Ni за температур 298–973 К та встановлено термодинамічний пріоритет реакції деструктивного гідрування. Експериментально показано, що за температур 298 та 373 К відбувається реакція прямого гідрування, причому максимальне наводнювання призводить до утворення гідриду $Ti_2NiH_{3,6}$. Це пояснюється високою швидкістю реакцій прямого гідрування за низьких температур порівняно зі швидкістю деструктивного гідрування.

Установлено послідовність фазових перетворень у процесі деструктивного гідрування Ti_2Ni за температур 573–973 К. Структурно-фазовий механізм деструктивного гідрування Ti_2Ni полягає в розупорядкуванні структури вихідного інтерметаліду, селективному гідруванні титану зі складу вихідного інтерметаліду та утворенні нових інтерметалідних фаз, збагачених нікелем, за схемою $Ti_2Ni > TiNi > TiNi_3$, згідно з діаграмою стану $Ti-Ni$.

Частина I. Фазові перетворення Ti_2Ni у процесах гідрування

Інтерметаліди Ti_2Ni та $TiNi$ є акумуляторами водню й можуть використовуватися в електрохімічних нікель-металогідридних джерелах живлення. Термоводнева обробка може змінювати їхню мікроструктуру та поліпшувати механічні властивості. Взаємодію інтерметаліду Ti_2Ni із газоподібним воднем досліджували в роботах [1–6]. При цьому було реалізовано реакції прямого гідрування Ti_2Ni за температур, нижчих від 423 К, до складу $Ti_2NiH_{3,3}$ [1–4] та розпаду прямого гідриду $Ti_2NiH_{1,4}$ за температур, вищих від 523 К [2–4]. Досліджено ізотерму рівноваги в системі Ti_2Ni-H_2 за температури 423 К [1] та ізобару рівноваги під тиском водню 0,1 МПа [2], які свідчать про послідовне утворення чотирьох гідридних фаз $Ti_2NiH_{0,5}$, Ti_2NiH , Ti_2NiH_2 , $Ti_2NiH_{2,5}$. Установлено, що в гідридах $Ti_2NiH_{0,5}$ та Ti_2NiH водень розміщено в октаедричних пустотах титану. Автори роботи [3] зазначили високу швидкість прямого гідрування Ti_2Ni . Так, наводнювання зразка до складу $Ti_2NiH_{3,3}$ за кімнатної температури під тис-

© Т.І. БРАТАНІЧ, В.В. СКОРОХОД,
О.В. КУЧЕРЯВИЙ, Л.І. КОПИЛОВА,
М.О. КРАПІВКА, 2010

ком водню 4,0–6,0 МПа завершилося через 15–20 хв. Однак одержані гідридні фази на основі Ti_2Ni виявилися метастабільними й за температур, вищих від 523 К, розкладалися до TiH_2 та гідридів інтерметалідних фаз, збагачених нікелем. Це перешкоджає застосуванню Ti_2Ni у гідридних акумуляторах водню, призначених для багаточиклового використання.

У роботі [2] досліджували також взаємодію Ti_2Ni з воднем за температури 773 К під тиском водню 13 МПа. Продуктами реакції були гідрид титану та інтерметалід $TiNi_3$. Очевидно, за значених термобаричних умов було реалізовано реакцію деструктивного гідрування Ti_2Ni та одержано її продукти. Однак механізм, кінетику й структуру продуктів реакції досліджено не було.

Механізм і кінетику деструктивного гідрування $TiNi$ детально вивчено в роботах [7, 8].

Метою цієї роботи є дослідження фазових перетворень Ti_2Ni у процесі деструктивного гідрування. Для визначення найімовірнішого шляху взаємодії Ti_2Ni із воднем було обраховано вільні енергії Гіббса для реакцій прямого та деструктивного гідрування Ti_2Ni у температурному діапазоні від 298 до 973 К (табл. 1). Термодинамічні властивості сполук узято з праць [9, 10]. Як видно з таблиці, в усьому досліджуваному діапазоні температур обидві реакції термодинамічно дозволені. Значення вільних енергій Гіббса для реакції деструктивного гідрування менші порівняно з такими для реакції прямого гідрування. Це означає, що деструктивне гідрування є термодинамічно пріоритетною реакцією.

Вихідний сплав Ti_2Ni одержували плавленням у дуговій печі МІФІ-9-3 в атмосфері високочистого аргону. Матеріалами для шихти були йодидний титан та електролітичний нікель у масових співвідношеннях відповідно 62Ті й 38Ні. Для зняття напружень і гомогенізації складу зливки було

відпалено у вакуумі за 1073 К протягом 4 год. Рентгенофазовий аналіз відпалених сплавів підтвердив присутність тільки фази Ti_2Ni .

Об'єктами експериментального дослідження були напівкруглі пластини плавленого Ti_2Ni діаметром 13 мм і завтовшки 1 мм, які нарізали електроіскровим способом із циліндрових зливок. На плоскопаралельних поверхнях пластин було виготовлено шліфи безпосередньо перед початком гідридних експериментів із метою усунення оксидних плівок і полегшення активації процесу гідрування. Зразки заздалегідь активували нагріванням у форвакуумі 0,1 Па й захищали від окислення за допомогою засипки РЗМ-вмісного сплаву (сполуки, що містить рідкісноземельні метали) $Mn_{0,5}La_{0,5}Ni_4Co$ з високою спорідненістю до кисню.

Структурно-фазовий механізм деструктивного гідрування Ti_2Ni досліджували шляхом послідовного дрібнокрокового наводнювання зразків за постійних температур 293, 373, 573, 773, 973 К під тиском водню 1,0 МПа із подальшим рентгенофазовим аналізом продуктів взаємодії Ti_2Ni із воднем на дифрактометрі ДРОН-2 в CuK_{α} -випромінюванні. Для виготовлення серії зразків із дедалі більшою кількістю поглинутого водню в кожному експерименті використовували нові пластини Ti_2Ni .

На рис. 1 наведено дифрактограми вихідного Ti_2Ni та продуктів його взаємодії з воднем за температур 293 та 373 К під тиском водню 1,0 МПа протягом відповідно 960 та 240 год. Із рис. 1б видно, що після взаємодії Ti_2Ni з воднем за кімнатної температури утворився його гідрид. Кристалічна решітка цього гідриду має гранецентровану кубічну структуру (ГЦК-структуру) та ідентична решітці вихідного інтерметаліду, але зі збільшенням на 6% параметром a ($a = 11,98 \text{ \AA}$). За допомогою даних робіт [1, 3, 11] установлене

Таблиця 1. Вільні енергії Гіббса (ΔG) для реакцій гідрування інтерметаліду Ti_2Ni

№ п/п	Реакції	$-\Delta G$, кДж/моль за T , К			
		298	473	773	973
1	$Ti_2Ni + H = Ti_2NiH$ (пряме гідрування)	187,0	173,3	149,8	134,1
2	$3/10Ti_2Ni + H = 1/2TiH_2 + 1/10TiNi_3$ (деструктивне гідрування)	233,3	212,1	175,7	151,5

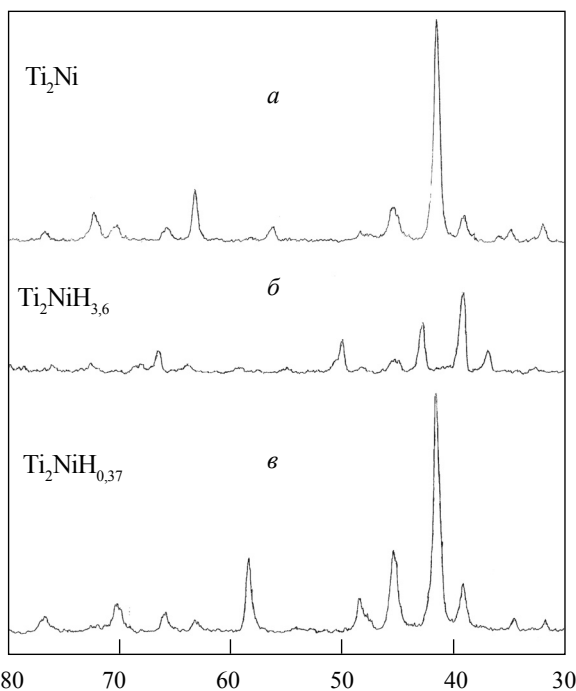


Рис. 1. Дифрактограми вихідного Ti₂Ni (а) та продуктів його взаємодії з воднем за температур 298 (б) та 373 К (в) під тиском водню 1,0 МПа

но, що приблизний склад гідриду відповідає формулі Ti₂NiH_{3.6}. Оскільки за кімнатної температури значення вільної енергії Гіббса для реакції деструктивного гідрування Ti₂Ni менше, аніж для прямого гідрування (табл. 1), то одержаний гідрид Ti₂NiH_{3.6} є метастабільним. Очевидно, швидкість деструктивного гідрування Ti₂Ni за кімнатної температури лімітує реалізацію процесу деструктивного гідрування в умовах конкуренції з реакцією прямого гідрування, швидкість якої вища.

Дифрактограма зразка після гідрування за температури 373 К (рис. 1в) демонструє незначне розширення вихідної кристалічної решітки Ti₂Ni на 0,6% ($a = 11,37 \text{ \AA}$), що відповідає складу прямого гідриду Ti₂NiH_{0.37}.

На рис. 2 наведено дифрактограми продуктів взаємодії Ti₂Ni із воднем за температури 573 К під тиском водню 1,0 МПа. Як видно з рисунка, після 24 год наводнювання фазовий склад відповідає вихідному інтерметалідові, а після 72 год взаємодії Ti₂Ni із воднем зареєстровано аморфні

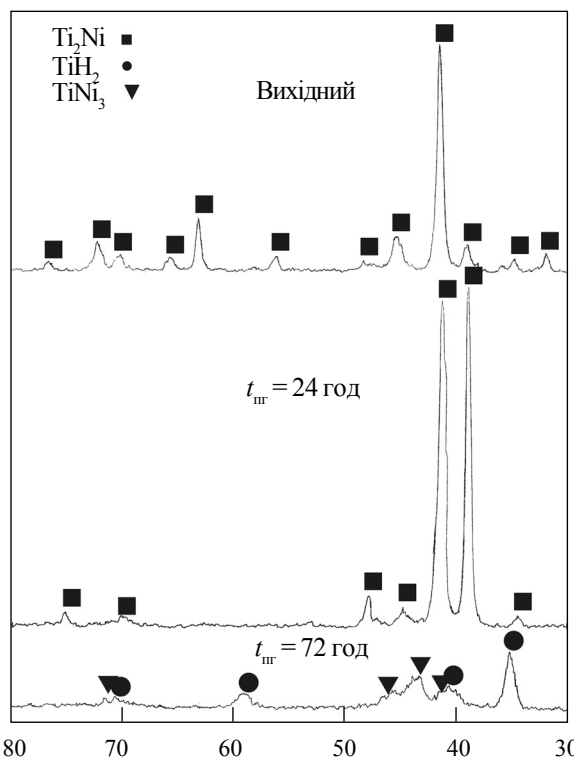


Рис. 2. Фазові перетворення у процесі взаємодії Ti₂Ni із воднем за температури 573 К під тиском водню 1,0 МПа

продукти деструктивного гідрування, а саме гідрид титану та інтерметалід TiNi₃. Отже, за 573 К реалізовано деструктивне гідрування Ti₂Ni.

Ми також досліджували гідрування Ti₂Ni за температури 973 К. Фазовий склад зразка, гідрованого протягом 72 год (рис. 3), відповідає суміші фаз γ -гідриду титану (ГЦК) та інтерметалідів TiNi₃ і TiNi (аустеніту), які є продуктами деструктивного гідрування Ti₂Ni. Зменшений на 3,7% ($a = 4,285 \text{ \AA}$) параметр решітки ГЦК-гідриду титану свідчить про незавершеність процесу гідрування титану. Одночасна присутність у продуктах деструктивного гідрування Ti₂Ni інтерметалідів TiNi та TiNi₃ говорить про послідовність перетворення інтерметалідних фаз залежно від кількості прогідрованого титану та про незавершеність реакції.

На рис. 4 зображено дифрактограми продуктів взаємодії Ti₂Ni з воднем за температури 773 К

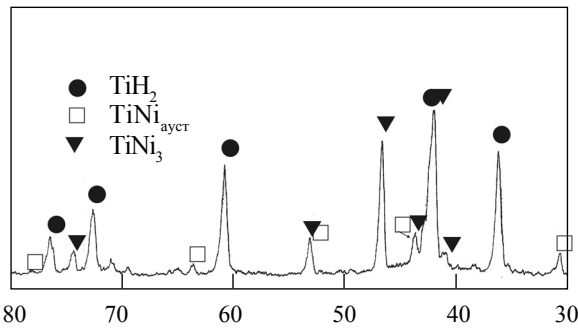


Рис 3. Продукти деструктивного гідрування Ti_2Ni за температури 973 К під тиском водню 1,0 МПа протягом 72 год

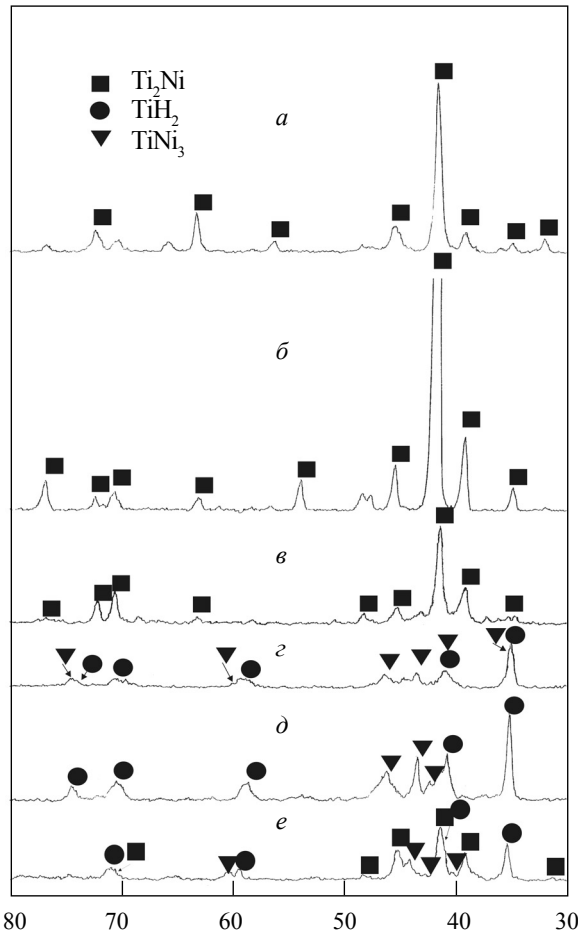


Рис 4. Фазові перетворення у процесах деструктивного гідрування та рекомбінації Ti_2Ni : *a* – вихідний інтерметалід; *б, в, г, д* – деструктивне гідрування за температури 773 К під тиском водню 1,0 МПа відповідно протягом 1; 2,5; 4 і 24 год; *е* – рекомбінація у водні

під тиском водню 1,0 МПа. Після 2,5 год взаємодії зареєстровано зменшення інтенсивності піків Брегга, що пов'язано з розупорядкуванням структури частини вихідного інтерметаліду. Після 4 год гідрування зареєстровано аморфний інтерметалід $TiNi_3$ та γ -гідрид титану ГЦК-структури з параметром $a = 4,43 \text{ \AA}$. Після 24 год витримання зразка у водні одержано кінцеві закристалізовані продукти деструктивного гідрування – $TiNi_3$ та гідрид титану (рис. 4д).

Таким чином, деструктивне гідрування Ti_2Ni відбувається шляхом розупорядкування вихідної структури інтерметаліду та послідовного утворення аморфних і кристалічних фаз гідриду титану та збагачених на нікель інтерметалідів $TiNi$, $TiNi_3$ згідно з діаграмою стану $Ti-Ni$. Сповільнення процесу деструктивного гідрування за температури 973 К порівняно з 773 К спричинене окисненням поверхні зразка домішками у водні.

Проведено рекомбінацію вихідного інтерметаліду Ti_2Ni за температури 1073 К у водневому середовищі протягом 4 год із продуктів його деструктивного гідрування TiH_2 і $TiNi_3$, одержаних за температури 773 К під тиском водню 1,0 МПа упродовж 24 год. Із дифрактограми продуктів рекомбінації (рис. 4е) видно, що утворився інтерметалід Ti_2Ni та зареєстровано залишки гідриду титану й $TiNi_3$. Це підтверджує можливість рекомбінації Ti_2Ni у водні.

На основі одержаних результатів можна зробити такі висновки.

Термодинамічним аналізом встановлено, що реакції прямого та деструктивного гідрування інтерметаліду Ti_2Ni дозволено в діапазоні температур 298–973 К, причому реакція деструктивного гідрування є термодинамічно пріоритетною.

Взаємодія Ti_2Ni з воднем за температур 298 та 373 К відбувається за реакцією прямого гідрування з утворенням гідридів Ti_2NiH_x . Це пояснюється тим, що швидкість прямого гідрування вища за швидкість деструктивного гідрування у цьому температурному діапазоні, що забезпечує пріоритетність реакції прямого гідрування.

Установлено структурно-фазовий механізм деструктивного гідрування Ti_2Ni . Він полягає в розупорядкуванні структури вихідного інтерметаліду, вибіркового гідруванні титану зі складу

вихідного матеріалу та послідовному утворенні аморфних і кристалічних фаз збагачених на нікель інтерметалідів за схемою $Ti_2Ni \rightarrow TiNi \rightarrow TiNi_3$ згідно з діаграмою стану $Ti-Ni$.

Исследовано взаємодієвміє інтерметалліда Ti_2Ni с водородом в діапазоні температур 298–973 К под тисненням водороду 1,0 МПа. Об'єктами були шліфовані пластини Ti_2Ni .

Проведен термодинамічний аналіз реакцій прямого і деструктивного гідрювання Ti_2Ni при температурах 298–973 К и установлен термодинамічний пріоритет реакції деструктивного гідрювання. Експериментально показано, что при температурах 298 и 373 К происходит прямое гідрювание, причём максимальное наводороживание приводит к образованию гідрида $Ti_2NiH_{3,6}$. Это объясняется высокой скоростью реакции прямого гідрювания при низких температурах в сравнении со скоростью деструктивного гідрювания.

Установлена последовательность фазовых превращений в процессе деструктивного гідрювания Ti_2Ni при температурах 573–973 К. Структурно-фазовый механизм деструктивного гідрювания Ti_2Ni состоит в разупорядочении исходной структуры интерметалліда, селективном гідрювании титана из состава исходного интерметалліда и образовании новых интерметаллических фаз, обогащенных никелем, по схеме $Ti_2Ni \rightarrow TiNi \rightarrow TiNi_3$ в соответствии с диаграммой состояния $Ti-Ni$.

Ключевые слова: интерметаллід Ti_2Ni , деструктивное гідрювание

Ti_2Ni interaction with hydrogen in temperature range of 298–973 K under hydrogen pressure of 1,0 MPa was investigated. Objects were polished plates of Ti_2Ni .

The thermodynamic analysis of Ti_2Ni direct and destructive hydrogenation reactions in temperature range of 298–973 K were carried out. The thermodynamic priority of destructive hydrogenation reaction was determinate. It is experimentally shown that direct hydrogenation reaction occurs at temperatures of 298 and 373 K, and maximum hydrogenating results in formation of $Ti_2NiH_{3,6}$ hydride. Later is explained by higher reaction rate of direct hydrogenation in comparison with destructive hydrogenation rate at low temperatures.

The consequence of phase transformations in Ti_2Ni destructive hydrogenation process was ascertained at temperatures 573–973 K. The structural-phase mechanism of Ti_2Ni destructive hydrogenation consists in the structure disordering of initial

intermetallide, selective hydrogenation of titanium in the initial intermetallic constitution and forming of new nickel-enriched intermetallic phases, following the scheme $Ti_2Ni \rightarrow TiNi \rightarrow TiNi_3$.

Key words: Ti_2Ni intermetallide, destructive hydrogenation

1. *Wasserstoff* in intermetallischen Phasen am Beispiel des Systems Titan-Nickel-Wasserstoff / H. Buchner, M. Gutgarh, K.-D. Beccu, H. Sclufferer // *Z. Metallkunde*. – 1972. – **63**, N 18. – S. 497–500.
2. Mintz M.H., Hadari Z., Dariel M.P. Hydrogenation characteristics of Ti_2NiO_x compounds ($0 \leq x \leq 0,5$) // *J. Less-Common Metals*. – 1979. – **63**, N 2. – P. 181–191.
3. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Зонтов В.С. Взаимодієвміє Ti_2Ni с водородом // *Журнал неорганической химии*. – 1981. – **26**, № 10. – С. 2603–2605.
4. Падурец Л.Н., Соколова Е.И., Кост М.Е. Взаимодієвміє водороду с некоторыми сплавами и интерметаллическими соединениями титана // *Журнал неорганической химии*. – 1982. – **27**, № 6. – С. 1354–1357.
5. Maeland A.J. Investigation of some hydride systems // *J. Less-Common Metals*. – 1983. – **89**. – P. 173–182.
6. Взаимодієвміє спеченного интерметалліда Ti_2Ni с водородом / Антонова М.М., Ендржеєвская С.Н., Шаблина А.Г. и др. // *Порошковая металлургия*. – 1984. – № 10. – С. 62–65.
7. Фазовые превращения и изменение структуры интерметалліда $TiNi$ в процессах деструктивного гідрювания и рекомбинации / Братанич Т.И., Гетьман О.И., Добровольський В.Д. и др. // *Порошковая металлургия*. – 2006. – № 11–12. – С. 87–93.
8. Братанич Т.И., Скороход В.В. Исследование процесса деструктивного гідрювания порошковых интерметаллідных систем. Ч. 2. Скорость первого деструктивного гідрювания интерметалліда $TiNi$ // *Порошковая металлургия*. – 2005. – № 1–2. – С. 73–79.
9. Термические константы веществ. Вып. VII, ч. 1 / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1972. – 370 с.
10. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы – накопители водороду: Справочник. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
11. Numerical property physical data for metal hydrides utilized for hydrogenstorage / Swarterdruba Z.V., Carter Y.C., Kabau D.V. et al. // *Proceedings of the 2-nd World Hydrogen Energy Conference, Zurich, Switzerland, 21–24 august, 1978, vol. 4*. – P. 1973–2012.