

# КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ТРЕХМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

---

УДК 620.178.252:669.265.295

**Т.І. Братаніч, В.В. Скороход, О.В. Кучерявий, А.В. Котко**

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 І СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

---

**Ключові слова:** інтерметаліди  $Ti_2Ni$  та  $TiNi$ , швидкість деструктивного гідрування, наноструктурний композит

Досліджено швидкості деструктивного гідрування інтерметалідів  $Ti_2Ni$  та  $TiNi$  й синтезовано наноструктурні композити на їхній основі. Показано, що деструктивне гідрування  $Ti_2Ni$  за постійного тиску водню є реакцією першого порядку. Швидкість деструктивного гідрування прямо пропорційна площі поверхні матеріалу й концентрації нікелю в інтерметаліді. З інтерметалідів  $Ti_2Ni$  та  $TiNi$  синтезовано наноструктурні матеріали  $TiH_2-TiNi-TiNi_3$  й  $TiH_2-TiNi_3$ . Композит  $TiH_2-TiNi-TiNi_3$  має матричну структуру. Матриця складається з інтерметалідних областей  $TiNi$  та  $TiNi_3$  з розмірами від 10 нм та більше. Включення утворено гідридом титану (0,5–3,0 мкм). Композит  $TiH_2-TiNi_3$  має об'ємно-модульовану структуру. Гідрид титану набуває стрижнеподібного вигляду, товщина стрижня в межах 12–40 нм. Інтерметалідна фаза  $TiNi_3$  – пластинчаста, має ширину 18–48 нм.

### Частина II. ДОСЛІДЖЕННЯ ШВИДКОСТІ ДЕСТРУКТИВНОГО ГІДРУВАННЯ $Ti_2Ni$ ТА $TiNi$ І СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

У наших попередніх роботах [1, 2] було встановлено структурно-фазовий механізм деструктивного гідрування (ДГ)  $Ti_2Ni$  та  $TiNi$ , згідно з яким у процесі взаємодії з воднем розупорядковуються структури вихідних інтерметалідів, вибірково гідрується титан до  $TiH_2$  та формуються інтерметаліди, збагачені нікелем, відповідно до діаг-

© Т.І. БРАТАНІЧ,  
В.В. СКОРОХОД,  
О.В. КУЧЕРЯВИЙ,  
А.В. КОТКО, 2010

рами стану Ti–Ni. Швидкість ДГ TiNi досліджувалася в роботі [3]. У літературі відсутні будь-які відомості щодо швидкості ДГ Ti<sub>2</sub>Ni та структури продуктів деструктивного гідрування Ti<sub>2</sub>Ni і TiNi.

Метою роботи були порівняльні дослідження швидкості ДГ інтерметалідів Ti<sub>2</sub>Ni та TiNi і синтез наноструктурних композитів на їхній основі.

Вихідні сплави Ti<sub>2</sub>Ni і TiNi одержували плавленням у дуговій печі МФІ-9-3 в атмосфері високочистого аргону. Матеріалами для шихти були йодидний титан та електролітичний нікель у масових співвідношеннях відповідно 62Ti/38Ni та 44Ti/56Ni. Для зняття напружень і гомогенізації складу зливки було відпалено у вакуумі за 1073 К протягом 4 год. Рентгенофазовий аналіз (РФА) відпалених сплавів підтвердив присутність фаз лише Ti<sub>2</sub>Ni та TiNi.

Об'єктами кінетичних досліджень були зразки Ti<sub>2</sub>Ni у вигляді пластин діаметром 13 мм і завтовшки 1,5 мм; пресовані таблетки з порошків із розміром частинок менш від 200 мкм та пресовані таблетки зі зливків діаметром 10 мм. Порошки одержували механічним подрібненням зливків. Пресовані таблетки виготовляли шляхом двобічного холодного пресування порошків та зливків під тиском 550 МПа. Усі зразки попередньо активували у форвакуумі за температури 773 К упродовж 20 хв. На термостатований за температури 773 К зразок подавали водень (1,5 МПа) та реєстрували зміну його тиску в робочому об'ємі, підтримуючи його рівень у межах ±10%. Воднеємність гідриду титану розраховували за падінням тиску водню в робочій камері.

Досліджено залежності швидкості деструктивного гідрування Ti<sub>2</sub>Ni за температури 773 К від площі поверхні зразка та вмісту титану в інтерметаліді. Критерієм швидкості ДГ ми вважаємо швидкість вибіркового гідрування титану (*W*) зі складу інтерметалідів, яка визначається зміною в часі ( $\tau$ ) питомої воднеємності гідриду титану ( $[H]$ ), що утворюється у процесі деструктивного гідрування інтерметаліду.

Деструктивне гідрування, як і будь-яка твердофазна реакція, є багатостадійним процесом. Його швидкість визначається швидкістю об-

межної стадії, яка змінюється під час процесу. Тому задля можливості коректного порівняння й оцінки експериментальних результатів ми будемо наводити їх у вигляді залежності воднеємності гідриду титану від часу гідрування, тобто  $[H] = F_1(\tau)$ , та залежності швидкості гідрування титану від питомої воднеємності гідриду титану, тобто  $W = F_2([H])$ . Перша кінетична залежність є інтегральною характеристикою процесу, а друга – диференціальною й свідчить про вплив окремих обмежних факторів та виявляє механізм впливу зовнішніх чинників на перебіг процесу деструктивного гідрування.

На рис. 1 наведено графіки зміни воднеємності титану в часі під час деструктивного гідрування пластини та пресованих таблеток зі зливку й порошку Ti<sub>2</sub>Ni. При цьому слід мати на увазі, що площа поверхні зразка збільшується в напрямі пластини – пресована таблетка зі зливка – пресована таблетка з порошку. Як видно з рисунка, криві гідрування всіх зразків виходять на плато вже після чотирьохгодинного процесу ДГ, тобто протягом цього часу воднеємність зразків наближається до максимальної. Для порівняльного аналізу одержаних результатів поділимо вісь часу на дві зони в точці  $\tau = 93$  хв. У першій зоні характеристики кривих подібні, внаслідок чого їх можна порівняти за швидкістю. Зі збільшенням площі поверхні інтерметалі-

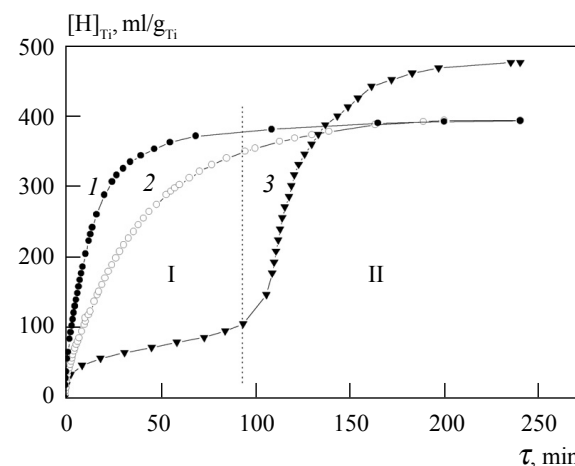
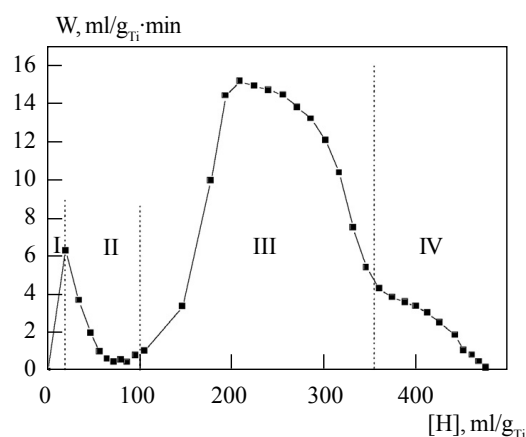
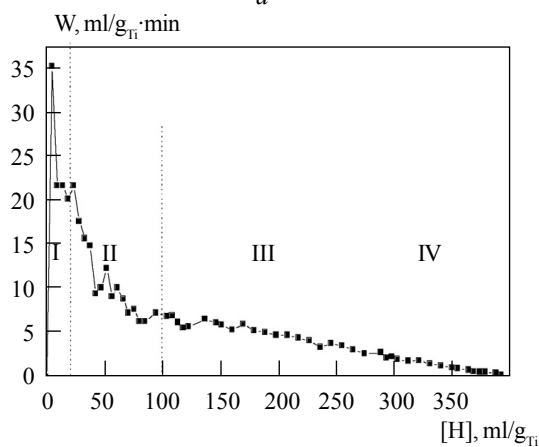


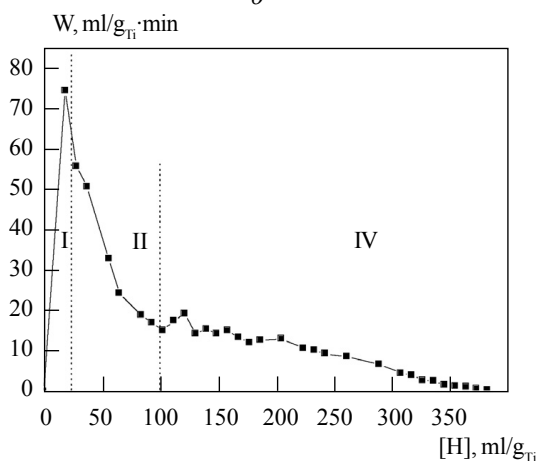
Рис. 1. Зміна воднеємності титану в процесі деструктивного гідрування Ti<sub>2</sub>Ni в часі: пресована таблетка з порошку (1); пресована таблетка зі зливка (2); пластини (3)



a



б



в

**Рис. 2.** Залежність швидкості деструктивного гідрування  $Ti_2Ni$  від воднеємності титану: пластина (а); пресована таблетка зі зливка (б); пресована таблетка з порошку (в)

ду швидкість реакції деструктивного гідрування зростає.

У другій зоні гідрування пластина руйнується, поверхня зразка збільшується, внаслідок чого підвищується швидкість процесу. Криві гідрування пресованих таблеток у цій зоні виходять на плато й досягають максимуму воднеємності. Досягнута впродовж 4 год. деструктивного гідрування воднеємність пластини більша, ніж воднеємність пресованих таблеток. Вочевидь, це пов'язано з більшою питомою часткою окисненого матеріалу в пресованих таблетках порівняно з пластиною.

На рис. 2 наведено залежності швидкості деструктивного гідрування  $Ti_2Ni$  від воднеємності для пластини, пресованих таблеток зі зливка та з порошку. Як видно з рисунка, усі криві є немонотонними. Точки перегину на них свідчать про зміну обмежних факторів, якими можуть бути швидкість дисоціації водню на поверхні зразка, швидкість дифузії водню в об'ємі матеріалу, швидкість хімічної реакції. Руйнування матеріалу в процесі ДГ призводить до підвищення швидкості процесу через збільшення реакційної поверхні. У зв'язку з цим усю область гідрування можна умовно поділити на кілька зон із різним характером кривих. Скажімо, крива гідрування пластини ділиться на чотири зони, а пресованих таблеток – на три. До величини воднеємності  $100 \text{ ml/g}_{Ti}$  хід кривих подібний, до того ж у цю область входять перша й друга зони. Для всіх зразків визначальним фактором кінетики деструктивного гідрування їх у першій зоні є швидкість поверхневих процесів. Швидкість дисоціації водню на поверхні інтерметаліду однакова для всіх зразків, оскільки умови проведення реакції, а саме тиск і температура, незмінні, проте досліджувані зразки мають різну питому поверхню. Із графіків видно, що чим більша питома поверхня, тим вища швидкість процесу гідрування. Обмежним фактором другої зони є швидкість дифузії водню в матеріалі. У цій зоні всі криві спадають, оскільки зі збільшенням концентрації водню в матеріалі зменшується її градієнт, а отже й швидкість дифузії водню в матеріалі.

Після досягнення величини воднеємності 100 мл/г<sub>Ti</sub> характерні криві швидкості гідрування пластини та пресованих таблеток відрізняються. У проміжку значень воднеємності 100–207 мл/г<sub>Ti</sub> (зона III) швидкість гідрування пластини Ti<sub>2</sub>Ni зростає (рис. 2а). Це пояснюється утворенням нових активних поверхонь унаслідок руйнування пластини. На ділянці кривої 207–356 мл/г<sub>Ti</sub> швидкість гідрування пластини зменшується, хоч опукла форма кривої свідчить, що вплив руйнування матеріалу триває. При значеннях воднеємності понад 356 мл/г<sub>Ti</sub> швидкість гідрування пластини лінійно знижується (зона IV). У цій зоні питома поверхня зразка вже не змінюється, а тому швидкість процесу визначається тільки швидкістю хімічної реакції. Для пресованих таблеток (рис. 2б, в) зона IV починається з величини воднеємності 100 мл/г<sub>Ti</sub>.

Хімічну реакцію в четвертій зоні можна описати таким кінетичним рівнянням:

$$W = \frac{d[H]}{d\tau} = k \cdot ([H] - [H]_{\max}) \cdot P_{H_2}^{0,5}$$

де  $W$  – швидкість хімічної реакції, мл/г<sub>Ti</sub>·хв;  $[H]$  – воднеємність, мл/г<sub>Ti</sub>;  $[H]_{\max}$  – максимальна воднеємність, мл/г<sub>Ti</sub>;  $k$  – константа швидкості реакції. Оскільки тиск водню сталий, то добуток константи на тиск можна позначити через  $k_p$ . Після інтегрування отримуємо таку залежність воднеємності інтерметаліду від часу:

$$[H] = [H]_{\max} - \frac{1}{k_p} \cdot e^{k_p(t_{\max} - t)},$$

де  $t_{\max} = \frac{\ln(k_p[H]_{\max})}{k_p}$ ;  $k_p = k \cdot P_{H_2}^{0,5}$ .

Дослідження впливу вмісту титану у вихідному інтерметаліді на швидкість процесу деструктивного гідрування здійснювали на пресованих таблетках із порошків Ti<sub>2</sub>Ni та TiNi. Установлено, що за 5 год зразки досягають майже однакової воднеємності близько 400 мл/г<sub>Ti</sub> (рис. 3а). При значеннях воднеємності, менших за 300 мл/г<sub>Ti</sub>, швидкість гідрування TiNi більша від такої для Ti<sub>2</sub>Ni. Це пов'язано з більшою концентрацією нікелю в TiNi, який є активним каталізатором

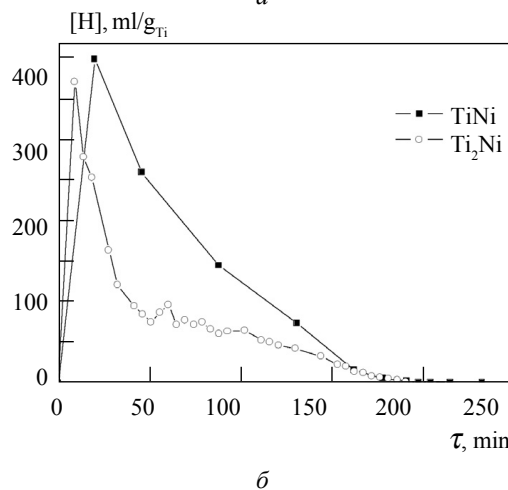
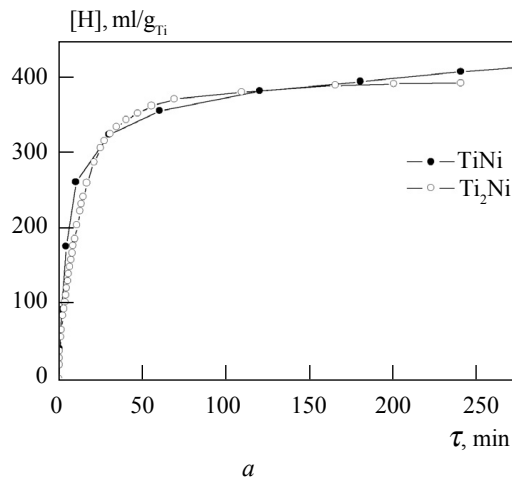
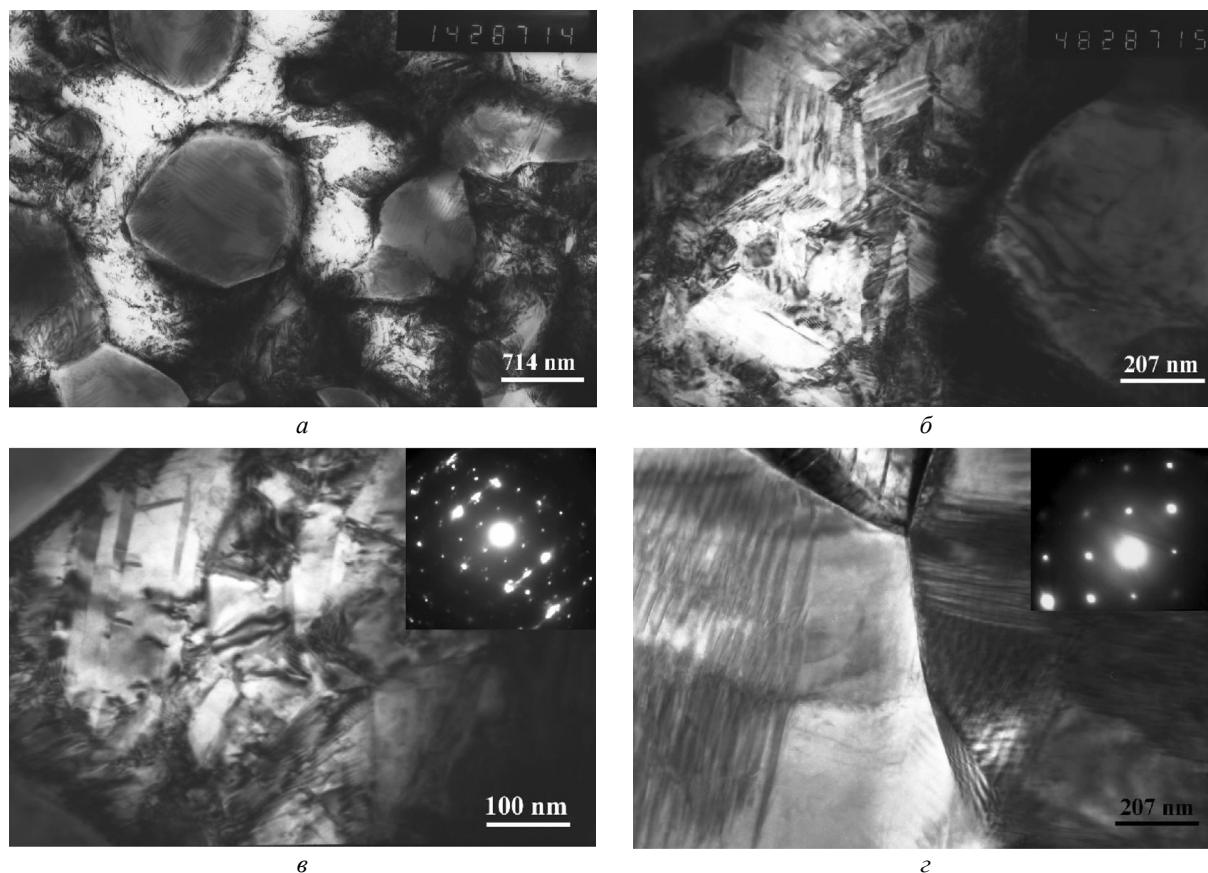


Рис. 3. Швидкість деструктивного гідрування порошків пресованих таблеток Ti<sub>2</sub>Ni та TiNi:  $[H] = F_1(\tau)$  (а);  $W = F_2([H])$  (б)

дисоціації водню, що прискорює поверхневі процеси та збільшує швидкість гідрування матеріалу загалом. При величині воднеємності понад 300 мл/г<sub>Ti</sub> переважає швидкість гідрування Ti<sub>2</sub>Ni, в якому вміст титану більший, ніж у TiNi. Зростання концентрації титану, який вивільнюється зі складу інтерметаліду, в композиційному матеріалі забезпечує підвищення швидкості хімічної реакції.

Таким чином, швидкість деструктивного гідрування Ti<sub>2</sub>Ni пропорційна питомій площі поверхні матеріалу, а підвищення концентрації нікелю в інтерметаліді призводить до збільшення швидкості деструктивного гідрування.



**Рис. 4.** Мікроструктура композиту  $\text{TiH}_2\text{-TiNi-TiNi}_3$ , одержаного шляхом деструктивного гідрування  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ : мікроскопічне зображення композиту  $\text{TiH}_2\text{-TiNi-TiNi}_3$   $\times 14000$  (а) та  $\times 48000$  (б); електроннограма та мікроструктура матриці (в); електроннограма та мікроструктура включення з гідриду титану (г)

Мікроскопічні дослідження композитів, одержаних деструктивним гідруванням інтерметалідів  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  та  $\text{TiNi}$ , здійснювали методом дифракційної електронної мікроскопії на мікроскопі JEM100CX1 із робочим збільшенням до  $10^5$ .

Було досліджено мікроструктуру композиту  $\text{TiH}_2\text{-TiNi-TiNi}_3$ , що утворився після деструктивного гідрування  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  за температури 973 К протягом 72 год під тиском водню 1,0 МПа [1] (рис. 4). Установлено, що композит має матричну структуру (рис. 4а, б). Матриця складається із суміші інтерметалідів  $\text{TiNi}$  і  $\text{TiNi}_3$ , які утворюють області з розмірами порядку 10 нм та більше (рис. 4в). Включення утворені гідридом титану та мають розмір 0,5–3 мкм (рис. 4г).

Досліджували також мікроструктуру композиту  $\text{TiH}_2\text{-TiNi}_3$  [2], синтезованого з пластини ( $15 \times 8 \times 3$  мм) плавленого інтерметаліду  $\text{TiNi}$  в режимі деструктивного гідрування за температури 773 К під тиском водню 1,5 МПа протягом 168 год. Електронну дифракцію та мікроскопічне зображення композиту  $\text{TiH}_2\text{-TiNi}_3$  показано на рис. 5а. Зареєстровано об'ємно-модульовану структуру з чергуванням збіднених на титан ( $\text{TiNi}_3$ ) та збагачених титаном ( $\text{TiH}_2$ ) фаз, на які розпадається вихідний інтерметалід  $\text{TiNi}$  у процесі деструктивного гідрування. Період модуляції – 55 нм. Одна з фаз (вочевидь,  $\text{TiH}_2$ ) має кубічну структуру та стрижнеподібний вигляд. Товщина стрижня варіює від 12 до 40 нм.

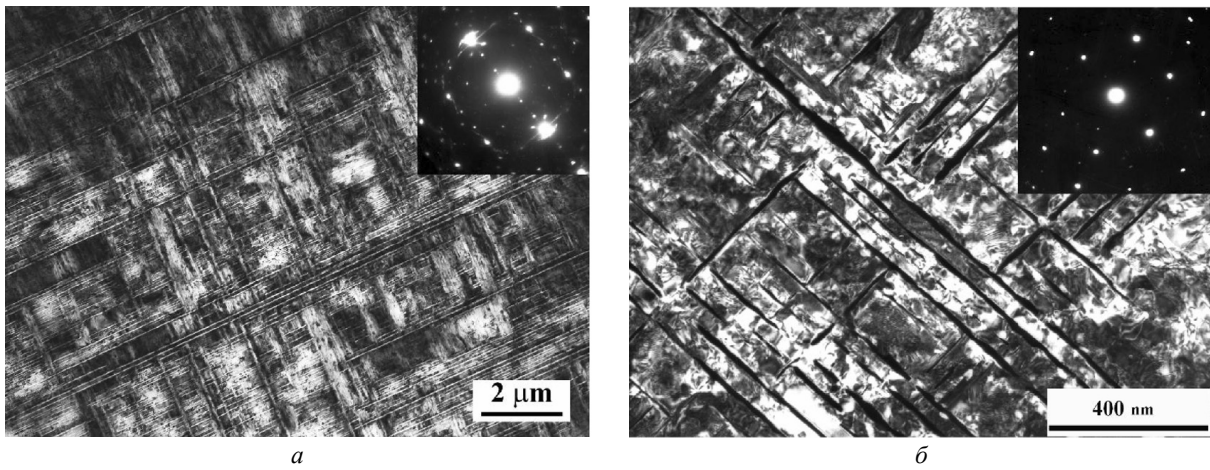


Рис. 5. Мікроструктура композиту, одержаного деструктивним гідруванням TiNi: композит TiH<sub>2</sub>-TiNi<sub>3</sub> (а); пластинчаста фаза TiNi<sub>3</sub> (б)

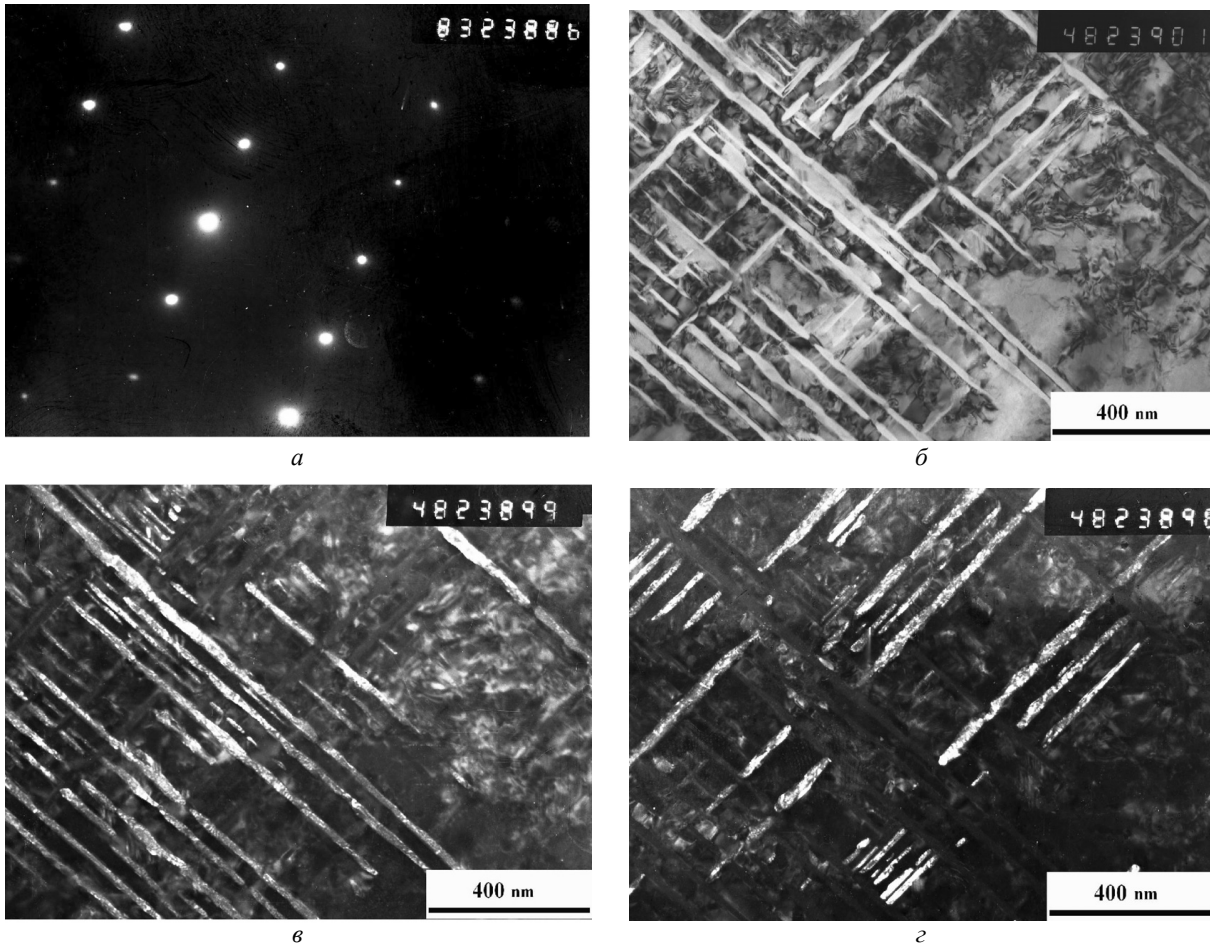


Рис. 6. Електронограма (а) та мікроскопічні зображення (б, в, г) стрижнеподібної фази TiH<sub>2</sub>

Стрижні розташовано у двійниковій орієнтації (рис. 6), простір між ними заповнено іншою фазою у вигляді пластин, яка має гексагональну структуру (рис. 5б). Це, ймовірно,  $\text{TiNi}_3$ . Ширина пластинчастої фази перебуває в межах від 18 до 48 нм.

На основі одержаних результатів можна зробити такі висновки.

Швидкість деструктивного гідрування інтерметаліду  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  лімітується швидкостями поверхневих процесів, дифузії водню в об'ємі матеріалу та хімічної реакції. За сталого тиску водню хімічна реакція деструктивного гідрування має перший порядок та описується лінійною функцією від воднеємності. За однакових баротермічних умов швидкість деструктивного гідрування  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  пропорційна питомій площі поверхні матеріалу. Збільшення вмісту нікелю в інтерметаліді до складу  $\text{TiNi}$  прискорює гідрування титану.

Деструктивним гідруванням  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  та  $\text{TiNi}$  одержано композити з нанорозмірними складовими. Композит, одержаний на основі  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , має фазовий склад  $\text{TiH}_2\text{-TiNi-TiNi}_3$  й матричну структуру. Матриця складається із суміші інтерметалідів  $\text{TiNi}$  та  $\text{TiNi}_3$  з розмірами окремих фаз порядку 10 нм та більше, а включення – з гідриду титану. Розміри включень перебувають у межах 0,5–3,0 мкм. Композит, одержаний на основі  $\text{TiNi}$ , має фазовий склад  $\text{TiH}_2\text{-TiNi}_3$ . Його структура є об'ємно-модульованою з чергуванням фаз, збіднених на титан ( $\text{TiNi}_3$ ) та збагачених цим елементом ( $\text{TiH}_2$ ). Гідрид титану має кубічну структуру й стрижнеподібний вигляд. Товщина стрижня варіює від 12 до 40 нм, стрижні мають двійникову орієнтацію. Фаза  $\text{TiNi}_3$  пластинчаста, з шириною в межах від 18 до 48 нм.

Исследованы скорости деструктивного гидрирования интерметаллидов  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  и  $\text{TiNi}$  и синтезированы композиты на их основе. Показано, что деструктивное гидрирование  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  при постоянном давлении водорода является реакцией первого порядка. Скорость деструктивного гидрирования прямо пропорциональна площади поверхности материала и кон-

центрации никеля в интерметаллиде. Из интерметаллидов  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  и  $\text{TiNi}$  синтезированы наноструктурные материалы  $\text{TiH}_2\text{-TiNi-TiNi}_3$  и  $\text{TiH}_2\text{-TiNi}_3$ . Композит  $\text{TiH}_2\text{-TiNi-TiNi}_3$  обладает матричной структурой. Матрица состоит из интерметаллических областей  $\text{TiNi}$  и  $\text{TiNi}_3$  с размерами от 10 нм и более. Включения образованы гидридом титана (0,5–3,0 мкм). Композит  $\text{TiH}_2\text{-TiNi}_3$  имеет объемно-модулированную структуру. У гидрида титана стержнеобразный вид, толщина стержня в пределах 12–40 нм. Интерметаллическая фаза  $\text{TiNi}_3$  – пластинчатая, ее ширина 18–48 нм.

**Ключевые слова:** интерметаллиды  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  и  $\text{TiNi}$ , скорость деструктивного гидрирования, наноструктурный композит

$\text{Ti}_2\text{Ni}$  and  $\text{TiNi}$  destructive hydrogenation rate were investigated and nanostructure composites on their basis were sintered. It is shown that  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  destructive hydrogenation is a first-order reaction at constant hydrogen pressure. Destructive hydrogenation rate is direct proportional to the material surface area and the nickel concentration in the intermetallide.  $\text{TiH}_2\text{-TiNi-TiNi}_3$  and  $\text{TiH}_2\text{-TiNi}_3$  nanostructure materials were sintered from  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  and  $\text{TiNi}$ . The  $\text{TiH}_2\text{-TiNi-TiNi}_3$  composite has a matrix structure. The matrix consists of the  $\text{TiNi}$  and  $\text{TiNi}_3$  intermetallic regions with sizes of 10 nm and larger. Inclusions are formed from titanium hydride (0,5–3,0  $\mu\text{m}$ ). The  $\text{TiH}_2\text{-TiNi}_3$  composite has a volume-modulated structure. The titanium hydride has a rod-like structure with the thickness of a rod in the range of 12–40 nm. The  $\text{TiNi}_3$  intermetallic phase is lamellate with width of 18–48 nm.

**Key words:**  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  and  $\text{TiNi}$  intermetallides, destructive hydrogenation rate, nanostructure composite

1. Особливості взаємодії інтерметалідів  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  і  $\text{TiNi}$  з воднем та синтез наноструктурних композитів на їхній основі. Ч. I. Фазові перетворення  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  у процесах гідрування // Братаніч Т.І., Скороход В.В., Кучерявий О.В. та ін. // Наноструктурное материаловедение. – 2010. – № 1. – С. 25–29.
2. Фазовые превращения и изменение структуры интерметаллида  $\text{TiNi}$  в процессах деструктивного гидрирования и рекомбинации / Братаніч Т.І., Гетьман О.І., Добровольський В.Д. и др. // Порошковая металлургия. – 2006. – № 11–12. – С. 87–93.
3. Братаніч Т.І., Скороход В.В. Исследование процесса деструктивного гидрирования порошковых интерметаллидных систем. Ч. II. Скорость первого деструктивного гидрирования интерметаллида  $\text{TiNi}$  // Порошковая металлургия. – 2005. – № 1–2. – С. 73–79.