

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ТРЕХМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 661.762:541.412:669.24.29

**Т.І. БРАТАНІЧ, В.В. СКОРОХОД, Л.І. КОПИЛОВА,
А.В. КОТКО, М.О. КРАПІВКА**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03680

ДЕСТРУКТИВНЕ ГІДРУВАННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДУ γ -TiAl

Ключові слова: γ -TiAl, деструктивне гідрування, монолітний наноккомпозит

Показано, що за температур 298–1773 К інтерметалід γ -TiAl взаємодіє з воднем за реакцією деструктивного гідрування з утворенням гідриду титану, інтерметаліду $TiAl_3$ й алюмінію. Деструктивним гідруванням литої пластини TiAl за температури 973 К одержано монолітний композит фазового складу $TiAl_3$ -TiH₂ з нанорозмірними складовими. Він складається з двофазної матриці $TiAl_3$ -TiH₂ з розмірами окремих фаз близько 10 нм та включень гідриду титану з розмірами порядку 50–100 нм.

Титанові сплави широко використовують в авіаційній техніці, ракетобудуванні, суднобудуванні, хімічній і нафтохімічній промисловості, медичній інженерії тощо. Зокрема з титанових сплавів виготовляють диски й лопатки компресорів, кріпильні вироби. Титанові сплави незамінні для надзвукових літаків. Зростання швидкості літальних апаратів спричинює підвищення температури обшивки, внаслідок чого алюмінієві сплави перестали задовольняти вимоги, які висувають щодо авіаційної техніки надзвукових швидкостей.

Серед перспективних матеріалів слід зазначити сполуки титану з алюмінієм. Інтерметаліди системи TiAl передбачається використовувати за робочих температур до 973–1223 К. Проте введення алюмінію в титан зменшує здатність сплавів до деформування [1]. Так, якщо чистий титан допускає обтиснення до 90%, то сплави, які містять 3% алюмінію, можуть бути обтиснені тільки на 80%, 4–5% алюмінію – на 70%, сплави із вмістом від 7,5% до 16% (при підвищенні температури прокатування до 1473–1523 К) допускають обтиснення не більш ніж 25%. Однією з причин ускладненої пластичної деформації є великозеренна структура TiAl. Для подрібнення зерна застосовують легування, наприклад вольфрамом, хромом або сумішшю хрому з марганцем. Механізм впливу цих домішок на ме-

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

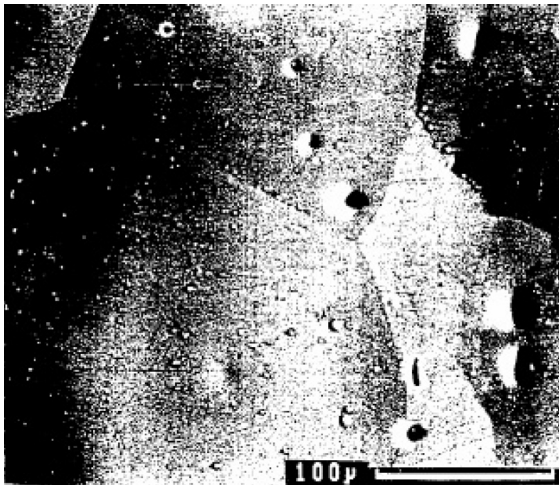


Рис. 1. Мікроструктура вихідного сплаву γ -(Ti-52Al) [6]

ханічні властивості TiAl недостатньо вивчено, але припускають, що елементи, які заміщують атоми титану та алюмінію, впливають на силу зв'язку між цими атомами [2].

Водневій технології обробки титанових інтерметалідів шляхом контрольованого розкладання вихідного інтерметаліду з подальшою низькотемпературною рекомбінацією його складу також спрямовано на подрібнення структури та поліпшення механічних властивостей інтерметалідів на основі титану загалом і TiAl зокрема.

Взаємодію інтерметаліду γ -TiAl із воднем досліджували в роботах [3–6]. Найкращих результатів щодо гідрування інтерметаліду досягнуто в роботі [3], де вивчали водневе диспропорціонування γ -TiAl у температурному інтервалі 673–873 К під тиском водню 150 МПа. Продуктами реакції були TiH_2 й $TiAl_3$. Рекомбінацію вихідного складу інтерметаліду TiAl не провадили.

У решті опублікованих праць не досягнуто помітного наводнення TiAl, яке достовірно відрізнялось би від похибки гідридного експерименту. Так, у роботі [4] показано, що порошок TiAl із розміром частинок 0,297 мм після активації у вакуумі за 673 К протягом 1 год не взаємодіє з високочистим (99,99999%) газоподібним воднем за кімнатної температури й тиску водню 5 МПа.

У роботі [5] на основі однофазного TiAl та двофазного сплаву TiAl-Ti₃Al після обробки за 923 К під тиском водню 13,8 МПа протягом 100 год одержали неідентифіковані фази, збагачені титаном, які зникали після вакуумного відпалу за 1273 К протягом 24 год.

У роботі [6] вивчали вплив водню на мікроструктуру та механічні властивості γ -(Ti-52Al). Вихідні зразки однофазного сплаву попередньо відпалювали на повітрі за 1553 К протягом 3 год та за 1173 К протягом 4 год. Розмір зерен становив 100–300 мкм (рис. 1). Сплав гідрували в температурному діапазоні 773–1373 К під тиском водню від 0,1 до 13,8 МПа. Під час гідрування під тиском водню 13,8 МПа матеріал поглинув 640 ppm, або 0,064 мас.% водню, або 7,2 мл водню/г_{TiAl}.

Таким чином, можна констатувати, що на сьогодні проблему наводнення TiAl у м'яких термобаричних умовах не вирішено. Постає питання щодо термодинамічної ймовірності реакції гідрування, яке не обговорювалося в жодній із робіт. Окрім того, з огляду на значний вміст алюмінію, причиною ускладненого гідрування TiAl може бути його висока спорідненість до кисню, який блокує центри дисоціації водню на поверхні інтерметаліду. Викликає занепокоєння й низька концентрація міжзеренних меж поділу, по яких водень переважно транспортується в об'єм сорбенту, що може зумовити значне вповільнення взаємодії TiAl із воднем і призвести до потреби реалізації додаткових механізмів підведення водню в зону реакції. Отже, вирішення проблеми гідрування TiAl у м'яких термобаричних умовах потребує врахування комплексу термодинамічних та кінетичних факторів.

Метою нашої роботи було дослідити термодинамічну ймовірність та умови здійснення реакції деструктивного гідрування (ДГ) γ -TiAl, реалізувати реакцію ДГ та одержати консолідовані наноккомпозити.

Деструктивне гідрування TiAl передбачає вибіркоче гідрування титану зі складу TiAl з одночасним утворенням збагаченого алюмінієм інтерметаліду TiAl₃ чи алюмінію згідно з діаграмою стану TiAl. Термодинамічну ймовірність

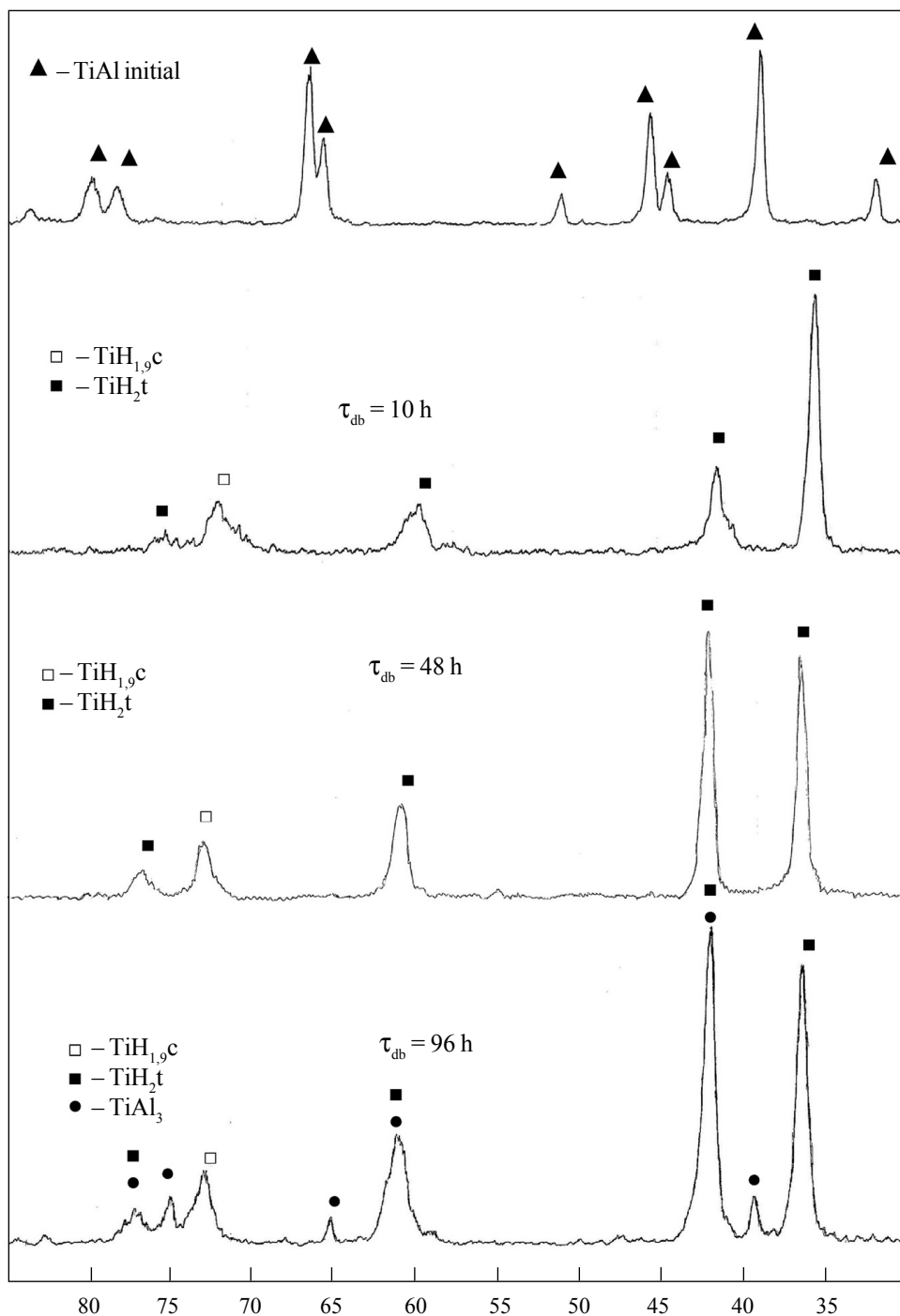


Рис. 2. Послідовність фазових перетворень у процесі деструктивного гідрування інтерметаліду TiAl за 973 К під тиском водню 6,0 МПа

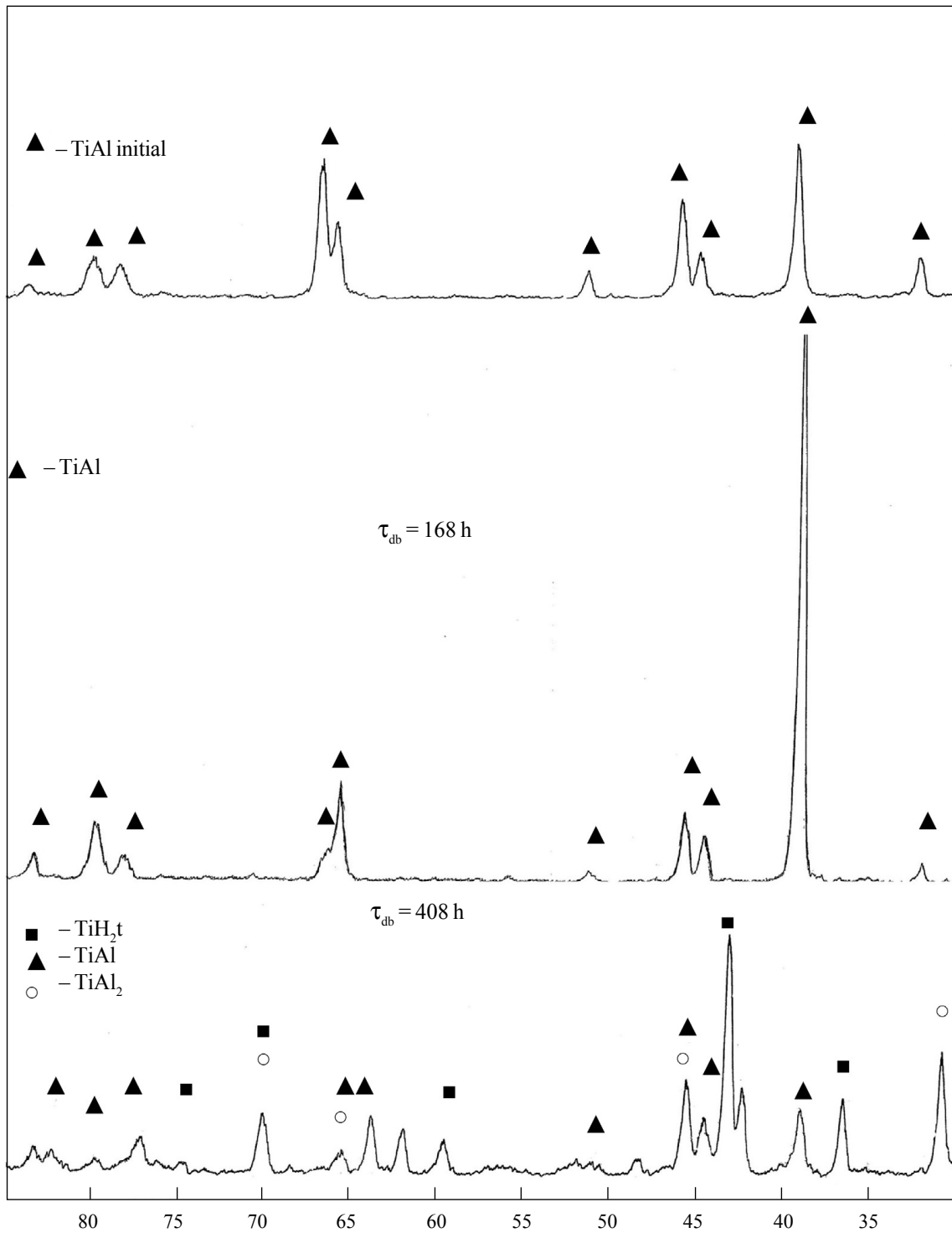


Рис. 3. Продукти деструктивного гідрування пресованих таблеток TiAl за 293 К під тиском водню 6,0 МПа

цих реакцій можна оцінити за значеннями вільних енергій Гіббса, встановлених для температурного інтервалу ймовірної реалізації ДГ. Використані термодинамічні характеристики взято з робіт [7–10]. Результати обчислень наведено в таблиці. Вільні енергії Гіббса реакцій деструктивного гідрування TiAl з утворенням гідриду титану й TiAl₃ або алюмінію мають від'ємне значення, тобто обидві реакції термодинамічно дозволено в інтервалі температур від кімнатної до температури плавлення TiAl (1773 К). Розрахунки також свідчать, що за температур, нижчих від 973 К, пріоритетною є реакція 1, а за вищих температур – реакція 2.

Вихідний сплав TiAl одержували плавленням у дуговій печі МФІ-9-3 в атмосфері аргону, який заздалегідь очищували шляхом взаємодії домішок азоту й кисню з розплавом високотемпературного титано-цирконієвого гетеру. Матеріалами для шихти були йодидний титан і алюміній у співвідношенні 60 мас.% Ti / 40 мас.% Al. Із метою усереднення складу злиток 8 разів переплавляли зі зміною геометрії. Кристалізація сплаву відбувалася зі швидкістю 3–5 мм/хв, що зумовило формування стовпцевої структури та накопичення значних внутрішніх напружень у злитку. Для зняття напружень і гомогенізації складу злитки було відпалено у вакуумі за 1423 К протягом 4 год. Рентгенівський аналіз відпаленого сплаву визначив присутність тільки фази TiAl. Хімічним аналізом встановлено вміст кисню у сплаві – 0,028 мас.%.

Об'єктами експериментального дослідження були пластини плавленого TiAl та пресовані таблетки з порошку TiAl. Пластини TiAl діаметром 14 мм і завтовшки 1 мм нарізали електроіскровим способом із відпалених циліндрових злитків. На плоско-паралельних поверхнях пластин виготовляли шліфи безпосередньо перед початком гідридних експериментів із метою усунення оксидних плівок та полегшення активації процесу взаємодії матеріалу з воднем. Пресовані таблетки TiAl виготовляли шляхом холодного двобічного пресування тиском 700 МПа з порошку (фракція 100 мкм), одержаного механічним подрібненням злитку TiAl. Усі

зразки перед гідруванням активували нагріванням до температури 973 К у форвакуумі (10⁻³ мм рт. ст.). Для гідрування використовували водень промислової чистоти. Тому зразки захищали від окиснення шаром РЗМ-вмісного інтерметаліду MmNi_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,8}, баротермічні умови гідрування якого не збігаються з умовами гідрування TiAl і титану.

Реакцію деструктивного гідрування TiAl досліджували шляхом послідовного наводнення зразків за постійних температур від 293 до 973 К під тиском водню 6,0 МПа. Для виготовлення зразків із дедалі більшим вмістом поглиненого водню в кожному наступному експерименті використовували нові вихідні зразки TiAl, які після гідрування піддавали рентгенофазовому аналізу на дифрактометрі ДРОН-2. Установлено, що фазовий склад пластин TiAl після експозиції їх у водні під тиском 1,0 МПа за температур від 293 до 973 К протягом 200 год не змінився, тобто такі баротермічні умови не забезпечують гідрування пластин TiAl, хоча згідно з термодинамічними оцінками реакція ДГ за цих умов є термодинамічно дозволеною. Очевидно, що причина гальмування взаємодії пластин TiAl із воднем має кінетичну природу. Для прискорення деструктивного гідрування пластин TiAl тиск водню підвищили до 6,0 МПа й застосували температуру 973 К. Дифрактограми зразків, витриманих за цих умов протягом 10, 48 та 96 год, наведено на рис. 2. Видно, що продуктами взаємодії TiAl із воднем протягом 10 та 48 год є тільки гідриди титану складу TiH_{1,9} з гранецентрованою кубічною структурою й складу TiH₂ з тетрагональною кристалічною структурою, які відрізняються кількістю поглиненого водню. Фази, що містять алюміній, не зареєстровано. Можна припустити, що алюміній входить до складу рентгеноаморфної структури нестехіометричного складу Ti_{1-x}Al.

Із рисунка також видно, що продуктами взаємодії TiAl із воднем протягом 96 год є гідриди титану з кубічною (TiH_{2,c}) й тетрагональною (TiH_{2,t}) структурами та інтерметалід TiAl₃. Інших алюмінійумісних фаз не зареєстровано. Як впливає з результатів термодинамічної оцін-

ки, наведених вище, за температури 973 К утворення металічного алюмінію малоймовірне, бо саме за цих умов відбувається зміна пріоритету реакції ДГ з утворенням TiAl_3 на реакцію з утворенням алюмінію. З іншого боку, відсутність на дифрактограмі фази TiAl_2 свідчить про завершеність реакції деструктивного гідрування в досліджуваних умовах.

Таким чином, реакцію взаємодії пластин $\gamma\text{-TiAl}$ із воднем реалізовано за механізмом де-

структивного гідрування за температури 973 К під тиском водню 6,0 МПа.

Збільшення площі реакційної поверхні TiAl шляхом механічного подрібнення злитку також є фактором прискорення взаємодії з воднем. Окрім того, в наших попередніх дослідженнях було показано [11], що пресування порошоків гідридотвірних інтерметалідів сприяє інтенсифікації процесу активації гідрування. Тому з метою зниження температури деструктивного

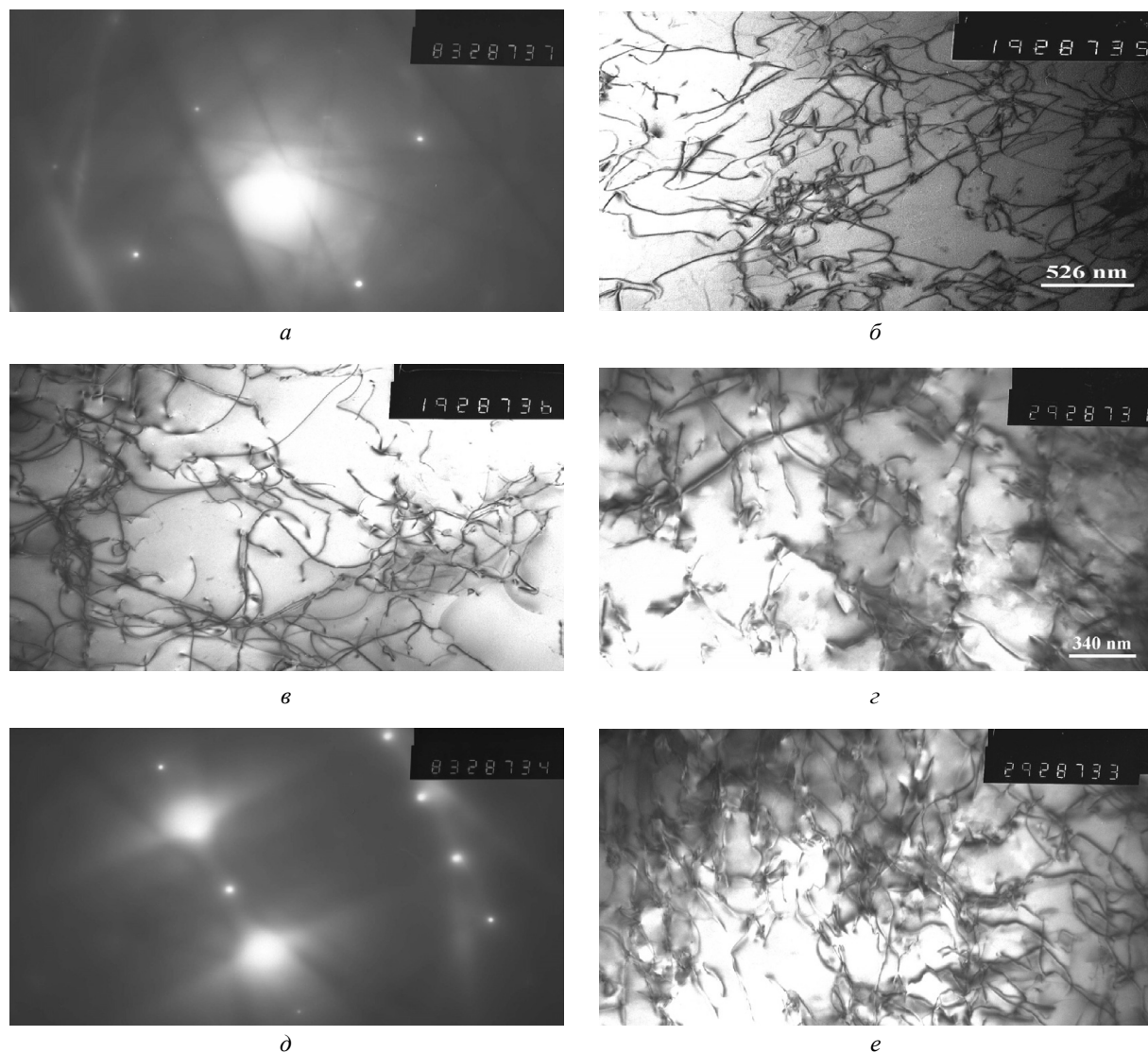


Рис. 4. Послідовне перетворення структури TiAl у процесі його деструктивного гідрування за 973 К під тиском водню 6,0 МПа протягом: *a, б* – 4 год; *в* – 6 год; *г* – 10 год; *д, е* – 48 год

гідрування TiAl ми також досліджували пресовані таблетки з порошку TiAl (фракція 100 мкм), одержані холодним двобічним пресуванням під тиском 700 МПа. В одержаних зразках, з одного боку, збільшилася загальна площа поверхні матеріалу, а з другого – внаслідок розтріскування частинок TiAl під час пресування з'явилась і ювенільна поверхня TiAl, каталітична щодо дисоціації водню. Це має прискорити як поверхневі, так і об'ємні процеси під час гідрування.

Пресовані таблетки TiAl попередньо активували у форвакуумі за температури 973 К та охолоджували під вакуумом до кімнатної температури. Потім у робочий об'єм подавали водень тиском 6,0 МПа з подальшою експозицією зразків протягом 168 та 408 год. Дифрактограми продуктів взаємодії пресованих таблеток TiAl із воднем наведено на рис. 3. Видно, що витримка пресованих таблеток TiAl у водні протягом 168 год не спричинила зміни вихідного фазового складу, а після 408 год витримки продуктами взаємодії TiAl із воднем були гідрид титану з тетрагональною структурою та інтерметалід TiAl₂. Присутній також і вихідний сплав

TiAl. Це означає, що за кімнатної температури взаємодія TiAl із воднем відбувається за механізмом деструктивного гідрування, проте швидкість її низька й за 408 год реакція реалізується частково.

Таким чином, можна констатувати, що деструктивне гідрування TiAl ускладнене занадто низькою швидкістю реакції. Щоб з'ясувати причини цього, ми дослідили послідовне перетворення структури TiAl у процесі його деструктивного гідрування протягом 4, 6, 10, 48 та 96 год за 973 К під тиском водню 6,0 МПа. Мікроструктури цих матеріалів досліджували методом дифракційної електронної мікроскопії на мікроскопі JEM-100CX1, який дає змогу одержати робоче збільшення до 10⁵ і коректно встановити форму та розміри окремих фаз. Результати мікроскопічних досліджень наведено на рис. 4 й 5. Виявилося, що зразки TiAl розміром 3×3 мм, які витримували у водні за температури 973 К, не мали міжзеренних меж, які зазвичай є транспортними коридорами для атомів водню в об'ємі сорбенту. Цей фактор вельми гальмує кінетику гідрування TiAl. Як видно з рис. 4, роль транспортних кори-

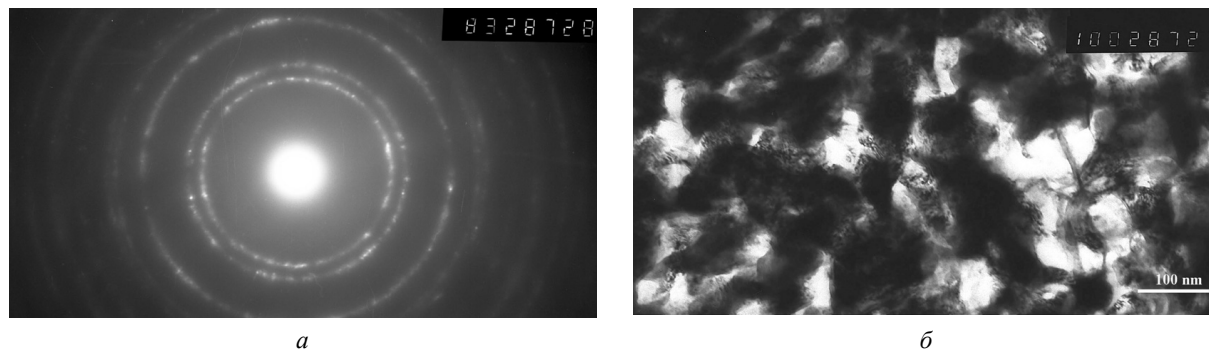


Рис. 5. Електроннограма (а) та мікроскопічне зображення (б) композита TiAl₃ – (TiH_{2c} – TiH_{2t}), одержаного шляхом деструктивного гідрування TiAl за 973 К протягом 96 год під тиском водню 6,0 МПа

Таблиця. Вільні енергії Гіббса для реакцій деструктивного гідрування TiAl

№№	Реакція	–ΔG, кДж/моль за T, К				T _{инв} , К
		298	473	773	1773	
1	1/2 TiAl+H → 1/3 TiH ₂ +1/6 TiAl ₃	213,6	193,9	160,0	43,9	2190
2	1/2 TiAl+H → 1/2 TiH ₂ +1/2 Al	211,3	190,5	158,7	47,4	2205

дорів у разі монолітного TiAl виконували дислокації, навколо яких і відбувалася гідридна реакція. Збільшення терміну реакції від 4 до 48 год призвело до значного зростання прогідрованого об'єму. Після 96 год реакції за температури 973 К (рис. 5) одержано наноструктурний композит фазового складу $TiAl_3-TiH_2$. Структура композита складається із двофазної матриці $TiAl_3-TiH_2$ з розміром складових порядку 10 нм та більших включень гідриду титану з розміром порядку 50–100 нм. Присутність $TiAl_3$ у складі матриці забезпечила цілісність композита й можливість його мікроскопічного дослідження.

На основі одержаних експериментальних даних можна зробити такі висновки.

Досліджено термодинамічну ймовірність реакції деструктивного гідрування інтерметаліду γ -TiAl. Установлено, що деструктивне гідрування TiAl з утворенням гідриду титану та $TiAl_3$ або алюмінію термодинамічно дозволене за температур від кімнатної до температури плавлення TiAl (1773 К), причому за температур, нижчих від 973 К, пріоритетною є реакція з утворенням кінцевого продукту $TiAl_3$, а за вищих температур пріоритетною є реакція з утворенням алюмінію.

Деструктивне гідрування γ -TiAl реалізовано за температур від кімнатної до 973 К під тиском водню 6,0 МПа. Продуктами реакції є гідрид титану та збагачені алюмінієм інтерметаліди $TiAl_2$, $TiAl_3$ залежно від повноти здійснення реакції. За температури 973 К кінцевим продуктом деструктивного гідрування γ -TiAl є інтерметалід $TiAl_3$, що підтверджує висновки термодинамічного аналізу. Показано, що причиною низької швидкості взаємодії TiAl із воднем є значні розміри зерен та мала концентрація міжзеренних меж, які зазвичай забезпечують в інтерметалідах транспорт водню в зону реакції. Роль транспортних коридорів у TiAl виконують дислокації, навколо яких і здійснюється ДГ.

Шляхом деструктивного гідрування литої пластини TiAl за температури 973 К одержано монолітний композит, що складається з двофазної матриці $TiAl_3-TiH_2$ з розмірами окремих фаз близько 10 нм і включень гідриду титану з розмірами порядку 50–100 нм.

Показано, що при температурах 298–1773 К інтерметалід γ -TiAl взаємодіє з водородом по реакції деструктивного гідрування з утворенням гідрида титана, інтерметаліда $TiAl_3$ і алюмінію. Деструктивним гідруванням литої пластини TiAl при температурі 973 К отримано монолітний композит фазового складу $TiAl_3-TiH_2$ з нанорозмерними складовими. Він складається з двофазної матриці $TiAl_3-TiH_2$ з розмірами окремих фаз близько 10 нм і включень гідрида титану з розмірами порядку 50–100 нм.

Ключевые слова: γ -TiAl, деструктивное гидрирование, монолитный наноккомпозит

It was shown, that of γ -TiAl intermetallic compound interacts with hydrogen in accordance to the reaction of the destructive hydrogenation at temperatures 298–1773 K with formation of titanium dihydride, $TiAl_3$ intermetallide and aluminum. The monolithic composite of $TiAl_3-TiH_2$ phase composition with the nanosize components was produced by the way of the destructive hydrogenation of TiAl cast plate at the temperature 973 K. It consists from the two-phase $TiAl_3-TiH_2$ matrix with the sizes of the individual phases about 10 nm and from the inclusions of the titanium dihydride with the sizes near 50–100 nm.

Key words: γ -TiAl, destructive hydrogenation, monolithic nanocomposite

1. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. – К.: Изд-во АН УССР, 1960. – 500 с.
2. Djanarthany S., Viala J.-C., Bouix J. An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti_3Al and TiAl // Materials Chemistry and Physics. – 2001. – 72. – P. 301–319.
3. Вербецкий В.Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов: Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.01. – М., 1998. – 73 с.
3. Hydrogen absorption and desorption in the binary Ti–Al system / K. Hashi, K. Ishikawa, K. Suzuki, K. Aoki // J. of Alloys and Compounds. – 2002. – 330–332. – P. 547–550.
4. Legzdina D., Robertson I.M., Birnbaum H.K. Hydride structures in Ti-aluminides subjected to high temperature and hydrogen pressure charging conditions // J. of Material Research. –1991. – 6. – P. 1230–1237.
5. Pollock T.M., Thompson A.W. Hydrogen Tolerance of gamma-TiAl Microstructures // Final technical rept. Feb. 93 – Jan. 96 [Electronic resource]. – Access mode: <http://handle.dtic.mil/100.2/ADA311161>.
6. Каранетьяну М.Х., Каранетьяну М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 546 с.

7. *Карапетьянци М.Х., Карапетьянци М.Л.* Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ // Труды хим.-технол. ин-та. Вып. XXXIV. – М., 1961. – 166 с.
8. *Термические константы веществ.* Вып. VII, ч. 1 / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1972. – 370 с.
9. *Термические константы веществ.* Вып. VI, ч. 1 / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1974. – 344 с.
10. *Bratanich T.I., Solonin S.M., Skorokhod V.V.* Mechanical activation of the reaction of hydrogen with the intermetallics LaNi_3 and TiFe in powder systems // Int. J. Hydrogen Energy. – 1995. – **20**, N 5. – P. 353–355.