

PACS: 81.30.Bx

Н.В. Казанцева, Н.В. Мушников, А.А. Попов, В.А. Сазонова,
П.Б. Терентьев

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ГИДРИДЫ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА

Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия
E-mail: kazantseva@imp.uran.ru

Представлены результаты исследования влияния большой пластической деформации на процесс гидрирования интерметаллидного сплава Ti–22.6% Al–13.9% Nb(Zr, Mo). Обнаружено, что механоактивация в атмосфере водорода позволяет получать наноразмерные гидриды алюминидов титана с кубической кристаллической решеткой и концентрацией водорода до 1.8 wt.% при комнатной температуре без повышенных требований к чистоте и давлению подаваемого водорода. Выход водорода в вакууме из таких образцов начинается при температуре ~ 175 °С.

Введение

Фазы внедрения (interstitial alloys), к которым относятся карбиды, нитриды, гидриды, окислы, силициды и более сложные системы типа карбоксидов и др., образуются в результате внедрения неметаллических атомов относительно малых размеров в междоузлия кристаллических решеток, образованных атомами переходных металлов. Небольшие размеры атомов внедрения обеспечивают их высокую подвижность даже при сравнительно низких температурах и соответственно легкость фазовых переходов между соединениями, имеющими различную кристаллическую решетку и различный химический состав.

Для водородной экономики гидриды интерметаллидов являются наиболее удобной системой для хранения водорода. Поскольку плотность водорода в металлических гидридах значительно выше, чем в газообразном или жидком состояниях (в связи с тем, что в металлической матрице атомы водорода взаимодействуют с атомами металла), атомы водорода находятся очень близко друг к другу. С другой стороны, высокая подвижность атомов водорода в металлической матрице позволяет легко получать его в свободном состоянии при нагреве.

Целью данной работы являлось исследование влияния большой пластической деформации на процессы гидрирования/дегидрирования интерметаллидного сплава Ti–22.6 at.% Al–13.9 at.% Nb(Zr, Mo).

Техника эксперимента

Материалом для исследования служили листы экспериментального сплава Ti–25.6Al–13.9Nb(Zr, Mo), изготовленные пакетной прокаткой. Для получения однофазного состояния (β_0 , сверхструктура $B2$) образцы отжигали в вакууме при 1200°C в течение 1 h, затем закаливали в ледяной воде. Перед наводороживанием и механической активацией поверхность слитков очищали от окисного слоя и затем травили в реактиве Кролла (2 h HNO₃, 1 h HF, 3 h H₂O). Гидрирование массивных образцов и порошков после механоактивации проводили в аппарате типа Сивертса чистым водородом, получаемым при разложении гидрида LaNi₅H_x. Непосредственно перед гидрированием поверхность образцов активировали нагревом в вакууме до 500°C. Поглощение водорода регистрировали по изменению давления в известном объеме установки, а также дополнительно контролировали путем взвешивания контейнера с образцом после завершения водородной обработки. Погрешность определения количества поглощенного водорода составляла ± 0.02 wt.%. Механическую активацию образцов проводили в атмосфере водорода при комнатной температуре и начальном давлении газа 775 mm Hg в вибрмельнице. В качестве измельчающих тел были выбраны 6 стальных шаров диаметром 16 mm и общей массой 214.3 g. Отношение масс порошка и шаров составляло 1:179.

Результаты и обсуждение

Согласно литературным данным в интерметаллидах с исходной кубической решеткой (сверхструктурой $B2$) возможно образование двух гидридов с тетрагональной и кубической решеткой, также упорядоченных по алюминию и титану и имеющих различное содержание водорода [1–3]. Химические формулы этих гидридов: Ti(Al, Nb)H и Ti(Al, Nb)H₂. При этом, как показывает расчет, при упорядочении по третьему элементу (Nb) и формировании гидрида с той же симметрией (кубической или тетрагональной), но с химическими формулами TiAlNbH или TiAlNbH₂ максимальное количество водорода снижается, поскольку в этом гидриде не только титан и алюминий, но и ниобий занимают свои собственные подрешетки. При сопоставлении результатов, полученных с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), с литературными данными было сделано предположение, что в результате наводороживания массивного образца в аппарате типа Сивертса образовался γ -гидрид TiAl(Nb)H₂, имеющий тетрагональную решетку (рис. 1). Параметры решетки этого гидрида следующие: $a = 0.3194$ nm, $c = 0.382$ nm. Перед повторным гидрированием был выполнен РСА сплава, который показал, что в результате охлаждения порошка после дегидрирования при 500°C в вакууме произошло фазовое превращение $B2 \rightarrow O$. Дифрактограмма сплава после дегидрирования и охлаждения приведена на рис. 2. Параметры решетки равновесной орторомбической O -фазы (Ti₂AlNb), рассчитанные из данных РСА, составили: $a = 0.6076$ nm, $b = 0.978$ nm, $c = 0.46799$ nm. Дифрактограммы сплава

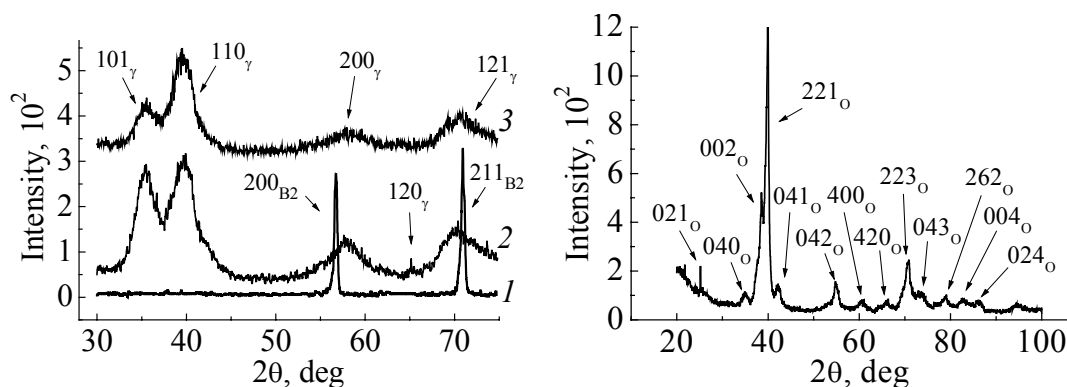


Рис. 1. Дифрактограммы сплава в исходном состоянии (1), после первого (2) и после второго (3) гидрирования в аппарате типа Сиверта

Рис. 2. Дифрактограмма сплава 1 после дегидрирования при 500°C в течение 2 h

после первого и после второго гидрирования достаточно схожи, изменилось только распределение интенсивности линий и добавилось несколько новых линий в больших углах. В целом положение линий на дифрактограмме этого гидрида также хорошо соответствует положению линий гидрида с тетрагональной решеткой, параметры которой уменьшились и составили согласно расчетам: $a = 0.318$ nm, $c = 0.3609$ nm. Поглощение водорода при повторном гидрировании уменьшилось с 1.76 до 0.61 wt.%.

Оценку количества поглощенного водорода в процессе механоактивации в атмосфере водорода проводили по калибровочной кривой давление–состав для данной измельчительной системы, которую получали при механоактивации интерметаллида ErFe_2H_x . Последний очень легко гидрируется, и зависимость его параметра решетки от содержания водорода хорошо известна. Как показали результаты РСА, при механоактивации сплава в атмосфере водорода происходит образование наноразмерного гидрида с кубической кристаллической решеткой. Но по сравнению с литературными данными для кубического гидрида (0.8 wt.% H_2 , $a = 0.334$ nm) [3] полученный нами гидрид имеет увеличенный параметр решетки: $a = 0.3358$ nm (рис. 3). Это, вероятно, объясняется повышенным содержанием водорода в гидриде. Обнаружена зависимость процента поглощения от размеров частиц исходных порошков, загружаемых в кювету для механоактивации. При размере исходных частиц от 0.5 до 1 mm поглощение составило 1.96 wt.%, а при размере частиц менее 0.5 mm наблюдается снижение процента поглощения водорода до 1.78 wt.% (рис. 4). Поскольку, как показал наш эксперимент, в процессе остывания порошка после дегидрирования происходит фазовый переход $B2-O$ (рис. 2), в результате чего при последующем гидрировании снижается процент поглощенного водорода, было решено сохранить небольшое количество водорода в образце при дегидрировании, так как водород является бета-стабилизатором и может препятствовать протеканию фазового превращения.

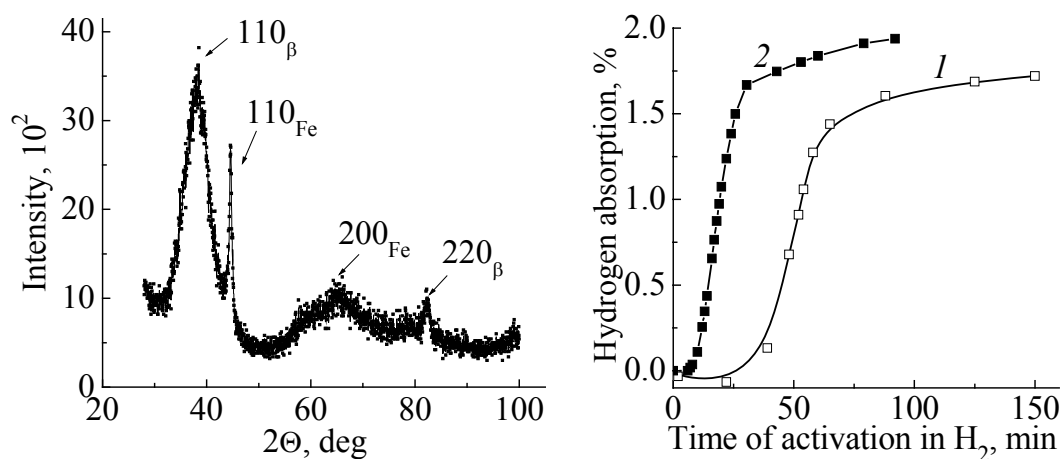


Рис. 3. Дифрактограмма сплава после механической активации в водороде в течение 2 h

Рис. 4. Кривые поглощения водорода сплавом при механической активации порошков разного гранулометрического состава в атмосфере водорода при комнатной температуре: 1 – $D < 500 \mu m$, 2 – $500 < D < 1000 \mu m$

В результате эксперимента было обнаружено, что откачка вакуумным насосом реактора с образцом механоактивированного гидрида при комнатной температуре происходит заметно медленнее обычного. По-видимому, небольшая часть водорода выходит из образца уже при комнатной температуре. С нагревом в вакууме активный выход водорода начался при температуре $180^{\circ}C$. Дегидрирование было выполнено при температуре $200^{\circ}C$ в течение 7 min до восстановления уровня вакуума $2 \cdot 10^{-2}$ торр. Поскольку необходимо было оставить часть водорода в образце для блокирования структурного фазового перехода, дальнейшую дегазацию образца прекратили. Изменение массы образца при дегазации составило 1.76 wt.%. Для повторного гидрирования контейнер с порошком снова был помещен в реактор и вакуумирован. Поглощение водорода началось при температуре $340^{\circ}C$. Максимальное количество поглощенного водорода (выход кривой поглощения на плато) было достигнуто через 50 min.

При повторном нагреве образца в вакууме выход водорода начался также при температуре $180^{\circ}C$, а при $200^{\circ}C$ уровень вакуума $2 \cdot 10^{-2}$ торр был достигнут за 10 min. Измеренное изменение массы порошка соответствует выходу 0.64 wt.% водорода. Повторение процедуры гидрирования показало, что теперь порошок практически не поглощает водород вплоть до температуры $463^{\circ}C$. В качестве завершающей процедуры порошок был вакуумирован при $460^{\circ}C$. Наблюдался выход значительного количества водорода, и потеря массы составила приблизительно 2.5 wt.%. Проведение РСА этого последнего дегидрированного порошка показало присутствие в сплаве только кубической фазы β/β_0 .

Заключение

В ходе исследования обнаружено, что фазовый переход метастабильной кубической $B2$ в равновесную орторомбическую O -фазу, протекающий в

результате охлаждения массивного образца после дегидрирования при 500°C, снижает процентное содержание водорода в гидриде при повторном гидрировании и фактически препятствует возможности циклического использования этого образца. Применение механоактивации в атмосфере водорода позволяет получать гидриды алюминидов титана Ti(Al, Nb), Ti₃(Al, Nb) при комнатной температуре без повышенных требований к чистоте и давлению подаваемого водорода. Выход водорода в вакууме из механоактивированных образцов начинается при температуре около 175°C. Сохранение в образце небольшого количества водорода позволяет увеличить количество циклов гидрирования/дегидрирования, однако при последующем гидрировании температура выхода водорода повышается.

Работа выполнена по бюджетной теме ИФМ «Структура» с частичной финансовой поддержкой: проект РФФИ № 04-03-96008, программа национальной технологической базы № 33/06/859-2006, Гос. контракт № 02.467.11.2007.

1. L.T. Zhang, K. Ito, H. Inui, V.K. Vasudevan, M. Yamaguchi, *Acta mater.* **49**, 751 (2001).
2. L.T. Zhang, K. Ito, H. Inui, V.K. Vasudevan, M. Yamaguchi, *Acta mater.* **49**, 963 (2001).
3. L.T. Zhang, K. Ito, H. Inui, V.K. Vasudevan, M. Yamaguchi, *Acta mater.* **51**, 781 (2003).

N.V. Kazantseva, N.V. Mushnikov, A.A. Popov, V.A. Sazonova, P.B. Terent'ev

NANODIMENSIONAL HYDRIDES OF TITANIUM ALUMINIDES

The results of the study of severe plastic deformation effect on the hydrogenation of the intermetallic alloy Ti–22.6% Al–13.9% Nb(Zr, Mo) are presented. It is found that ball milling in hydrogen atmosphere allows obtaining nanoscale hydrides of the titanium aluminides with the cubic crystal lattice at room temperature and without the special requirements on the purification of the hydrogen. The hydrogen content in such hydrides is about 1.8 wt.%; the desorption process begins at 175°C.

Fig. 1. Diffraction patterns of initial alloy (1), after first (2) and after second (3) hydrogenation in a Siverts-type apparatus

Fig. 2. Diffraction pattern of alloy 1 after dehydrogenation at 500°C for 2 h

Fig. 3. Diffraction pattern of the alloy after mechanical activation in hydrogen for 2 h

Fig. 4. Curves for hydrogen absorption by the alloy under mechanical activation of powders, having different granulometric composition, in hydrogen atmosphere at room temperature: 1 – $D < 500 \mu\text{m}$, 2 – $500 < D < 1000 \mu\text{m}$