

PACS: 81.20.Wk, 81.30.Hd

Н.В. Казанцева, А.Г. Попов, Н.В. Мушников, П.Б. Терентьев, А.В. Скрипов,
А.В. Солонинин, Б.А. Алексагин, В.И. Новоженев, В.А. Сазонова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИ НЕСТАБИЛЬНЫХ ГИДРИДОВ

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

Проведено исследование водородоемкости и процессов абсорбции/десорбции в сплавах на основе интерметаллида Ti_3Al с небольшими добавками ниобия ($x = 0, 0.7, 1.3$ и 2.1 at.%). Показано, что применение метода механоактивации в атмосфере водорода позволяет получать термически нестабильные гидриды алюминидов титана $(Ti,Nb)_3Al$, температура дегидрирования которых снижена до 531 К, при комнатной температуре и нормальном давлении. Обнаружено, что термически нестабильные наноструктурированные гидриды $(Ti,Nb)_3Al$ обладают более высокой подвижностью водорода по сравнению с термически стабильными гидридами Ti_3Al в микрокристаллическом состоянии. Проведены опыты по созданию массивных образцов из полученных гидридных порошков.

Ключевые слова: гидриды алюминидов титана, температура десорбции, высокие давления, термическая нестабильность, дегидрирование, механоактивация

Введение

Интерес к гидридам алюминидов титана Ti_3Al как к накопителям водорода связан с тем, что эти материалы могут содержать достаточно высокий (> 2.5 mass%) процент водорода. Это определяется большим количеством вариантов пустот в гексагональной кристаллической решетке, заполняемых подвижными атомами водорода. Однако существует ряд проблем, связанных как с получением этих гидридов, так и с их использованием. Гидрид Ti_3Al с высоким содержанием водорода имеет кубическую кристаллическую решетку и образуется в порошковых материалах при низкой (комнатной) температуре, но высоком (до 7 МПа) давлении водорода либо в массивном образце при высоком давлении и высокой (300–673 К) температуре [1,2]. Эти гидриды отличаются высокой термической стабильностью. Для полной десорбции гидрид должен быть нагрет до температуры 1073 К [3]. Получение термически нестабильных гидридов с тетрагональной кристаллической решеткой и высо-

ким ($> 2.5 \text{ mass\%}$) содержанием водорода, температура десорбции которых снижается до 400 К, также требует применения высокого (до 10 МПа) давления [4]. Ранее в наших работах было показано, что механоактивация в атмосфере водорода позволяет получать термически нестабильные гидриды алюминидов титана $\text{Ti}(\text{Al},\text{Nb})-\beta_0$ с низкой температурой десорбции [5,6].

Цель данной работы – исследовать возможность получения термически нестабильных гидридов интерметаллидов $(\text{Ti},\text{Nb})_3\text{Al}$.

Техника эксперимента

Для исследования были выбраны однофазные (α_2 -фаза, D019) сплавы на основе интерметаллида Ti_3Al с небольшими добавками ниобия ($x = 0, 0.7, 1.3, 2.1 \text{ at.\%}$). Добавки выбирали в пределах растворимости ниобия в α_2 -фазе. Сплавы выплавляли в индукционной печи в атмосфере гелия и разливали в медную изложницу. Для получения однородной структуры выполняли гомогенизацию слитков при температуре 1400°C в течение 5 h в атмосфере гелия. Механическую активацию в атмосфере водорода проводили в вибротельнице при комнатной температуре и начальном давлении газа 775 mm Hg. В качестве измельчающих тел выбрали 12 латунных шаров диаметром 16 mm и общей массой 214.3 g. Отношение масс порошка и шаров составляло 1:179. Рентгеноструктурные исследования осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Компактирование порошковых образцов было выполнено с помощью ручного гидравлического пресса Г1ГПР. Измерения времени спин-решеточной релаксации на ядрах водорода (протонах) проводили с использованием импульсного спектрометра ЯМР фирмы «Bruker» на частотах $\omega/2\pi = 23$ и 90 MHz в температурном интервале 80–344 К, применяя метод насыщение–восстановление. Исследуемые порошковые образцы для выполнения этого эксперимента были запаяны в стеклянные ампулы с гелием.

Результаты и их обсуждение

Обработка данных рентгеноструктурного анализа показала, что при механоактивации сплавов в атмосфере водорода образовался гидрид с кубической кристаллической решеткой, сверхструктура типа $E2_1$ (№ 221), ($Pm \bar{3}m$). Подобную структуру для гидрида алюминидов титана Ti_3Al наблюдали в [7]. Дифрактограммы сплавов после гидрирования приведены на рис. 1. Кинетические зависимости поглощения водорода исследованных сплавов представлены на рис. 2. Как можно видеть, небольшое изменение содержания ниобия незначительно влияет на величину поглощения водорода в сплавах. Максимальное поглощение водорода в Ti_3Al составило 2.6 mass%, в сплаве с 0.7 at.% Nb – 2.45 mass%, а при увеличении содержания ниобия в сплаве до 2.1 at.% поглощение водорода снижается до 2.31 mass%. В нашей предыдущей работе [5] были исследованы гидриды системы $(\text{Ti},\text{Nb})_3\text{Al}$, которые также подвергали механоактивации в атмосфере водорода, но в исходном состоянии

перед гидрированием сплав был многофазным ($\alpha_2 + \beta_0/\omega$), что в значительной мере снизило величину поглощения водорода в образце (1.75 mass%).

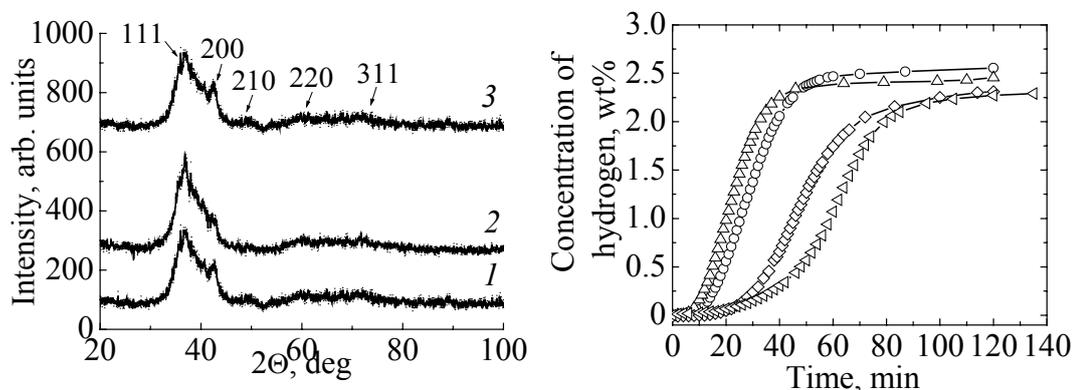


Рис. 1. Дифрактограммы гидридов алюминидов титана после механоактивации: 1 – Ti_3Al , 2 – 0.7% Nb, 3 – 2.1% Nb

Рис. 2. Кинетические зависимости поглощения водорода сплавами при механоактивации в атмосфере водорода: \circ – Ti_3Al , Δ – 0.7% Nb, \triangleleft – 1.3% Nb, \diamond – 2.1% Nb

Дегидрирование полученных порошковых образцов выполняли в установке Сивертса. Активный выход водорода обнаружен в сплаве Ti_3Al при нагреве в вакууме до температуры 531 К. В сплаве с 2.1 at.% Nb температура активного выхода водорода составила 543 К. Для понимания причин появления термически нестабильных гидридов, полученных с помощью высокоэнергетических методов деформации, к которым относится механоактивация, было проведено исследование подвижности водорода в наноструктурированных нестабильных гидридах.

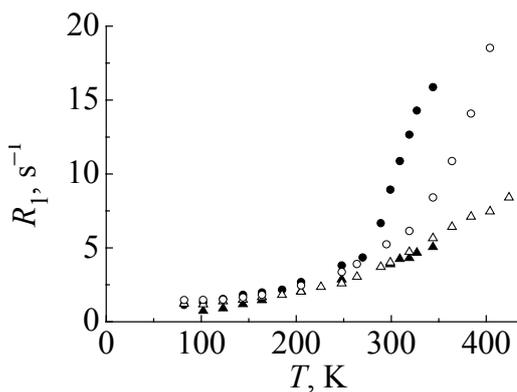


Рис. 3. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ^1H в $\text{Ti}_3\text{AlH}_{4.3}$ (светлые символы) и в образце с 2.1 at.% Nb (темные символы) после механоактивации в атмосфере водорода на частотах 23 (\circ , \bullet) и 90 (Δ , \blacktriangle) МГц

На рис. 3 показаны температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации R_1 , измеренные на двух резонансных частотах для микрокристаллического термически стабильного гидрида $\text{Ti}_3\text{AlH}_{4.3}$, полученного при обычном гидрировании в установке типа Сивертса при температуре 843 К, и для наноструктурированного гидрида сплава с 2.1 at.% Nb, полученного методом механоактивации в атмосфере водорода. Как видно из рисунка, для изученных гидридов не наблюдается максимум $R_1(T)$ до температуры 340 К. В нашем исследовании измельченные гидриды $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_3\text{AlH}_y$ были

изучены только до этой максимальной температуры для того, чтобы не допустить выхода водорода из образцов и их рекристаллизации. Сравнение зависимостей $R_1(T)$ для микрокристаллического образца $Ti_3AlH_{4.3}$ и наноструктурированных образцов $(Ti_{1-x}Nb_x)_3AlH_y$ показывает, что механоактивация приводит к изменениям в скорости спин-решеточной релаксации. Отклонение скорости релаксации от линейной зависимости на частоте 23 МГц начинается для механоактивированных образцов при более низкой температуре. Такое поведение можно объяснить более высокой подвижностью водорода в наноструктурированных гидридах по сравнению с микрокристаллическим состоянием.

Поскольку работа с порошками достаточно трудна (особенно это проявляется при хранении и транспортировке), мы сделали попытку создать из порошкового гидридного материала массивный образец. Порошок гидрида алюминид титана с 1.3 at.% Nb, полученного методом механоактивации в водородной среде, был подвергнут прессованию под давлением 500 МПа при температуре 523 К. В результате такой обработки был изготовлен цилиндрический образец, не имеющий металлического блеска, массой $m = 0.71$ г, диаметром $d = 0.609$ см и высотой $h = 0.9$ см. Измеренная плотность компактированного гидрида составила $\rho = 2.71$ г/см³. Плотность исходного интерметаллидного сплава ~ 4.2 г/см³. Следовательно, плотность компакта достигала $\sim 65\%$. Выход водорода в образцах после прессования произошел при температуре 608 К.

Таким образом, как показало исследование, использование механоактивации в атмосфере водорода позволяет получать термически нестабильные гидриды алюминид титана $(Ti,Nb)_3Al$, которые обладают более высокой подвижностью водорода по сравнению с гидридами в микрокристаллическом состоянии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке х/д 51/07/945-2007 в рамках Гос. Контракта № ОВ/07/457/НТБ/К от 26.07.07.

1. K. Ishikawa, K. Hashi, K. Suzuki, K. Aoki, J. Alloys Comp. **314**, 257 (2001).
2. P.S. Rudman, J. Less-Common Met. **58**, 231 (1978).
3. D. Sornadurai, B.K. Panigrahi, K. Shashikala, P. Raji, V.S. Sastry, Ramani, J. Alloys Comp. **312**, 251 (2000).
4. Y. Kojima, M. Watanabe, M. Yamada, K. Tanaka, J. Alloys Comp. **359**, 272 (2003).
5. Н.В. Казанцева, Н.В. Мушников, А.Г. Попов, В.А. Сазонова, П.Б. Терентьев, ФММ **105**, 492 (2008).
6. Н.В. Казанцева, Н.В. Мушников, А.А. Попов, В.А. Сазонова, П.Б. Терентьев, ФТВД **18**, № 4, 147 (2008).
7. D. Sornadurai, B. Panigrahi, Ramani, J. Alloys Comp. **305**, 35 (2000).

*Н.В. Казанцева, А.Г. Попов, Н.В. Мушніков, П.Б. Терентьев, А.В. Скрипов,
А.В. Солонінін, Б.А. Алексахин, В.І. Новоженев, В.А. Сазонова*

ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ МЕТОДІВ ДЕФОРМАЦІЇ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ТЕРМІЧНО НЕСТАБІЛЬНИХ ГІДРИДІВ

Проведено дослідження воднеємності та процесів абсорбції/десорбції в сплавах на основі інтерметаліду Ti_3Al з невеликими домішками ніобію ($x = 0, 0.7, 1.3$ и 2.1 at.%). Показано, що застосування методу механоактивації в атмосфері водню дозволяє отримувати термічно нестабільні гідриди алюмініду титану $(Ti,Nb)_3Al$, температура дегідрування яких знижена до 531 К, при кімнатній температурі і нормальному тиску. Виявлено, що термічно нестабільні наноструктуровані гідриди $(Ti,Nb)_3Al$ мають вищу рухливість водню в порівнянні з термічно стабільними гідридами Ti_3Al в мікрокристалічному стані. Проведено досліди по створенню масивних зразків із отриманих гідридних порошків.

Ключові слова: гідриди алюмініду титану, температура десорбції, високий тиск, термічна нестабільність, дегідрування, механоактивація

*N.V. Kazantseva, A.G. Popov, N.V. Mushnikov, P.B. Terentiev, A.V. Skripov, A.V. Soloninin,
B.A. Aleksashin, V.I. Novozhenov, V.A. Sazonova*

USE OF HIGH-ENERGY DEFORMATION METHODS FOR OBTAINING OF THERMALLY UNSTABLE HYDRIDES

The study of hydrogen capacitance and absorption/desorption processes in intermetallic Ti_3Al based alloys with the addition of Nb ($x = 0, 0.7, 1.3,$ and 2.1 at.%) has been done. It is shown that a ball milling at hydrogen atmosphere allows to obtain the thermally unstable $(Ti,Nb)_3Al$ hydrides with the dehydrogenation temperature reduced down to 531 K at room temperature and normal pressure. It is found that thermally unstable nanoscale $(Ti,Nb)_3Al$ hydrides have higher mobility than thermally stable microcrystal Ti_3Al hydrides. The experiments on the formation of massive samples from the obtained powder hydrides have been carried out.

Keywords: hydrides of titanium aluminides, desorption, temperature, high pressures, thermal instability, dehydrogenation, mechanoactivation

Fig. 1. Diffractograms of hydrides of titanium aluminides after mechanical activation: 1 – Ti_3Al , 2 – 0.7% Nb, 3 – 2.1% Nb

Fig. 2. Kinetic dependences of hydrogen absorption by the alloys at mechanical activation in hydrogen atmosphere: \circ – Ti_3Al , Δ – 0.7% Nb, \triangleleft – 1.3% Nb, \diamond – 2.1% Nb

Fig. 3. Temperature dependences of the rate of 1H spin-lattice relaxation in $Ti_3AlH_{4.3}$ (light symbols) and in the sample with 2.1 at.% Nb (dark symbols) after mechanical activation in hydrogen atmosphere at the frequencies of 23 (\circ , \bullet) and 90 (Δ , \blacktriangle) MHz