

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Ti_2Cu В ПРОЦЕССЕ ДЕСТРУКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Братанич Т.И., Кучерявый О.В.*, Копылова Л.И., Скороход В.В., Крапивка Н.А.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина, e-mail: gelo1089@ukr.net

Введение

Деструктивное гидрирование (ДГ) интерметаллидов, является формой экстремального взаимодействия с водородом, так как сопровождается распадом исходного соединения и образованием новых фаз. В настоящее время этот процесс практически не изучен, хотя является перспективным для синтеза наноструктурных композиционных материалов. Представленные в литературе сведения о получении прямых гидридов $Ti_2CuH_{2.7}$ мы считаем некорректными и требующими дополнительных исследований.

Целью работы является исследование фазовых превращений в процессе взаимодействия интерметаллида Ti_2Cu с водородом.

Результаты и обсуждение

Выполнены термодинамические оценки возможности реакций прямого и деструктивного гидрирования Ti_2Cu .

Таблица 1. Свободные энергии Гиббса для реакций прямого и деструктивного гидрирования интерметаллида Ti_2Cu

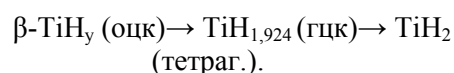
Реакции	-ΔG, кДж/моль при T, K		
	298	773	1273
$Ti_2Cu + 2.7H = Ti_2CuH_{2.7}$	490	335	170
$Ti_2Cu + 4H = 2TiH_2 + Cu$	983	784	576
$Ti_2Cu + 2H = TiH_2 + TiCu$	458	555	657

Видно, что все реакции термодинамически разрешены в диапазоне от 298 К до температуры плавления Ti_2Cu , причем вероятности реакций деструктивного гидрирования преобладают во всем диапазоне исследованных температур, а смена приоритетов термодинамически невозможна.

Объектами экспериментального исследования были шлифованные пластины Ti_2Cu , полученного плавлением в высокочистом аргоне из йодидного титана и восстановленной меди. Образцы гидрировали при температурах 293–973 К под давлением водорода 1,0 МПа.

На рис. 1 представлены дифрактограммы продуктов ДГ Ti_2Cu при 293, 373, 473, 573, 773 и 973 К и давлением водорода 1,0 МПа в течение 120 часов. Из рисунка видно, что при комнатной температуре реакция ДГ интерметаллида Ti_2Cu не идет. После ДГ Ti_2Cu при 373 К обнаружена фаза, имеющая тетрагональную объемноцентрированную структуру и, вероятно, соответствующая раствору водорода в β-титане. С повышением температуры до 473 К зарегистрированы гидриды титана и раствор водорода в β-титане. Незавершенность реакций ДГ при 373 и 473 К можно объяснить пониженной скоростью реакции из-за замедления поверхностных процессов. При температурах 573 и 773 К реакция ДГ интерметаллида Ti_2Cu прошла до конца с образованием гидрида титана и металлической меди, количество которой возрастает с повышением температуры. При 973 К продуктами ДГ были гидрид титана и интерметаллид β- $TiCu_3$. Конечный продукт медь не зарегистрирован, что, по-видимому, обусловлено конкурирующим влиянием окислительных процессов на поверхности материала примесями воды в водороде с увеличением температуры. Образование оксидов, блокирующих центры диссоциации водорода на поверхности материала, приводит к замедлению реакции деструктивного гидрирования.

Фазовый механизм деструктивного гидрирования Ti_2Cu изучали путем мелкошагового наводороживания исходного сплава при температурах 298–973 К. Установлено, что избирательное гидрирование титана в процессе ДГ интерметаллида Ti_2Cu происходит по схеме:



Фазы, обогащенные медью, образуются после выхода из исходного сплава таких количеств титана, которые обеспечивают формирование новых стехиометрических соотношений титана к меди в соответствии с диаграммой состояния Ti-Cu.

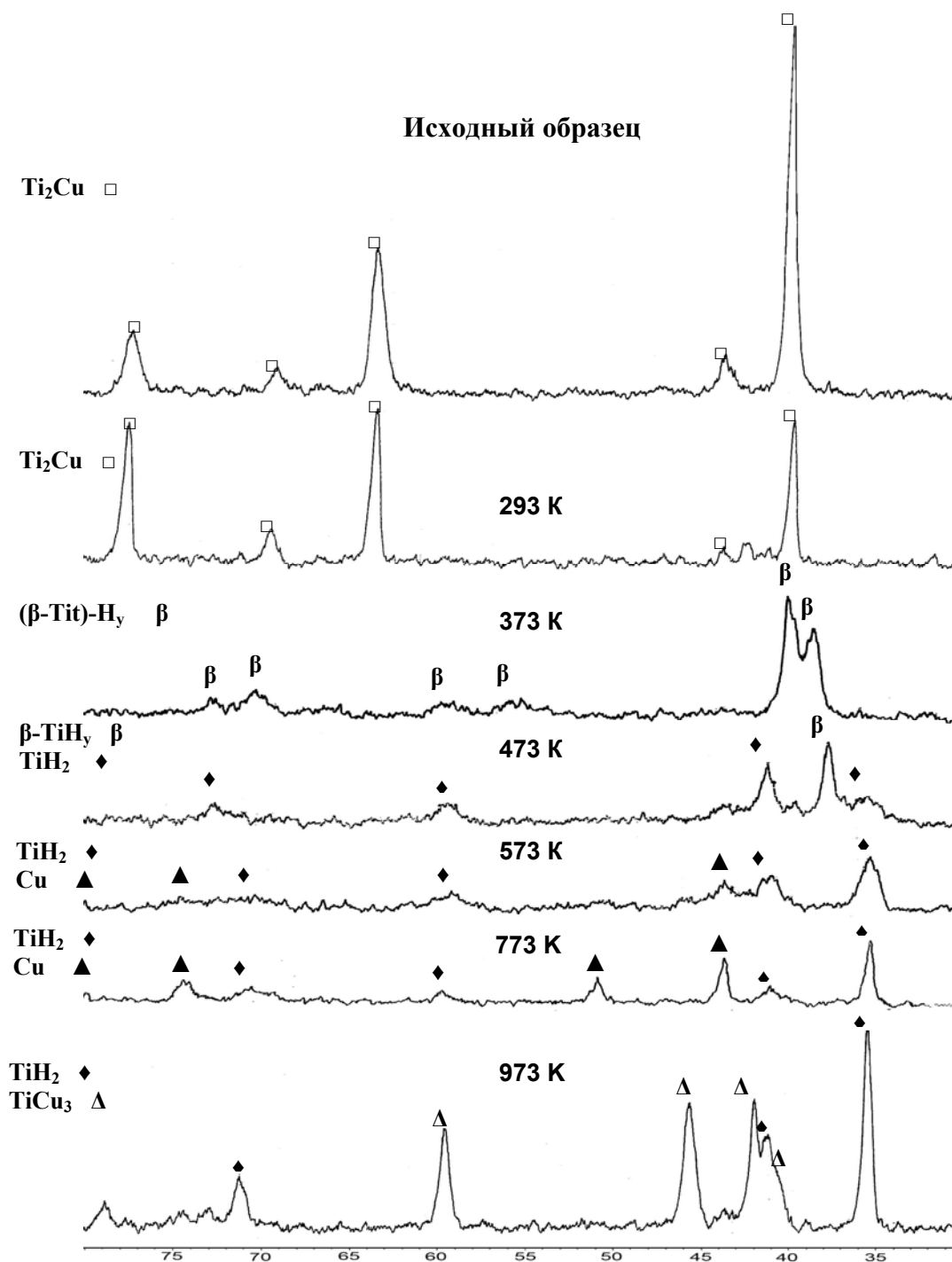


Рис. 1. - Продукты фазовых превращений Ti₂Cu в процессе деструктивного гидрирования под давлением 1,0 МПа при температурах 293, 373, 473, 573, 773 и 973 К.

Выводы

Показано, что взаимодействие Ti₂Cu с водородом происходит в области деструктивного гидрирования. Реализован процесс ДГ Ti₂Cu при температурах 293, 373, 473, 573, 773 и 973 К, продуктами которого являются дигидрид титана и медь.

Механизм ДГ интерметаллида Ti₂Cu состоит в следующем. Водород избирательно

взаимодействует с титаном, выходящим из состава Ti₂Cu, до образования гидроксида титана.

Интерметаллические фазы, обогащенные медью, образуются после выхода из исходного сплава таких количеств титана, которые обеспечивают формирование новых стехиометрических соотношений Ti:Cu в соответствии с диаграммой состояния Ti-Cu.