

УДК 546.3—19, 821, 78, 541.44, 883.11

© 1990 г.

ВЕРБЕЦКИЙ В. Н., МОВЛАЕВ Э. А.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА СО СПЛАВАМИ Ti-W-Ta

Изучено взаимодействие с водородом сплавов системы Ti-W-Ta. У сплавов, содержащих менее 45 ат. % Ta, реагируют с водородом с образует гидрид со структурой γ -TiH₂. При содержании тантала более 65 ат. % образуются гидридные фазы с ОЦК-решеткой гидрида тантала. Разложение гидридных фаз с ОЦК-решеткой гидрида тантала протекает с двумя эндотермическими эффектами. Гидридные фазы со структурой гидрида тантала разлагаются монотонно в одностороннем интервале температур 673—1173 К.

Исследованию взаимодействия титана и его сплавов с водородом уделяется достаточно большое внимание, так как полученные результаты важны как для разработки новых материалов-абсорбентов водорода, так и для разработки нового диспергирования тугоплавких металлов.

Такие сплавы являются перспективными материалами, обладающими коррозионной стойкостью и жаростойкостью [1, 2], однако метод получения порошков из них не разработан.

В настоящей работе ставилось целью изучить взаимодействие с водородом системы Ti-W-Ta.

Сплавы для исследования были получены сплавлением шихты из компонентов (йодидный титан, спрессованные таблетки из порошков вольфрама) на медном водоохлаждаемом поду в электродуговой печи с вольфрамовым электродом под давлением аргона 0,15 МПа. Для получения по составу сплавов образцы переплавляли 3—4 раза. В работе использовались образцы, полученные из гидридной фазы на основе LaNi₅. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) сплавов и гидридных фаз проводили на дифрактометре ДРОФ-Ваньева медного K-излучения. Контроль количества абсорбированного водорода проводили методом высокотемпературной вакуумной экстракции водорода при температуре 1200 К.

Термическую стабильность гидридных фаз изучали методом ДТА с записью газовой вытеснения. Описание установки и методов работы приведено в [3].

Состав исходных сплавов и продуктов гидрирования приведен в таблице 1. Из результатов РФА, исходные сплавы представляют собой трехкомпонентную систему со структурой β -Ti, что соответствует диаграмме состояния Ti-W-Ta. Ответствии с протяженностью β -области в тройной системе для исследования были выбраны сплавы с постоянным содержанием вольфрама — 12 ат. % (табл. 1) и два сплава с различным содержанием вольфрама в области концентрации треугольника (спл. 7, 8).

Все исследованные сплавы начинали поглощать водород при комнатной температуре при давлении его 20—30 атм после которого индукционного периода после гидрирования представляли собой дисперсный порошок чистого титана. Как видно из табл. 1, фазовый состав продуктов гидрирования зависел от содержания тантала в сплаве. При содержании тантала менее 45 ат. % образуются гидридные фазы со структурой гидрида титана и периодами решетки, несколько отличающиеся для индивидуальной двухкомпонентной фазы. При содержании тантала 65 ат. %, образуется гидридная фаза с ОЦК-решеткой гидрида тантала. В дальнейшем нужно более подробно исследовать взаимодействие с водородом сплавов, содержащих от 45 до 65 ат. % Ta, для которых должна существовать интересная область перехода при гидрировании от фазы со структурой β -Ti к фазе со структурой гидрида тантала. Содержание водорода в гидридных фазах снижается с увеличением содержания тантала, однако следует отметить, что отношение H/Me остается достаточно высоким вплоть до замещения 40 ат. % танталом и вольфрамом. Варьирование содержания вольфрама от 10 до 20 ат. %, содержащих большое количество тантала (спл. 6—8), заметно не влияет на сорбционную емкость и фазовый состав продуктов гидрирования.

Для изучения закономерностей термического разложения гидридных фаз проведен ДТА с последующим РФА продуктов разложения. С этой целью образцы после нагрева до соответствующей температуры извлекали из нагревателя, быстро охлаждали и проводили их РФА и анализ на содержание водорода. Результаты приведены в табл. 2 и на фигуре. Как видно из этих данных, процесс разложения приводит к восстановлению структуры исходных сплавов в зависимости от соотношения компонентов в сплаве процесс десорбции и

Состав исходных сплавов и продуктов гидрирования

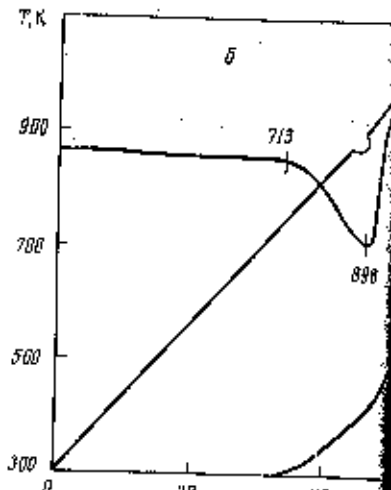
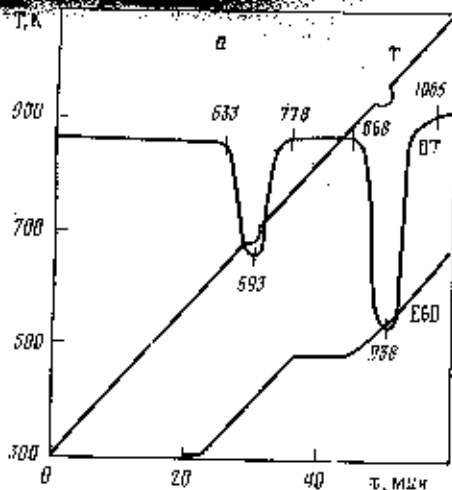
| Состав сплава, ат.% | Периоды решетку β -фазы, Å | H/Me | Фазовый состав продуктов гидрирования |
|---|----------------------------------|------|--|
| Ti ₈₅ Ta ₈ W ₁₂ | $a = 3,253 \pm 0,006$ | 1,8 | γ -TiH ₂ $a = 4,504 \pm 0,007$ $c = 4,268 \pm 0,01$ |
| Ti ₇₃ Ta ₁₅ W ₁₂ | $a = 3,281 \pm 0,006$ | 1,6 | γ -TiH ₂ $a = 4,535 \pm 0,005$ $c = 4,204 \pm 0,01$ |
| Ti ₆₃ Ta ₂₅ W ₁₂ | $a = 3,260 \pm 0,006$ | 1,6 | γ -TiH ₂ $a = 4,575 \pm 0,004$ $c = 4,106 \pm 0,005$ |
| Ti ₄₅ Ta ₄₅ W ₁₂ | $a = 3,269 \pm 0,006$ | 1,2 | γ -TiH ₂ $a = 4,654 \pm 0,002$ $c = 3,819 \pm 0,008$ |
| Ti ₂₃ Ta ₆₆ W ₁₂ | $a = 3,277 \pm 0,005$ | 0,7 | TaH $a = 3,334 \pm 0,007$ |
| Ti ₈ Ta ₈₀ W ₁₂ | $a = 3,265 \pm 0,005$ | 0,8 | TaH $a = 3,379 \pm 0,004$ |
| Ti ₁₀ Ta ₈₀ W ₁₀ | $a = 3,282 \pm 0,004$ | 0,6 | TaH $a = 3,383 \pm 0,005$ |
| Ti ₁₀ Ta ₇₀ W ₂₀ | $a = 3,283 \pm 0,006$ | 0,5 | TaH $a = 3,342 \pm 0,002$ |

Таблица 2

Результаты исследования термического разложения гидридов *

| T _I , K | T _{II} , K | Фазовый состав после I стадии | H/Me | Фазовый состав после II стадии |
|--------------------|---------------------|---|------|--------------------------------------|
| 693 | 938 | γ -TiH ₂ $a = 4,523 \pm 0,002$ $c = 4,078 \pm 0,002$ (W) $a = 3,293 \pm 0,01$ | 1,4 | β -Ti $a = 3,290 \pm 0,004$ |
| 883 | 890 | γ -TiH ₂ $a = 4,592 \pm 0,002$ $c = 3,939 \pm 0,003$ (W) $a = 3,318 \pm 0,01$ | 1,25 | β -Ti $a = 3,282 \pm 0,008$ |
| 493 | 673 | γ -TiH ₂ $a = 4,582 \pm 0,004$ $c = 3,820 \pm 0,004$ (W) $a = 3,323 \pm 0,002$ | 1,2 | β -Ti $a = 3,289 \pm 0,006$ |
| 543 | 708 | γ -TiH ₂ $a = 4,654 \pm 0,005$ $c = 3,800 \pm 0,009$ (W) $a = 3,359 \pm 0,006$ | 0,5 | β -Ti $a = 3,276 \pm 0,002$ |
| 808 | — | β -Ti $a = 3,301 \pm 0,008$ | — | — |
| 898 | — | β -Ti $a = 3,279 \pm 0,003$ | — | — |
| 968 | — | β -Ti $a = 3,203 \pm 0,006$ | — | — |
| 873 | — | β -Ti $a = 3,274 \pm 0,006$ | — | — |

* для I — количество эффектов на термограмме, T_I и T_{II} — максимальные температуры I и



Термограммы разложения $Ti_{35}Ta_5W_{12}H_{1.8}$ (а) и $Ti_5Ta_{30}W_{12}H_{0.8}$ (б)

текает по-разному. Гидридные фазы со структурой гидроксида тантала (спл. 5—6)лагаются монотонно в одну стадию в интервале температур 673—1172 К. Разложение гидридных фаз со структурой гидроксида титана (спл. 1—4) протекает с двумя термическими эффектами, причем термическая стабильность гидридов уменьшается с ростом содержания тантала в образцах.

По данным РФА реакция разложения на первой стадии носит достаточно сложный характер. Происходит частичная десорбция водорода и гидрогенолиз металлической матрицы с образованием двух фаз — на основе вольфрама и гидроксида титана. Видно, обе фазы содержат все три металлических компонента в каком-то соотношении, соответствующем их растворимости в гидриде титана и вольфраме при температуре опыта. Второй эндотермический эффект является сложным и соответствует разложению гидридной фазы и реакции взаимодействия дисперсных порошков образующим сплавом исходного состава.

Таким образом, в настоящей работе показано, что сплавы Ti-W-Ta, содержащие до 20 ат. % W, активно взаимодействуют с водородом с образованием гидридов, содержащих большое количество водорода. Особенно следует выделить фазы с высоким содержанием водорода сплавами тугоплавких металлов при комнатной температуре. Анализ результатов ДТА гидридных фаз свидетельствует о том, что заметное выделение водорода происходит в зависимости от состава исходного сплава, в интервале 470—

В связи с этим активированные порошки таких сплавов могут являться эффективными геттерами водорода в широком температурном интервале, зависящем от содержания тантала и титана в сплавах. Кроме того, следует отметить, что полученные результаты могут быть полезны в работах по порошковой металлургии, так как стоит задача получения порошков тугоплавких металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металлиды — строение, свойства и применение/Под ред. Корнилова И. И., М.: Металлургия, 1971. С. 7.
2. Толмачева З. И., Корнилова В. И. Граница фазовых полей в системе W-Ti-Ta. //Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 3. С. 211.
3. Семенов К. Н., Вербейский В. Н., Митрохин С. В., Бурнашева В. В. Исследование взаимодействия с водородом интерметаллических соединений циркония, присутствующих в структурных типах фаз Лавеса. //ЖНХ. 1980. Т. 25. № 7. С. 1123.

Москва

Поступила в редакцию