

УДК 541.44, 546.3—19, 821, 78

© 1990 г.

Вербецкий В. Н., Мовлаев Э. А.

ГИДРИРОВАНИЕ СПЛАВОВ ТИТАНА С ВОЛЬФРАМОМ

Изучение процесса гидридообразования в сплавах титана с тугоплавкими металлами представляет несомненный интерес с точки зрения возможности получения новых материалов для порошковой металлургии. Однако в этой области химии гидридов имеется очень мало работ. Сплавы титана с молибденом абсорбируют водород в значительно более мягких условиях, чем индивидуальный титан [1—3]. С увеличением содержания молибдена происходит уменьшение как количества абсорбированного водорода, так и термостойкости гидридных фаз. Отмечено также, что абсорбция водорода сопровождается снижением механических свойств сплава до его полного разрушения [4]. В настоящей работе исследовали взаимодействие с водородом сплавов титана с вольфрамом, ранее в литературе не описанное.

Образцы готовили сплавлением шихты из исходных компонентов — сплавов (иодидный титан и таблетки из порошка вольфрама) на медно-водоохлаждаемом поду в электродуговой печи с вольфрамовым неподвижным электродом под давлением аргона 0,15 МПа. Для получения водородных по составу сплавов образцы переплавляли 3—4 раза. В работе использовали водород, полученный десорбцией из гидридной фазы на основе LaNi₅. Рентгенофазовый анализ (РФА) сплавов и гидридных фаз проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием α -излучения (точность определения периодов решетки $\pm 0,05\%$). Гидридные фазы на содержание водорода анализировали методом высоко-температурной вакуумной экстракции до 1200 К. Количественный и фазовый составы исследованных сплавов и гидридов, полученных на их основе, приведены в табл. 1.

Как видно, сплавы № 2—7, содержащие от 5 до 25 ат. % вольфрама, имеют структуру β -Ti. Сплавы с большим содержанием вольфрама (№ 8—11) в соответствии с диаграммой состояния [5] как в литом, так и в равновесном состоянии — двухфазные, на основе β -фазы и твердого раствора титана в вольфраме (W). Сплав Ti_{0,95}W_{0,05} имеет структуру β -Ti. В отличие от результатов [5], мы не наблюдали заметного уменьшения периода решетки β -фазы с увеличением содержания вольфрама в сплаве. Поглощение водорода сплавами системы Ti—W происходит без предварительной активации. При давлении водорода 3—4 МПа и температуре 523—573 К равновесие устанавливается через 20—35 мин после введения водорода в систему.

Общее количество водорода, поглощенного сплавами, уменьшается с увеличением содержания в них вольфрама (табл. 1). По характеру взаимодействия с водородом изученные сплавы можно разбить на две группы. К первой относятся сплавы № 1—4, содержащие до 20 ат. % вольфрама, которые реагируют с водородом с образованием гидрида со структурой γ -TiH₂. Так же как и в исходных сплавах, изменение периода решетки гидрида с увеличением содержания вольфрама и небольшим уменьшением содержания водорода не наблюдается. Интересно отметить, что в отличие от ряда других металлов вольфрам стабилизирует, по-видимому, тетрагональную модификацию гидрида титана. Сплавы второй группы (№ 5—7), содержащие от 20 до 25 ат. % вольфрама, реагируют с водородом также с образованием гидрида со структурой γ -TiH₂. Однако этот процесс сопровождается элиминированием части вольфрама. Таким образом, можно сделать вывод, что предельное заме-

Результаты рентгенофазового анализа сплавов системы Ti-W и продуктов их гидрирования

№ сплава	Ti, ат. %	Фазовый состав сплава: <i>a, c, wк</i>	<i>a</i> , нм [5]	H/M **	Фазовый состав продуктов гидрирования; <i>a, c</i>
1	95	α -Ti $a = 0,294$ $c = 0,465$		1,9	γ -TiH ₂ $a = 0,447$ $c = 0,4$
2	90	β -Ti $a = 0,324$	$a = 0,327$	1,9	γ -TiH ₂ $a = 0,4$ $c = 0,4$
3	83	β -Ti $a = 0,324$	$a = 0,325$	1,8	γ -TiH ₂ $a = 0,4$ $c = 0,4$
4	80	β -Ti $a = 0,324$	$a = 0,323$	1,8	γ -TiH ₂ $a = 0,4$ $c = 0,4$
5	77	β -Ti $a = 0,324$	$a = 0,323$	1,6	γ -TiH ₂ $a = 0,4$ $c = 0,4$
6	76	β -Ti $a = 0,323$	$a = 0,323$	1,6	W $a = 0,3$ γ -TiH ₂ $a = 0,4$ $c = 0,4$
7	75	β -Ti $a = 0,323$	$a = 0,323$	1,5	W $a = 0,3$ γ -TiH ₂ $a = 0,4$ $c = 0,4$
8*	70	β -Ti $a = 0,324$ W (следы)		1,5	W $a = 0,3$ γ -TiH ₂ $a = 0,4$ $c = 0,4$
9	70	β -Ti $a = 0,324$ W $a = 0,320$ (мало)	$a = 0,321$	1,6	W $a = 0,3$ γ -TiH ₂ $a = 0,4$ $c = 0,4$
10**	60	β -Ti $a = 0,320$ W (мало)		1,2	W $a = 0,3$ γ -TiH ₂ $a = 0,4$ $c = 0,4$
11	60	β -Ti $a = 0,321$ W $a = 0,318$ (мало)	$a = 0,320$	1,2	W $a = 0,3$ γ -TiH ₂ $a = 0,4$ $c = 0,4$

Примечание. W — твердый раствор титана и вольфрама.

* Сплавы отжигали при 1000° С 100 ч.

** Точность определения = 5%.

Таблица 2

Результаты дифференциального термического анализа гидридов сплавов системы Ti-W

№ сплава	Состав гидрида	T, К	
		I эффект	II эффект
1	Ti _{0,95} W _{0,05} H _{1,9}	718	918
2	Ti _{0,90} W _{0,10} H _{1,9}	683	853
3	Ti _{0,83} W _{0,17} H _{1,9}	673	783
4	Ti _{0,80} W _{0,20} H _{1,9}	613	788
5	Ti _{0,77} W _{0,23} H _{1,9}	618	753
6	Ti _{0,78} W _{0,22} H _{1,9}	693	773
7	Ti _{0,76} W _{0,24} H _{1,9}	673	773
8	Ti _{0,70} W _{0,30} H _{1,9}	613	748
9	Ti _{0,60} W _{0,40} H _{1,9}	608	748

щение атомов титана вольфрамом в гидриде не превышает 20 ат. %.

Изучение продуктов гидрирования двухфазных сплавов (№ 8 — как в литом, так и в равновесном состоянии свидетельствует о том, каждая фазовая составляющая сплава ведет себя индивидуально: β — реагирует с водородом с образованием гидрида, а твердый раствор основе вольфрама с водородом не взаимодействует. Следует отметить, что в процессе абсорбции водорода происходит растрескивание сплава.

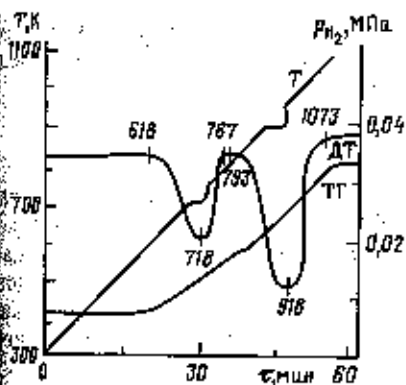


Рис. 1. Дериватограмма разложения $Ti_{0,95}W_{0,05}H_{1,9}$

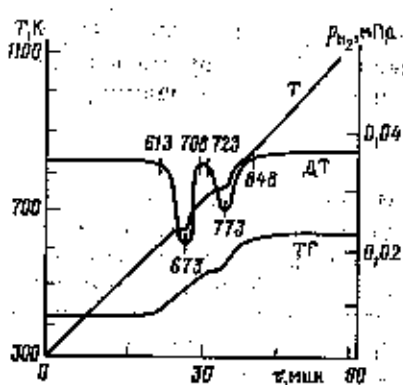


Рис. 2. Дериватограмма разложения $Ti_{0,75}W_{0,25}H_{1,5}$

о диспергирование. Результаты дифференциально-термического анализа гидридов приведены в табл. 2. Все синтезированные гидриды независимо от содержания компонентов разлагаются при нагревании с двумя эндозффектами.

На первой стадии выделяется $\sim 20\%$ всего водорода, причем этой стадии десорбции соответствует явно выраженный пик на кривой ДТА. Дальнейшее повышение температуры для гидридов сплавов № 1—4 приводит к интенсивному выделению оставшегося водорода, которое также сопровождается четким эндозффектом. Для гидридов сплавов № 5—9 эндозффект, соответствующий второй стадии разложения, не столь ярко выражен — водород десорбируется монотонно с ростом температуры. В качестве иллюстрации на рис. 1, 2 приведены термограммы разложения гидридных фаз составов $Ti_{0,95}W_{0,05}H_{1,9}$ и $Ti_{0,75}W_{0,25}H_{1,5}$. Как следует из результатов ДТА, представленных в табл. 2, вольтфрам сдвигает термостойкость гидрида титана — максимумы первого и второго эндозффектов с уменьшением содержания титана смещаются в область более высоких температур.

С целью получения более точной информации о характере превращений, происходящих при нагревании гидридов, образцы на определенных стадиях разложения извлекали из реакционной ячейки и быстро охлаждали. После охлаждения продуктов реакции до комнатной температуры проводили их рентгенофизовый анализ и анализ на содержание водорода. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что полная десорбция водорода из гидридов приводит к восстановлению структуры исходных сплавов. В то же время реакция разложения на первой стадии достаточно сложна. РФА продуктов разложения после первой стадии показывает наличие либо только исходной фазы (№ 1, 2), либо исходной фазы и вольтфрама (№ 3, 4).

Для объяснения полученных результатов можно предложить следующую схему разложения гидрида: $Ti_{1-x}W_xH_{1,2} \rightarrow Ti_{1-y}W_yH_{1,1} + (W) + H_2 \rightarrow Ti_{1-x}W_x + H_2$, где $y < x$. При этом, так же как и в исходных сплавах, изменение содержания количества вольтфрама в гидриде не влияет на значения периодов решетки. Отсутствие на дифрактограммах фазы вольтфрама в образцах № 1, 2 связано, по-видимому, с ее малым количеством. Разложение гидридов, содержащих вольтфрам (№ 5—9), на первой стадии происходит аналогичным образом. Сравнивая результаты исследования взаимодействия с водородом сплавов титана с вольтфрамом с данными, приведенными в литературе, по взаимодействию в системе $Ti-Mo$, можно сделать следующие выводы. Взаимодействие водорода со сплавами системы $Ti-W$, так же как и в системе $Ti-Mo$, происходит без предварительной активации. В обоих случаях количество поглощенного водорода уменьшается с увеличением содержания второго компонента (W и Mo). Однако гидридные фазы титана, содержащие вольтфрам, термически менее устойчивы по сравнению с гидридными фа-

зами системы Ti—Mo—H₂. В системе Ti—W—H₂ в зависимости содержания вольфрама выделяется его твердый раствор либо непосредственно при гидрировании, либо при нагревании гидрида до 673 К.

ВЫВОДЫ

Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов изучено гидрирование сплавов титана с вольфрамом. Обнаружено, что с увеличением содержания вольфрама постепенно снижается количество абсорбированного водорода, так и термостойкость гидрида.

При содержании титана менее 80 ат. % при гидрировании происходит диспропорционирование сплава с образованием гидрида и выделением фазы на основе вольфрама.

Список литературы

1. Грушина В. В., Родик В. Е. Сорбция водорода сплавами титан—вольфрам—молибден//ЖФХ. 1963. Т. 37, № 3. С. 559—565.
2. James F. Lynch, Reilly I. I., Tanaka J. The titanium—molybdenum—hydrogen system: isotope effects, thermodynamics, and phase changes//Transit metal hydrogen. Symp. II. Joint conf. chap. V. 82. Montreal: Inst. Can. Amer. Chem. Soc., 1981. P. 342—368.
3. Антонова М. М., Черногоренко В. Б. Взаимодействие сплавов титан—молибден—водородом при давлении 1 атм (0,1 МПа)//ЖПХ. 1985. Т. 58, № 7. С. 1466—1470.
4. Cerberich W. W., Jatawalla bhuda K., Peterson K. A., Jensen C. L. Hydrogen-induced fracture phenomena in a bcc titanium alloy//Adv. fract. Res. prepr. 5-th Int. Conf. on Fracture. V. 2. Oxford et al., 1981. P. 989—998.
5. Rudy E., Windisch St. Revision of the titanium—tungsten system//Trans. Metall. Soc. AIME. 1968. V. 242. P. 963—964.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29 XI 1985 г.