

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.018.25.017

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-7-11

*А. В. Крохалев, Д. Р. Черников, В. О. Харламов, Д. В. Россеин
Ю. А. Мукменев, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак*

МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ «ТИТАН-ЖЕЛЕЗО», ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ И РЕАКЦИОННЫМ СПЕКАНИЕМ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: weld@vstu.ru

Приведены результаты исследования влияния режимов взрывного прессования порошковых смесей титана и железа и реакционного спекания прессовок на фазовый состав и структуру материалов системы Fe-Ti. Показано, что использование 71 ат. % Ti и ускоренное охлаждение после спекания позволяет получать материал, состоящий практически целиком из интерметаллического соединения Ti_2Fe .

Ключевые слова: железо, титан, водород-аккумулирующий интерметаллид, фазовый состав

*A. V. Krokhaliev, D. R. Chernikov, V. O. Kharlamov, D. V. Rossein
Yu. A. Mukmenev, S. V. Kuzmin, V. I. Lysak*

MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF MATERIALS OF THE TITANIUM-IRON SYSTEM PRODUCED BY EXPLOSIVE PRESSING AND REACTION SINTERING

Volgograd State Technical University

The results of a study of the influence of modes of explosive pressing of powder mixtures of titanium and iron and reaction sintering of compacts on the phase composition and structure of materials of the Fe-Ti system are presented. It has been shown that the use of 71 at. % Ti and accelerated cooling after sintering makes it possible to obtain a material consisting almost entirely of the intermetallic compound Ti_2Fe .

Keywords: iron, titanium, hydrogen-accumulating intermetallide, phase composition

Для хранения и передачи водородной энергии в настоящее время наиболее часто используется сжатый газообразный водород или жидкий водород при $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]. Альтернативным методом выступает твердотельное хранение, обеспечивающее большую плотностью водорода, отсутствие выкипания и не требующее сложных резервуаров и высоких затрат энергии [2]. Метод основан на возможности твердых тел к адсорбции-десорбции водорода [3]. Интерметаллические соединения позволяют осуществлять обратимое хранение за счет возможности образовывать гидриды.

Из многих интерметаллических соединений $TiFe$ обладает рядом отличительных особенностей, таких как высокая водородная емкость

(1,9 мас.%, что соответствует $120\text{ кг H}_2/\text{м}^3$ [2]), распространенность и низкая стоимость исходных компонентов для производства интерметаллида, способность работать при комнатной температуре и невысоких давлениях насыщения.

Недостатком данного интерметаллида считалась необходимость его активации – удаления поверхностных оксидных пленок, препятствующих началу процесса поглощения водорода [4]. В настоящее время способы обойти эту проблему достаточно хорошо изучены. Наиболее перспективным из них считается легирование [5], которое сопровождается образованием вторичных фаз Ti_2Fe и Ti_4Fe , оксидные пленки на поверхности которых проницаемы для водорода [6]. При этом кроме начала погло-

щения водорода без активации часто наблюдается также и повышение водородной емкости материала [6, 7], что свидетельствует о большей (по крайней мере при первичном гидрировании) растворимости водорода в этих фазах.

Для максимальной эффективности работы водородсорбционных материалов важна обратимость процесса гидрирования. Интерметаллическое соединение Ti_4Fe (твердый раствор Fe в $\beta-Ti$) образует весьма стабильные гидриды, для дегидрирования которых требуется проведение процесса при повышенных температурах. При легировании Zr интерметаллид Ti_2Fe также гидрируется необратимо.

В этой связи определенный интерес представляет собой получение без использования легирования материалов системы Ti-Fe, имею-

щих в своем составе повышенное содержание интерметаллических соединений Ti_2Fe и $TiFe$ при минимальном содержании Ti_4Fe , что может быть обеспечено за счет определенного увеличения общего содержания титана (по сравнению со стехиометрическими 50 ат. %) в их химическом составе.

В наших исследованиях сплавы на основе интерметаллических соединений Ti-Fe были получены взрывным прессованием смесей порошков титана и железа и последующим отжигом прессовок (реакционным спеканием) при 1100 °C [8] с различной скоростью охлаждения (использовалось охлаждение на воздухе со средней скоростью 10...15 °C/мин и в печи с продувкой аргоном, со скоростью 210...215 °C/мин).

Химический состав и условия получения материалов

Содержание компонентов в порошковой смеси, ат.%		Температура разогрева при взрывном прессовании	Режим ТО	
			Температура нагрева	Охлаждение
Ti	Fe	800 °C	1100 °C	На воздухе
56	44			
71	29			
72	28			Продувкой аргона
56	44			
71	29			
72	28			

Исследование структуры и химического состава фаз полученных образцов проводили методами растровой электронной микроскопии с помощью РЭМ FEI Versa 3D LoVac с интегрированной системой микрорентгеноспектрального энергодисперсионного анализа EDAX ApolloX. Количественное содержание фаз определялось металлографически с использованием программного пакета ImageJ.

Анализ структуры материалов, полученных с использованием взрывного нагружения нормально падающей детонационной волной, показал (рис. 1), что на режимах взрывного прессования, обеспечивающих равномерную деформацию частиц порошка без струйных течений, смеси порошков Fe и Ti уплотняются до практически беспористого состояния и сохраняют фазовый состав, соответствующий составу исходной порошковой смеси.

При прессовании металлических порошков Fe и Ti на режимах с локализованной пластической деформацией и струйными течениями материала частиц наблюдается образование термодинамически неравновесного интерметаллида Ti_2Fe (рис. 1, б).

В результате отжига полученных прессовок при 1100 °C происходит формирование жидкой фазы за счет постепенного контактного оплавления частиц железа и титана. В жидкой фазе появляются и растут зерна ИМС $TiFe$ и Ti_2Fe . При последующем охлаждении остающаяся жидкая фаза претерпевает эвтектический распад на $TiFe$ и $\beta-Ti$, в результате чего формируется структура, состоящая из интерметаллических соединений и неметаллических включений, образуемых сопутствующими примесями – углеродом, азотом и кислородом.

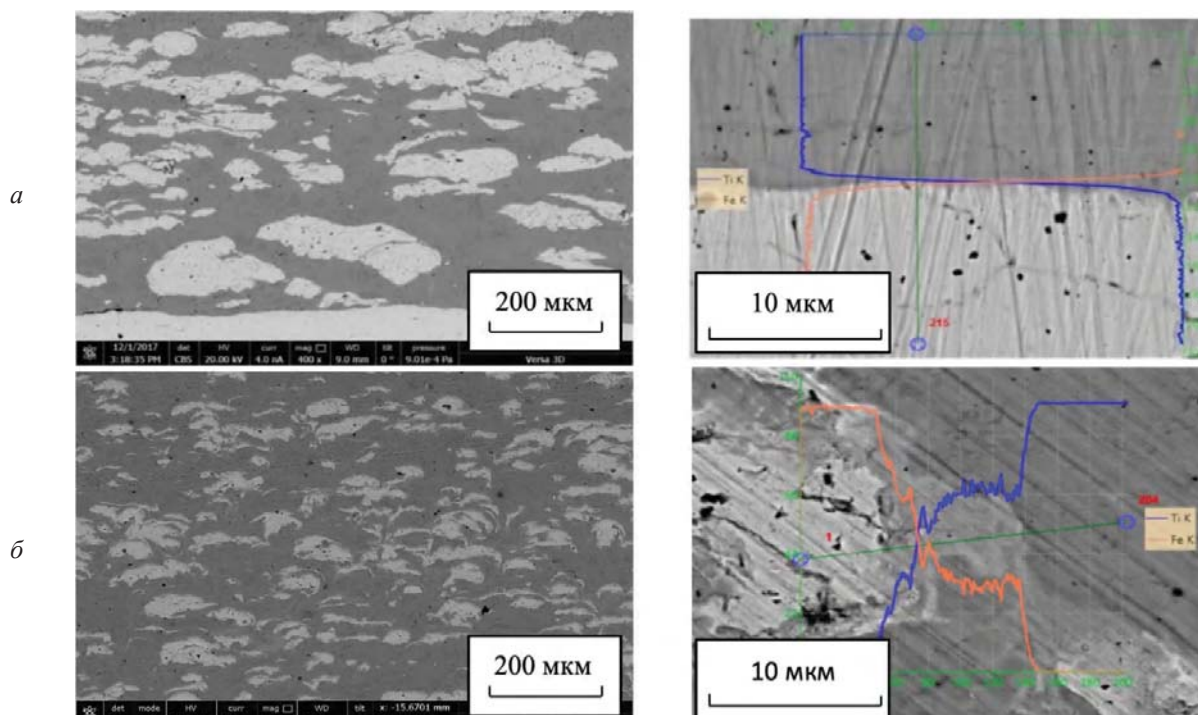


Рис. 1. Структуры и фазовый состав материалов, полученных на режимах нагружения:
 $a - t = 777^\circ\text{C}; P = 11,5 \text{ ГПа}$; $b - t = 830^\circ\text{C}; P = 12,5 \text{ ГПа}$

В зависимости от состава первоначальной порошковой смеси возможно формирование трех типов структур: двухфазной с ИМС TiFe и Ti_2Fe , образующейся в случае исчезновения жидкой фазы на высокотемпературной стадии процесса до начала охлаждения (рис. 2, *a*),

трехфазной, состоящей из TiFe , Ti_2Fe и $\beta\text{-Ti}$ с разделенной эвтектикой ($\text{FeTi} + \beta\text{-Ti}$), образующейся на стадии охлаждения (рис. 2, *б*), а также трехфазной, состоящей из зерен Ti_2Fe и нормальной эвтектики ($\text{FeTi} + \beta\text{-Ti}$) (рис. 2, *в*).

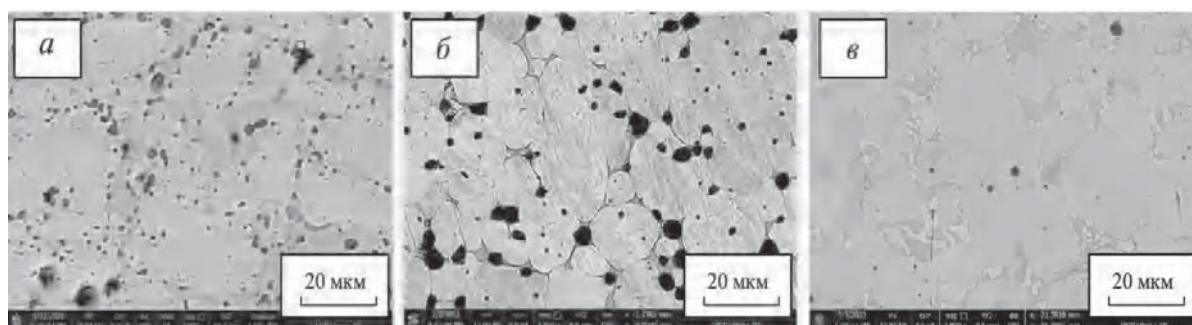


Рис. 2. Структура материалов:
 $a - \text{двухфазная}$; $б - \text{трехфазная разделенная}$; $в - \text{трехфазная с эвтектикой } (\text{TiFe} + \beta\text{-Ti})$

Неметаллические включения представляют собой оксикарбонитриды (рис. 3), близкие по стехиометрии к Ti_2 (O, N, C), которые в результате коагуляции и коалесценции в жидкой фазе имеют округлую форму и равномерно распределены в объеме материала.

Увеличение содержания титана в составе исходной порошковой смеси до ~67 ат. % в материалах, полученных взрывной обработкой и последующим реакционным спеканием

при 1100°C с охлаждением на воздухе, приводит к увеличению содержания в составе материала фазы Ti_2Fe и снижению содержания соединения Ti_4Fe . При более высоких содержаниях Ti наблюдается увеличение содержания $\beta\text{-Ti}$ за счет увеличения содержания при температуре термической обработки равновесной жидкой фазы, испытывающей при охлаждении эвтектическое превращение $L \rightarrow \text{эвт. } (\text{TiFe} + \beta\text{-Ti})$.

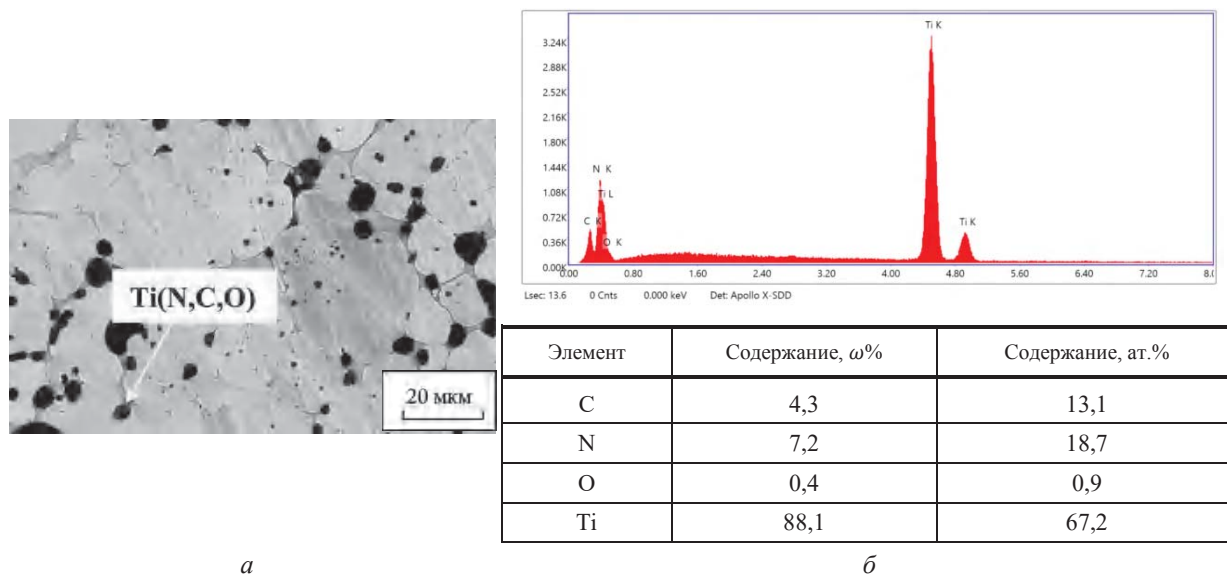


Рис. 3. Вид (а) и химический состав оксикарбонитридных включений (б) материалов, полученных термической обработкой прессовок

Термическая обработка в условиях высокого вакуума (10^{-6} Па) с охлаждением материала в потоке аргона не приводит к уменьшению содержания оксикарбонитридов в структуре материалов. Это свидетельствует о том, что в их образовании участвуют азот, кислород и углерод, изначально присутствовавшие в составе порошков титана и железа.

При содержании титана в порошковой смеси 56 ат. % полученный материал состоит преимущественно из TiFe с небольшим количеством Ti_2Fe (рис. 4, а). Увеличение содержания титана до 71 ат. %, сопровождается возрастанием количества Ti_2Fe и снижением содержания TiFe (рис. 4, б). Дальнейшее увеличение содержания титана приводит к появлению фазы Ti_4Fe (рис. 4, в).

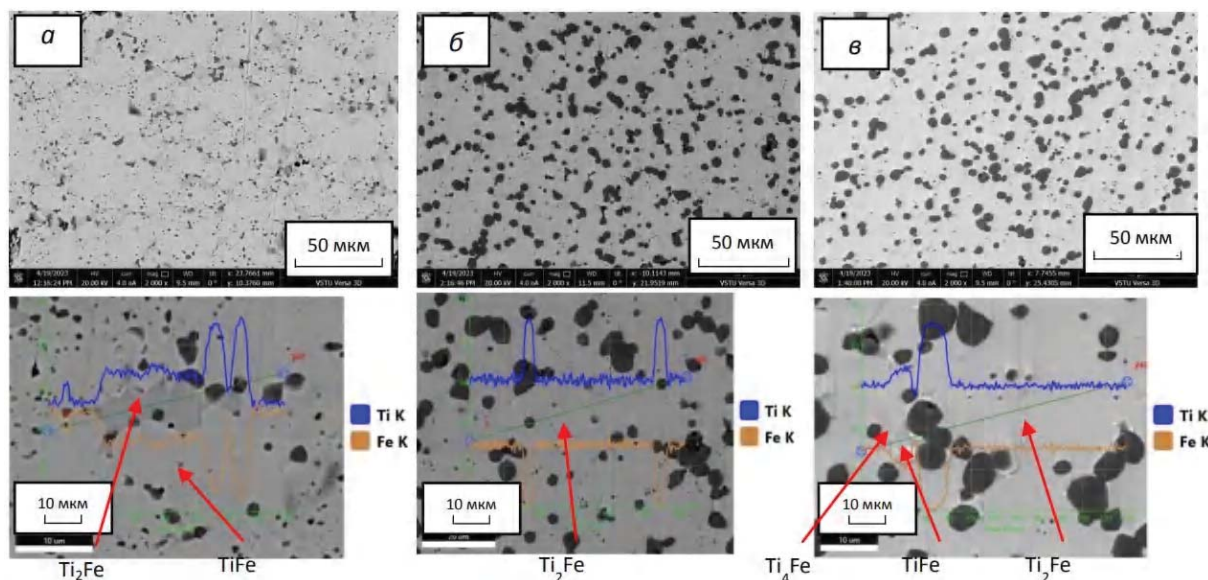


Рис. 4. Структура материалов, полученных нагревом в вакуумной печи и охлажденных в потоке аргона

При содержании титана, равном 71 ат. %, ИМС Ti_2Fe является практически единственным интерметаллидом, присутствующим в структуре материала (рис. 4, б). Это позволяет утверждать, что выдержка при температуре 1100 °С и охлаж-

дение продувкой аргона со скоростью 210–215 °С/мин, дают возможность избежать эвтектического распада жидкой фазы, образовавшейся при контактом плавлении титана и железа спрессованного материала, на $TiFe + Ti_4Fe$.

Выводы

1. На режимах взрывного прессования, обеспечивающих равномерную деформацию частиц порошка без струйных течений, смеси порошков Fe и Ti уплотняются до практически беспористого состояния и сохраняют фазовый состав, соответствующий составу исходной порошковой смеси.

2. Термическая обработка в межкритическом интервале температур (реакционное спекание в присутствии жидкой фазы) с охлаждением на воздухе в общем случае приводит к формированию в структуре материалов интерметаллидов TiFe и Ti₂Fe. Получение трехфазных материалов возможно за счет протекания эвтектического превращения $L \rightarrow \text{эвт. (TiFe} + \beta\text{-Ti)}$ при охлаждении.

3. Использование содержаний титана, равных 71 ат. %, и проведение термической обработки с последующим быстрым охлаждением в потоке аргона дает возможность избежать эвтектического превращения и получить в структуре материала преимущественно интерметаллическое соединение Ti₂Fe.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hosseini M. et al. Thermodynamic analysis of filling compressed gaseous hydrogen storage tanks // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – Т. 37. – № 6. – С. 5063–5071.
2. Zeaiter A. et al. Outstanding shortening of the activation process stage for a TiFe-based hydrogen storage alloy // *Materials Research Bulletin*. – 2019. – Т. 112. – С. 132–141.
3. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов / Б. П. Тарасов [и др.] // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2005. – № 12. – С. 14–37.
4. Анализ влияния фазового состава материалов системы «титан-железо» на водородную емкость при первичном гидрировании / А. В. Крохалев, Д. Р. Черников, В. О. Харламов [и др.] // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 7(278) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – С. 7–13.
5. Dematteis E. M., Cuevas F., Latroche M. Hydrogen storage properties of Mn and Cu for Fe substitution in TiFe_{0.9} intermetallic compound // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Т. 851. – С. 156075.
6. Park K. B. et al. Characterization of microstructure and surface oxide of Ti1. 2Fe hydrogen storage alloy // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Т. 46. – № 24. – С. 13082–13087.
7. Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Huot J. First hydrogenation of TiFe with addition of 20 wt.% Ti // *Hydrogen*. – 2022. – Т. 3. – № 4. – С. 379–388.
8. Исследование межфазного взаимодействия в материалах системы «титан-железо» при взрывном прессовании и последующем нагреве / А. В. Крохалев, Д. Р. Черников, В. О. Харламов [и др.] // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 11(270) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2022. – С. 82–86.