

NONDESTROYING MICROSTRUCTURE COMPOSITE ON TITANIUM BASIS

Bratanich T.I.⁽¹⁾, Permyakova T.V., Kopylova L.I., Krapivka N.A., Skorokhod V.V.

Frantsevich Institute for Problems of Material Science of NASU,

3 Krzhizhanovskiy St, Kyiv, 03142, Ukraine

E-mail: tibrat@ipms.kiev.ua

Introduction

There are known the numerous attempts to create the composites to be not destroyed during the hydrogenation which consist from the porous metallic matrix and uniformly placing in it insertions of the hydriding intermetallic compounds. The essential demerits of such composites are the volume increase of the intermetallic insertions during the hydrogenation and the considerable strains in the porous metallic matrix. It causes the appearance of the cracks in the matrix and the destruction of the composite on the whole during the cyclic hydrogenation. Moreover, their low mass and volume hydrogen capacity is the demerit of the known composites too. Firstly, it is connected with the utilization in the capacity of the hydriding insertions not base hydriding metals but intermetallic compounds. Secondly, the metallic matrix of the composite is usually porous and its porosity is equal near 50 %. It causes the lowering of the volume specific hydrogen capacity of the composite too.

The aim of the present work is the elaboration of the structure, composition and making method of the composite to be not destroyed during the hydrogenation with high mass and volume hydrogen capacity.

Results and discussion

The proposing composite material is made from nickel and / or Ni_3Al plastic matrix, in which the insertions of the titanium dihydride or titanium in the quantity of 42 - 46 % mass. are placed uniformly. In this time the matrix is not porous and titanium insertions are porous.

Ti - Ni (Ni_3Ti) composite was manufactured from the nonporous intermetallic compound TiNi produced by the melting with the titanium concentration from 42 to 46 % mass. by means of its destructive hydrogenation. The composition of the initial Ti - Ni alloy was in the bounds of the TiNi homogenous field accordingly to Ti - Ni state diagram. During the destructive hydrogenation titanium was hydrogenated selectively from TiNi up to TiH_2 and the metallic nickel and / or Ni_3Ti were formed. The composite TiH_2 - Ni was formed after the destructive hydrogenation under the conditions of our experiment. After dehydrogenation we had Ti - Ni composite. During

the heating up to the temperature of the destructive hydrogenation the volume of the initial TiNi increased by 10 % because of the thermo elastic austenite - martensite transformation. During TiNi destructive hydrogenation up to TiH_2 and Ni the titanium volume increased by 25 % because of the hydrogen penetration to the titanium crystalline lattice. This volume increase of the titanium insertions was compensated by the preliminary TiNi volume increase during the martensite phase transformation. Thus, we have elaborated the composite material consisting from the nonporous nickel matrix and porous titanium dihydride or titanium insertions with 25 % of the porosity.

The manufactured material was investigated with the reference to hydrogen. Ti - Ni samples were heated in vacuum up to 773 K with the next hydrogen feed with 0,1 MPa of pressure and with exposure in this conditions up to maximum hydrogen absorption by titanium will be reached. The quantities of the absorbed hydrogen were calculated according to the pressure fall in the work volume and were controlled by the volume method during the dehydrogenation too. Nondestruction was controlled by the volume increase and was investigated by microscope.

The investigations have demonstrated that the samples of the elaborated material with mass compositions 42 Ti - 58 Ni, 44 Ti - 56 Ni and 46 Ti - 54 Ni had the specific mass hydrogen capacities being equal to 195, 206 and 217 ml H_2 / g comp. accordingly. With the calculation of the matrix nonporosity and 25 % porosity of the titanium insertions their specific volume hydrogen capacities are equal accordingly to 1077, 1120 and 1154 ml H_2 / cm^3 comp. In this time the samples increased in the volume by 8 % at the expense of nondestructing martensite transformation, had not cracks, didn't destroy during the hydriding - dehydriding. Such stability of Ti - Ni samples against the destruction during the hydrogenation was ensured by the fact that the porous titanium insertions didn't create the pressure on the nonporous nickel matrix in which the destructing strains didn't accumulate. It was reached at the expense of the preliminary thermo elastic austenite - martensite phase transformation of TiNi to be accompanied by the volume increase of the initial TiNi by 8 - 10 %.

Table
Properties of Ti - Ni composites

Material composition % mass.	Specific mass hydrogen capacity, mlH ₂ /gcom	Specific volume hydrogen capacity, mlH ₂ / sm ³ comp.	Relative volume increase, %
38Ti - 62Ni	176	1006	0,3 cracks
42Ti - 58Ni	195	1077	0,3
44Ti - 56Ni	206	1120	7,8
46Ti - 54Ni	217	1154	8,8
50Ti - 50Ni	236	1211	15,2 cracks
71Ti-29Ni ₃ Ti	143	711	9,7

Out of the homogenous field at the titanium concentration less than 42 % mass. And more than 46 % mass. initial Ti - Ni alloy except TiNi intermetallic compound contains too the intermetallic compounds Ti₂Ni and Ni₃Ti accordingly in which the austenite - martensite

transformations don't take place. These phases are ballast from the point of view of the compensation of the titanium insertions volume increase. That is why Ti - Ni samples with the mass titanium concentrations 38 and 50 % mass. increased in volume accordingly by 13,3 and 15,2 % during the hydrogenation, had the net of cracks, lost the durability partly, that is began to destroy.

Conclusions

Thus, the elaborated Ti - Ni composite with nonporous nickel matrix and porous titanium insertions in the quantity from 42 to 46 % mass. has the high specific mass and volume hydrogen capacity. This is reached at the expense of the increase of the insertions hydrogen capacity at the substitution of the intermetallic compound on the hydriding metal (titanium), and at the expense of the formation of the nonporous nickel matrix during TiNi destructive hydrogenation. In this case in the determined bounds of the mass titanium concentration the samples didn't destruct during the hydrogenation.

НЕЗАЗРУШАЮЩИЙСЯ МИКРОСТРУКТУРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Братанич Т.И.⁽¹⁾, Пермякова Т.В., Копылова Л.И., Крапивка Н.А., Скороход В.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ,

Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина

Введение

Известны многочисленные попытки создания неразрушающихся при гидрировании композиционных материалов, которые состоят из металлической матрицы и равномерно расположенных в ней включений гидрирующегося интерметаллида. Существенным недостатком таких композитов является то, что при гидрировании интерметаллидные включения увеличиваются в объеме и создают значительные напряжения в пористой матрице. При циклическом гидрировании это вызывает появление трещин и разрушение композита в целом. Кроме того, недостатком известных композитов является их низкая водородоемкость в расчете на единицу массы или объема. Это связано, во-первых, с использованием в качестве гидрируемых включений гидрирующихся соединений, а не базовых гидрирующихся металлов. Во-вторых, металлическая матрица обычно выполняется пористой, ее пористость составляет порядка 50%. Это также обуславливает снижение удельной водородоемкости композита в расчете на объем.

Целью настоящей работы является разработка состава, структуры и способа получения неразрушающегося при гидрировании композита с повышенной массовой и объемной водородоемкостью.

Результаты и обсуждение

Предлагаемый композит состоит из матрицы, выполненной из никеля или Ni_3Ti , и равномерно расположенных в ней включений титана или дигирида титана в количестве 42 - 46 % масс. При этом матрица выполнена беспористой, а включения титана - пористыми ($\Theta = 25\%$).

Композит $\text{Ti} - \text{Ni}$ (Ni_3Ti) изготавливали из беспористого интерметаллида TiNi , полученного методом плавления, с содержанием титана от 42 до 46 % масс. путем его деструктивного гидрирования. Состав исходного сплава $\text{Ti} - \text{Ni}$ находился в пределах области гомогенности интерметаллида TiNi . В процессе деструктивного гидрирования титан избирательно гидрировался из TiNi до TiH_2 , а

также в зависимости от условий образовывались металлический никель или Ni_3Ti . В условиях нашего эксперимента после деструктивного гидрирования был получен композит $\text{TiH}_2 - \text{Ni}$, а после дегидрирования - композит $\text{Ti} - \text{Ni}$. В процессе нагрева до температуры деструктивного гидрирования объем исходного интерметаллида TiNi увеличился на 10% вследствие термоупругого аустенитно-мартенситного превращения. В процессе деструктивного гидрирования TiNi до TiH_2 и Ni объем титана увеличился на 25% за счет проникновения водорода в кристаллическую решетку титана. Этот объемный рост титановых включений компенсировался предварительным увеличением объема TiNi при мартенситном фазовом превращении.

Таким образом, мы получили композиционный материал, который состоит из беспористой никелевой матрицы и пористых включений дигирида титана или титана с пористостью 25%.

Изготовленный материал исследовали по отношению к водороду. Образцы $\text{Ti} - \text{Ni}$ нагревали в вакууме до температуры 773K с последующей подачей водорода давлением 0,1МПа и выдержкой в этих условиях до достижения максимального насыщения титана водородом. Количество поглощенного водорода рассчитывали по величине падения давления в рабочем объеме, а также контролировали объемным методом при дегидрировании. Неразрушаемость контролировали по объемному росту композитов в процессах гидрирования и дегидрирования и исследовали с помощью микроскопа. Исследования показали, что образцы разработанного материала массовых составов 42 $\text{Ti} - 58 \text{Ni}$, 44 $\text{Ti} - 56 \text{Ni}$ и 46 $\text{Ti} - 54 \text{Ni}$ имели удельные массовые водородоемкости соответственно 195, 206 и 217 мл H_2 / г комп. С учетом беспористости никелевой матрицы и 25 - процентной пористости титановых включений их удельные объемные водородоемкости составили соответственно 1077, 1120 и 1154 мл H_2 / см^3 компю. При этом образцы увеличились в объеме на 8 % за счет неразрушающего мартенситного превращения, не имели трещин,

не разрушались при гидрировании - дегидрировании. Такая устойчивость образцов Ti - Ni против разрушения при гидрировании обеспечивалась тем, что пористые включения титана при гидрировании не создавали давления на беспористую никелевую матрицу, в которой не накапливались разрушающие напряжения. Это достигалось за счет предварительного термоупругого аустенитно - мартенситного фазового превращения TiNi, сопровождающегося объемным ростом исходного TiNi на 8 - 10 %.

Таблица
Свойства композитов Ti - Ni

Состав материала, % масс.	Удельная массовая водородоемкость, млH ₂ /г комп.	Удельная объемная водородоемкость, мH ₂ /см ³ комп.	Относ. увелич. объема %
38Ti - 62Ni	176	1006	0,3трещины
42Ti - 58Ni	195	1077	0,3
44Ti - 56Ni	206	1120	7,8
46Ti - 54Ni	217	1154	8,8
50Ti - 50Ni	236	1211	15,2 трещин
71Ti-29Ni ₃ Ti	143	711	9,7

За пределами области гомогенности TiNi при концентрации титана менее 42 % масс. или более 46 % масс. исходный сплав Ti - Ni, кроме интерметаллида TiNi, содержит также интерметаллиды Ti₂Ni или Ni₃Ti, в которых аустенитно - мартенситные превращения не происходят. Эти фазы являются балластными с точки зрения компенсации объемного роста титановых включений. По этой причине образцы Ti - Ni с массовым содержанием титана 38 и 50 % масс. в процессе гидрирования увеличились в объеме соответственно на 13,3 и 15,2 %, имели сеть трещин, частично потеряли прочность, т.е. начали разрушаться.

Выводы

Разработанный композит Ti - Ni с беспористой никелевой матрицей и пористыми включениями титана в количестве от 42 до 46 % масс имеет повышенные удельные массовую и объемную водородоемкости. Это достигается за счет увеличения водородоемкости включений при замене интерметаллида на базовый гидрирующийся металл (титан), а также за счет формирования в процессе деструктивного гидрирования TiNi беспористой никелевой матрицы. При этом в заданных пределах содержания титана образцы не разрушались при наводороживании.