

О СПОСОБАХ И МЕХАНИЗМАХ СНИЖЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРИДНЫХ ФАЗ МЕХАНИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Mg, Ti, Y

Ершова О.Г., Добровольский В.Д., Солонин Ю.М., Морозова Р. А.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ

ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина

e-mail: Valentindd@list.ru

Получение новых гидридных фаз систем Mg-H, Ti-H, Y-H и др. с низкой температурой их разложения является сегодня актуальной задачей [1,2]. Улучшению кинетических, сорбционных характеристик гидридов, получаемых прогрессивным механохимическим методом в атмосфере водорода под давлением или подвергшихся механической обработке посвящено значительное число работ. В тоже время вопросу о влиянии механического диспергирования, легирования на температуру диссоциации гидридов уделено недостаточно внимания. В представляемой работе методами термодесорбции водорода (ТДВ), рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии изучено влияние диспергирования и легирования бором и железом на термическую стабильность и температуру разложения гидридных фаз механических сплавов систем Ti-B-H, Y-H и Mg-Fe-H.

Высокоэнергетическое воздействие в шаровой планетарной мельнице в течение 20 мин. при скорости вращения 1630 об./мин. на порошок гидроксида титана и иттрия привело к существенному уменьшению размера частиц (средний размер частиц уменьшился в случае гидроксида титана с 12 до 0,17 мкм, а в случае гидроксида иттрия с 2 до 0,17 мкм), а главное, к существенному снижению температуры диссоциации – более, чем на 100°С у TiH_{1,9} и на 300°С у YH₃.

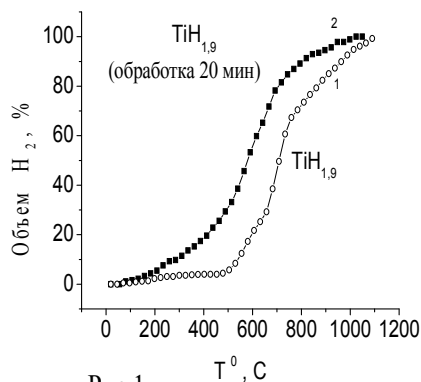


Рис.1

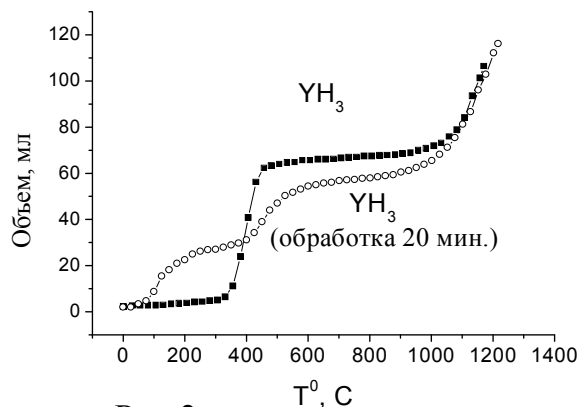


Рис.2

Это является следствием повышения термодинамического потенциала диспергированной системы в результате происшедших в ней значительных атомных перестроек за счет работы, затраченной на пластическую деформацию и образование новых поверхностей, дефектов, на расширение зернограницных областей. Динамика термического разложения гидридов титана (исходного и после механообработки 20 мин.) показана на спектрах термодесорбции водорода (рис.3).

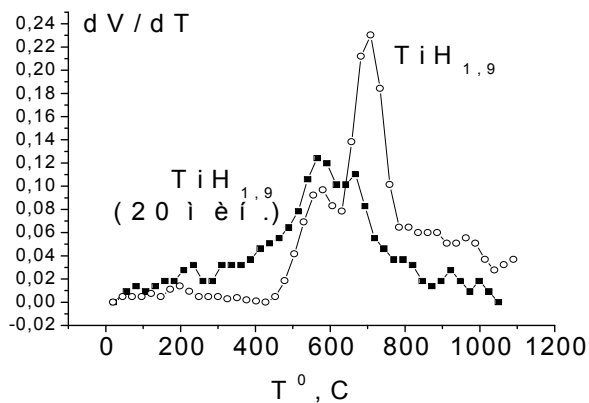


Рис.3

В каждом из спектров наблюдаются три пика выделения водорода, отражающие наличие трех групп атомов водорода с отличающейся энергией связи: слабо-, средне- и сильносвязанный водород. Из рис.3 видно, что после высокоэнергетического воздействия на гидрид титана и его диспергирования увеличилась относительная интенсивность низкотемпературных пиков, т.е. возросла доля слабо- и среднесвязанного водорода.

Добавление бора снижает термическую устойчивость гидроксида титана более, чем на 300⁰С (рис.4).

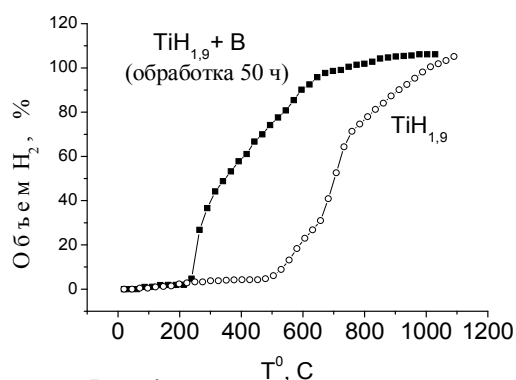


Рис.4

Бор, входя в решетку TiH_{1.9}, влияет на зарядовое состояние атомов титана и водорода, следовательно на характер химической связи Ti-H, которая в гидриде титана преимущественно ковалентная. Повышенную термическую устойчивость этого гидроксида обуславливает ионная составляющая связи Ti-H. Бор, на наш взгляд, снижая положительный заряд на атомах титана, уменьшает ионную составляющую, что и приводит к снижению термической устойчивости гидроксида титана.

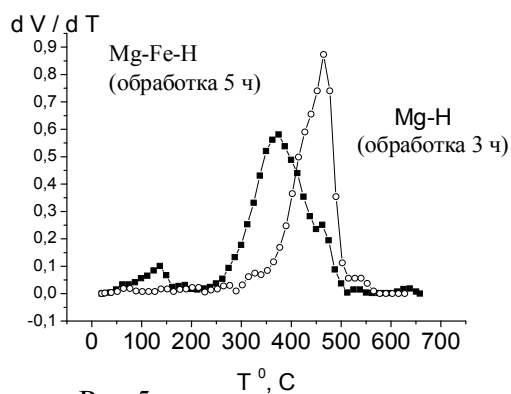


Рис.5

Изучены процессы образования гидридных фаз порошков Mg и Mg + 10мас.% Fe при механосинтезе в среде водорода под давлением 1,2 МПа. Средний размер частиц порошка Mg после 3 часов помола при скорости 1350 об./мин. составил 3мкм, а порошка Mg+10мас.%Fe после 5 часов помола – 0,23 мкм. Исходные порошки Mg и Fe чистоты 99,9% имели средний размер частиц 3,2 и 10 мкм соответственно. Показано, что добавление железа препятствует спеканию измельченных частиц механического сплава, способствует более высокой степени диспергирования образовавшегося гидроксида магния, содержащего максимальное количество слабо- и среднесвязанного водорода (рис.5). Последний преимущественно сосредоточен в области зеренных границ, количество которых увеличивается с увеличением степени диспергирования. Процесс накопления дефектов сопровождается повышением термодинамического потенциала, что и обуславливает снижение температуры разложения гидридной фазы на 100⁰С и снижение ее термической стабильности (рис.6).

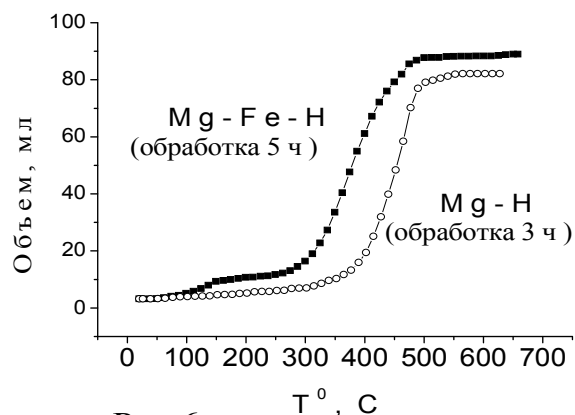


Рис.6

Литература

1. Констанчук И.Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическим методом //Успехи химии. 1998. – т.67. -№ 1. – С.75 – 86.
2. Moelle C., Fecht H. Thermodynamic properties and phase stability of nanocrystalline metals and hydrides // Nanostruct. Mater. 1993. –v.3.- P.93 –99.