

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

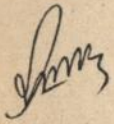
На правах рукопису

УДК 539.292

ШКОЛА АНДРІЙ АНТОНОВИЧ

ОСОБЛИВОСТІ ПОГЛИНАННЯ ВОДНЮ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИМ  $Ti$   
ТА СПЛАВАМИ  $Ti - Al$

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

 Ав т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата технічних наук

Київ - 1994



00756592 (Y)

Роботу виконано в Інституті металофізики НАН України

Наукові керівники: академік НАН України, професор,  
доктор фізико-математичних наук  
НЕМОШКАЛЕНКО В.В.,  
кандидат технічних наук  
КОВЗЕНКО Г.Ф.

Офіційні опоненти: член-кор. Академії технологічних наук  
України, доктор хім. наук, професор  
ЛАВРЕНКО В.О.  
доктор фізико-математичних наук,  
професор  
УСТИНОВ А.І.

Провідна організація: Донецький політехнічний інститут

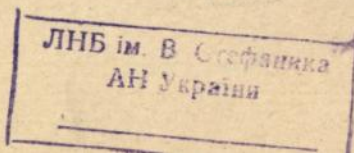
Захист дисертації відбудеться "29" вересня 1994 р. о 14 год.  
на засіданні Спеціалізованої вченої  
ради К.016.37.01 в Інституті метало-  
фізики НАН України /252680, МСП, Київ-142,  
пр. Вернадського, 36/

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ІМФ.

Автореферат розіслано " " 199 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої Ради К.016.37.01  
доктор фізико-математичних наук

О.П. ФЕДОРОВ



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ. Водень має найбільшу рухливість і є одним з найбільш реакційно-здатних хімічних елементів.

Проблемою водню в металах тепер займаються в усьому світі з різних причин. Потреба ж у вивченні взаємодії титану та його сплавів з воднем визначається двома аспектами.

По-перше, титан утворює гідриди з великою водневю ємністю  $\sim 10^{23}$  ядер /, що визначає його як одного з найбільш перспективних матеріалів для створення захисних пристроїв проти комплексного випромінювання.

З другого боку, титан є основою багатьох конструкційних матеріалів. При цьому, не виключена можливість їх перебування в процесі роботи у водневому середовищі.

Тому дослідження кінетичних параметрів взаємодії титану і водню і вплив на них різних чинників, враховуючи і вихідний стан, набувають важливого значення з точки зору розвитку індустрії титану. Це визначає актуальність теми даної роботи. І дотепер ще не з'ясовано ні механізм гідридоутворення /механізм проникнення водню в масивний матеріал/, ні вплив різних чинників, що визначають вплив вихідного стану матеріалу на кінетику процесу. Відсутні вказівки про вплив статистичних факторів /геометрія системи кристал-газ та умови проведення дослідів/.

МЕТА РОБОТИ: дослідити, як реалізується процес наводнення, змінюються кінетичні параметри взаємодії водню з полікристалічним титаном та його сплавами з алюмінієм та приділити певну увагу впливу вихідного стану матеріалу, фазового складу, попередньої обробки та газових домішок на перебіг самого процесу.

В роботі вирішена одна з важливих задач – знайти такий підхід в техніці наводнення, щоб досліджуваний матеріал будь-якої форми і маси, допустимих в лабораторній практиці, можна було наводнити до дігідриду. Для цього була розроблена і створена установка з автоматичною реєстрацією зміни тиску та температури об'єкту з часом. Також широко використовувались стандартні методи дослідження: металографія, рентгенівський фазовий аналіз, гравиметричний, хроматографічний, флюоресцентний рентгенівський аналіз та інші.

## НАУКОВА НОВИЗНА.

Уточнено зміст і величину кінетичних параметрів: температуру та час початку поглинання водню,  $t_{\text{поч.}}^{\circ}$ ,  $\tau_{\text{інк.}}$ .

Розроблена методика визначення швидкості поглинання водню та його концентрації в будь-який момент процесу. Показано, що процес наводнення в литому Ті проходить значно повільніше через відсутність сприятливих умов для релаксації залишкових напружень і тих, що виникають під час фазоутворення. Вперше в техніці наводнення знайдено зв'язок статистичних факторів з інтенсивністю перебігу процесу.

## АПРОВАЦІЯ РОБОТИ.

Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися:

- на III Міжреспубліканській школі-семінарі з наукового приладобудування і автоматизації наукових досліджень "Наукприлад-90" /Кримська обл. Судак, 12-22 жовтня 1990 р./;

- на У Всесоюзній конференції з хімії гідридів /Душанбе/, 5-12 травня 1991 р./;

- на Всесоюзному семінарі /"Атомно-воднева енергетика та технологія" /Москва, 20-22 травня 1992 р./;

- на I Міжнародному семінарі з дифузно-кооперативних явищ в системах метал-ізотопи водню "Метал-водень-92" /Донецьк, 15-19 вересня 1992 р./;

- Міжнародна виставка "Нові матеріали та їх застосування в машинобудуванні" /м.Київ, 13-16 листопада 1992 р./;

- Міжнародна виставка "Схід-Захід" з матеріалів і технологій "МАТ-ТЕХ-92", 3-6 листопада 1992 р., М., Страсбург, Франція.

## ОБ'ЄМ РОБОТИ

Дисертацію викладено на 153 сторінках, наведено 11 таблиць і малюнки 34. Вона складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку літератури, що налічує 129 джерел.

## НАУКОВА І ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ

Результати, одержані в роботі, дозволяють глибше розвинути уявлення про механізм проникнення і поширення водню в різних станах в об'ємі полікристалічного титану.

Практична цінність роботи полягає в тому, що одержані результати дають змогу прогнозувати в залежності від стану полікристалічного титану та його сплавів  $Ti-Al$  в різних фазових об-

ластях характер перебігу процесу.

### ПУБЛІКАЦІЇ

За матеріалами дисертації опубліковано 8 друкованих робіт і одержано 1 авторське свідоцтво.

### ПОЛОЖЕННЯ, ЩО ВІНОСЯТЬСЯ НА ЗАХИСТ

1. Процес наводнення полікристалічного титану в термінах густини потоку характеризується трьома максимумами, пов'язаними з фазоутворенням в приповерхневому шарі та в об'ємі масивного металу. Інтенсивність реалізації виявлених 3-х стадій визначається співвідношенням об'ємів приграничних областей, розмірів зерен та рівнем напружень, що виникають в матеріалі під час фазоутворення.

2. Легування титану алюмінієм не змінює характеру та послідовності стадій процесу наводнення, проте виявляє в межах твердого  $\alpha$ -розчину немонотонну залежність кінетичних параметрів від свого вмісту.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми.

Перший розділ має оглядовий характер. Тут узагальнені експериментальні і теоретичні результати стосовно основних стадій процесу наводнення: дисоціативної адсорбції, дифузії атому водню в кристалі. Більше звертається увага на макроскопічне визначення параметрів в  $\alpha$  і  $\beta$ -фазах та вплив на них утворюваного приповерхневого шару  $\gamma$ -фази.

В аналізі кінетики взаємодії водню з титаном виявляється факт багатостадійності процесу, одна із стадій якого є визначальною. Але розгляд кінетики, що описується переважно макропараметрами  $P_c T$  в часі, не розкриває механізму гідридоутворення титану.

На основі аналізу літературних даних було сформульовано мету роботи та додаткові задачі досліджень.

В другому розділі наводиться опис експериментальної установки/ДВГМ-2М /, спеціально створеної для дослідження взаємодії газів з матеріалами різних типів аналізу, методика визначення термодинамічних і кінетичних параметрів взаємодії /поглинання/ водню з матеріалами, а також чутливість, точність вимірювання та похибка експерименту.

Детально описана процедура підготовки зразків /I/ для про-

ведення дослідів і функціонування самої установки та найбільш важлива її частина - реакторний пристрій /хімічний реактор/, що вміщує в собі водневопоглинаючий матеріал /2/. В основу роботи автономного джерела водню /АДВ/ покладена властивість прямої і оборотної взаємодії водню з металами і сплавами /3,4/. АДВ призначене для очистки, зберігання і подачі водню до місця використання, являє собою незалежний пристрій і може комплектуватися з любым обладнанням, що використовує чистий водень.

Визначаються критерії температури початку поглинання водню  $t_{\text{поч.}}^{\circ}$  та інкубаційного /індукційного/ періоду  $t_{\text{інк.}}^{\circ}$  як важливі параметри в кінетиці наводнення металів. Параметр  $t_{\text{поч.}}^{\circ}$  визначається в режимі нагріву чи в ізобарно-ізотермічних умовах. Величини залежать від чутливості використовуваної апаратури та зміни тиску водню в об'ємі, де проходять процеси поглинання, визначаються в момент початку поглинання.

Із залежностей температури  $T=f(p)$  і тиску  $P=f(v/\text{мал. l})$ , виходить густина потоку водню  $J [г/см^2 \cdot с]$  і аналізується в координатах часу і концентрації водню  $C_n$ .

Швидкість поглинання відбиває сукупність процесів, що виникають як на поверхні, так і в об'ємі матеріалу. Диференціація процесу поглинання водню залежить від поставленої задачі і можливостей апаратури /дисоціація молекулярного водню і хемосорбція на поверхні, дифузія в об'ємі, фазові перетворення в системі Me-H/. Контроль кристалічної структури підрешітки металу проводився на дифрактометрах УРС-554, ДРОН-3 у випромінюванні  $M_{\text{ок}}$  наявністю монохроматорів і без них. Точність визначення кутів, що пов'язана із роздільною здатністю апаратури, визначалась експериментально і складала по  $\theta \approx 3$ .

Контроль концентрації водню у зразках проводився кількома незалежними методами: хімічним, гравіметричним, аналітичним, за допомогою газових аналізаторів РН-ІЕ та типу "Евологграф ВН-9" та оцінювався методом десорбційного аналізу на дериватографі  $Q - 1500 D$ .

Контроль фазового складу гідридів  $Ti(Me) H_x$  та умови їх термічної стійкості в різних середовищах здійснювався методом десорбційного аналізу на дериватографах  $Q - 1500 D$  та МММ/5/ з одночасною фіксацією теплових та гравіметричних ефектів. З цією метою широко використовувався також дюрметричний аналіз

та метод месс-баурівської спектроскопії /6/.

Вивчення мікроструктури проводилось на оптичних мікроскопах МИМ-7, "МЕТАМ-PI" та "Neophot-2".

Контроль вмісту елементу в сплавах проводився з допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу на спектрометрії FRA-20. Чутливість методу в інтервалі  $10 \leq z \leq 92$  складає  $10^{-1}-10^{-4}/\%$ .

Густина зразків визначалась гідростатичним зважуванням з точністю  $10^{-4}$ .

Третій розділ дисертаційної роботи присвячено виявленню загального механізму наводнення монолітного полікристалічного Ti в об'ємі. На прикладі поглинання водню йодидним Ti при заданих і змінних P і T вивчаються залежності  $P, T = f(\tau)$ , що характеризують процеси поглинання водню в Ti, з яких можна установити такі кінетичні параметри, як  $\tau_{\text{інк.}}$ ,  $t_{\text{поч.}}$ , що засвідчують початок поглинання водню, а також швидкість поглинання, температуру режиму та середню концентрацію в любий момент процесу.

Для розкриття природи процесу більш інформативними виявились залежності густини потоку від концентрації поглинутого водню та часу /густина потоку - кількість поглинутого водню в одиницю часу через одиницю площі поверхні/.

З аналізу дослідів випливає, що криві  $J = f(\tau)$  та  $J = f(C_n)$  мають три максимуми, що відповідають утворенню 3-х гідридних фаз  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$  в певних рівноважних умовах.

Однак розрахунки показали, що час формування 1-го максимуму відповідає проникненню водню на глибину  $\sim 250$  мкм, що співпадає з поверхневим шаром, який за своєю структурою, дефектністю дуже відрізняється від об'єму. Якщо віднести весь поглинутий водень до об'єму цього шару, то це буде відповідати концентрації  $C_n = 0,8$  % мас.Н, тобто структурі  $\alpha + \beta$  ( $\gamma$  и  $\delta$ ). Кінець 2-го максимуму припадає на концентрацію 2 % мас.Н, тобто у відповідності з діаграмою стану відповідає формуванню у всьому об'ємі  $\beta$ -фази. 3-й максимум за концентрацією відповідає утворенню  $\gamma$ -фази. Однак, при наводненні полікристалічних зразків такої строгої послідовності фазоутворення в об'ємі не спостерігається,

Якщо виходити з фази, у якій водень має найменшу дифузій-

ну рухливість, коли переміщення водню йде через зерна, то в умовах наводнення водень повинен був би досягти середини зразка товщиною 3 мм через 100 хв. Насправді ж водень цю відстань долає менше ніж за 50 хв. Аналіз розподілу водню по глибині зразків показав, що зміна концентрації водню від периферії до середини є спадаючою залежністю від відстані, - окремі зерна всередині об'єму мають концентрацію водню набагато вищу, ніж зерна, що розміщені ближче до поверхні /мал.3/.

Факт прискороного проникнення і просторова неоднорідність в розподілі Н може бути пояснено тим, що водень проникає в об'єм в даному випадку переважно по приграничних областях/об'ємах/ - спотвореній, напруженій зоні, що має протяжність в глибину зерен, що стикаються від 1 до 20 мкм /7/.

Випередження утворення спочатку вищої фази гідриду / $\gamma$ -фаз/ в приповерхневому шарі концентрує водень переважно в ньому і фаза стає контролюючою у всьому процесі. Після досягнення настає спад 1-го максимуму  $J$ . Але в шарі виникають з часом тріщини, поверхня зростає /зростання температури також триває/ і фаза, що спочатку загальмувала  $J$  /дільниця СД, мал.2/ сприяє його зростанню, швидко утворюється  $\beta$ -, а потім добудовується і  $\gamma$ -фаза, про що свідчать відповідно 2-й і 3-й максимуми густини потоку /мал.2/.

Четвертий розділ присвячується більш детальному взаємозв'язку поверхневих, структурних і технологічних факторів в кінетиці наводнення різних вихідних станів титану.

Стисло оглядається роль технологічних факторів при наводненні, вплив характеру обробки поверхні титану та температури зразку на поглинання водню. Більш детально розглядається проблема приповерхневого шару: утворення його під час механічної обробки, залежність глибини від різних факторів та його оцінка для різних вихідних станів титану.

Дається обґрунтування зв'язку першого максимуму на залежності  $J=f(t)$  з утворенням  $\gamma$ -фази в приповерхневому шарі. Ця фаза займає долю всього зразка /а відтак і площу під першим максимумом  $J$ , що їй відповідає/ близько 6-9 %.

Оскільки розмір зерен та границь і наявність домішок на границях зерен /приграничних областях/ повинні відігравати основну роль, визначаючи швидкість поглинання, було доцільним

з'ясувати вплив цих чинників на об'єктах найбільш близьких до практики: титан йодидний, литий електронно-дуговим та променевим способами та відпалені/різні/стани. Це дало змогу варіювати структуру, розміри зерен та приграничних областей, вміст домішок O і N.

В литих сплавах, як правило, наводнення йде повільніше через вплив ряду факторів: а/ зменшення розміру приграничних областей навколо границь зерен /табл.І/; б/ присутність залишкових напружень після переплаву та загартування; в/ несприятливість умов для релаксації напружень, що виникають під час фазоутворення. Напруження в певний момент можуть взагалі загальмувати утворення багатих воднем гідридних фаз /мал.4/.

Таблиця I

Структурні та кінетичні характеристики процесу наводнення компактного титану

Тип зразка /вихідний стан/	Структурні характеристики зерна		Густина матеріалу $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> $\times 10^3$	Питома поверхня зерна см <sup>2</sup> /г	Приведене значення $J_m(mux)$ $\frac{\rho}{\rho \cdot cm^2 \cdot c}$
	поперечник $a_{cp}$ мкм	пригранична обл. $\delta$ мкм			
Т йодидний диск	960	20	4,46665	14	$46 \times 10^{-8}$
литий ел.-дуг. диск	264	8	4,50740	50	50x
литий ел.-пром. диск шайба	440	15	4,5143	30	527x 665x
Т литий ел.-дуг. відпал., диск					
а/ в $\alpha$ -ф	580	20	4,49978	23	143x
б/ в $\beta$ -ф	990	30	4,4978	13	66x

Технологічні характеристики початку процесу  $t_{поч.}$  і  $t_{інк.}$  залежать від стану поверхні /чистота обробки, присутність сторонніх домішок/  $\mu a$  її величини/із збільшенням  $S$  ці величини зменшуються/. Процес дифузії, утворення фаз в об'ємі засвідчує

величина густини потоку за зміна її з часом і в координатах  $Cn$ , а також термодинамічні параметри процесу  $P$  і  $T$ .

Таблиця I вказує на те, що найнижче значення приведенного  $J_m$  і відповідно температури проведення процесу /380-390°C/ та часу наводнення /  $\sim 200$  хв/ в  $Ti$  - йодид./мал.2/. В літому електро-дуговому /мал.4/ зміна  $a_{cp}$  і  $\delta$  веде до іншої  $(S/m)_{zp}$  і, хоча того ж порядку, значно зростає температура процесу /420-430°C/ та його тривалість /300-500 хв./ до повного наводнення.

Взагалі процес сповільнюється, потребуючи більш високих параметрів режиму і з часом настає термічна зупинка / $J=0$ /. Для його продовження потрібне підвищення температури на  $\Delta t = 50-75^\circ C$ , що потребує додаткової енергії 0,6-0,9 КДж/моль. Ця величина добре корелює із значенням релаксаційної енергії активації, пов'язаної із залишковими напруженнями внаслідок плавки та загартування. Цеж стосується і матеріалу, відпаленого в  $\alpha$ -області, коли не втрачається початкова /дендритна/ структура /мал.6, крива I/.

В літому  $Ti$  електронно-променевої плавки, що характеризується іншою /"кошиковою"/ структурою і ще видом, ніж в літому електронно-дуговій променевої плавки густиною, а також іншими структурними характеристиками процес наводнення потребує підвищення температури до 460-530°C в залежності від габітусу /диск, шайба /мал.5/. Значення ж  $J_m$  зростає до /500-665/ $\times 10^{-8}$  в залежності від проведення досліду на дисках / $h \leq 3$  мм/ чи шайбах / $h \leq 1$  мм/, а час наводнення зменшується у останніх в 5-6р/роль поверхні/.

Відпал літого  $Ti$  в  $\beta$ -ф за структурними параметрами наvertsає його до  $Ti$  йодидного. Дійсно, температура /375 C°/, час наводнення /340 хв./ та  $J = 66 \times 10^{-8}$  г/см<sup>2</sup> с, хоча структура залишається притаманною літому  $Ti$  /дендритна/ /мал.6, крива 2/ і вплив напружень значний. Всі спектри  $J$ , як зазначалося вище, мають складну дискретну структуру. Особливо зникає розмежування 3-х максимумів в  $Ti$  літому електро-дугового п/л. Але в  $Ti$ , відпаленому в  $\alpha$  і  $\beta$ -фазах, виникає більш чітке розмежування стадій наводнення: відпал частково знімає залишкові напруження, що нерівномірно розподілені в об'ємі.

З метою полегшити фазоутворення проводились відповідні досліди на стружці та порошку, де умови для релаксації напружень значно сприятливіші. Бралась варіанти:

1/ Стружка в закритому контейнері з масами 1/4, 1,0 і 3 г. Складові стружки не мали механічного контакту. Водень в молекулярному стані Н має більший час знаходження в об'ємі, що припадає на одну складову. Процес сповільнюється, площа міграції для Н на окремій складовій, напевне, розділяючись між Н і О, зменшується. Густина потоку  $J$  прямує до мінімуму /ма.7/, проявляється критичність маси і площі складових поглинання.

2/ Стружка насипана в закритий тигель, має між собою тепловий і механічний контакт. Відстань між складовими в порівнянні з 1/ дуже зменшилась і, водночас, зняті залишкові напруження, тобто умови дозволяють розвинути процесу: значна  $J/1$ -й максимум слабо виражений, 2-й і 3-й злиті, погано розрізнявані, а час наводнення зменшився в 3 рази в порівнянні, наприклад, з Ті-йодид.компактним /мал.8/.

3/ Порошок насипаний в закритому тиглі. Компоненти порошку ще більш зближені, релаксація напружень фактично відсутня. Очевидно, якщо в 2/ вже велика доля атомів Н в суміші  $H_2+H$ , то тут явно переважає атомарний, якщо не весь водень знаходиться в стані Н/мал.9/. Час наводнення малий /42 хв./ форма і структура кривої в порошок дуже нагадує ту, що в Ті-йодид.компактному /температурний режим співпадає, 390°C/. Якщо в останньому тільки намічається тенденція прямого ходу  $J$  при утворенні  $\beta$ -фази в об'ємі/наповнення - пробіг по розподілу зерен/, то в порошок крива вироджується в пряму - результат величезної кількості складових  $r_{\text{пор}}/r_{\text{к\text{омп}}} = 200/$ , тобто ця величина в порошок на 2 порядки перевищує кількість складових зерен в Ті компактному.

Оцінена енергія активації процесу наводнення в згадуваних матеріалах. Ця величина визначалась шляхом трансформації /суміщення кінетичних кривих по осі часу/ при різних температурах при одній середній концентрації. Значення  $E_a$  ніяк не можна отождествити із значенням  $E_a$  відповідних фаз як параметрів дифузії, хоча до них, можливо, ці величини підходять інколи досить близько, як визначальних стадій всього процесу. Аналіз в межах однорідного матеріалу примушує схилитись до такої думки /табл.2/.

Таблиця 2  
Енергія активації процесу абсорбції Н в Ті

№ досліджу	Тип зразка /вихідний стан Ті/	Концентрація Сн, % мас.	Е <sub>a</sub>	
			КДж /моль	ККал /моль
10	йод.	0,20	19,6	4,68
11	/диск/	0,60	11,86	2,84
		0,94	23,80	5,68
		1,20	20,56	4,92
		22	йод.	0,25
25	/стружка в тиглях/	0,50	39,10	9,34
		1,50	26,0	6,17
		-	3,31	1,316
23	йод.	0,20	238,0	56,86
27	/стружка в конт./	2,45	95,0	22,70
8	литий	0,30	46,0	11,00
9	/ел.-дуг. п/пл./	1,26	11,0	2,64
		2,57	40,85	9,76

Найповільніший процес і найменші значення  $J$  в стружці, що розсипана в контейнері і там найвищі значення  $E_a$ . Отже,  $E_a$  - енергія активації складного багатостадійного процесу. В стружці, що насипана /в тиглях/, напруження мінімальні і значення  $E_a$  спадає до  $1,32 \frac{\text{КДж}}{\text{моль}}$  /  $0,31 \frac{\text{ККал}}{\text{моль}}$  / при утворенні дігідриду / $\gamma$ -ф/ в порівнянні з компактним літійм, де ця величина ще досить висока  $E_a = 40,85 \frac{\text{КДж}}{\text{моль}}$ .

$E_a$  для Ті-йод.  $19,6 \frac{\text{КДж}}{\text{моль}}$  / наближена до ентальпії розчинення Н в  $\alpha$ -Ті.

П'ятий розділ присвячується вивченню поведінки сплавів  $\text{Ti-Al}$  при наводненні в  $\alpha$ -області. Досліди проводились з одночасним дослідженням ряду сплавів  $\text{Ti-Al}$  або індивідуально /дослідження сплаву одного складу/. Використовувались два режими: а/ попередня термообробка в вакуумі з наступним впуском

водню/ і б/ нагрів матеріалу в атмосфері водню - повільний /  $\geq 2$  год/ чи швидкий /20-25 хв./ з наступним поглинанням.

Досліди проводились при умовах:  $P_{H_2} > 0,6$  МПа і  $T=733-868$  К<sup>0</sup>. Варіювались параметри  $T$  і  $\tau$ . Що до наводнення в заданих умовах проведено ретельне дослідження литих сплавів на вміст неконтрольованих домішок Н, N і О, що дало немонотонну екстремальну залежність  $C_H = f(C_{AL})$  /мал.10/.

Цієї залежності зберігаються і при подальшому наводненні сплавів і полягає в тому, що концентрація  $C_H$  після чистого  $Ti$  різко спадає в межах до 0,5-1,0 % мас.  $AL$ , потім зростає і спостерігається монотонне зменшення  $C_H$ . Із зростанням температури  $T$  і часу  $\tau$   $C_H$  в області твердого розчину зростає, зберігаючи характерний мінімум, глибина якого зменшується, а на межі  $\alpha/\alpha + \alpha_2$  фаз проявляється другий мінімум /мал.11-13/.

Досліди показали, що в цілому  $AL$  не змінює характеру процесу наводнення. В сплавах з  $AL$  виявляється той же механізм фазоутворення і ті ж стадії наводнення, що і в нелегованому титані. Але легування алюмінієм змінює кінетичні параметри наводнення. При цьому виявляються неоднакові залежності цих параметрів в різних фазових областях системи  $Ti-AL$ : в області твердих розчинів  $\alpha-Ti$  зміна кінетичних параметрів і водневої ємності від концентрації  $AL$  має екстремальний характер, що взагалі не притаманно твердим розчинам /мал.11-13/.

Виявлені максимуми і мінімуми швидкості поглинання водню, які зберігають своє положення по осі концентрації алюмінію, але величина їх з температурою і концентрацією водню змінюється.

Мінімум в області 0,5-1,0 % мас  $AL$  з часом зменшується і піднімається в область великих концентрацій водню, практично не зникаючи, тобто при малих концентраціях водню або ж в умовах малих тисків водню виявлені дуже низькі швидкості поглинання.

Сплави, близькі до межі  $\alpha/\alpha + \alpha_2$  -фаз 5,5 % мас.  $AL$ , що мають найбільшу швидкість поглинання водню, при наводненні розкришуються і досягають певної водневої ємності за найкоротший час. Це пов'язано зі зміщенням границі  $\alpha/\alpha + \alpha_2$  -фаз при наводненні в бік титану та з виникненням областей в  $\alpha$  -розчині, збагачених угрупованнями, близькими до  $Ti_3AL$ , що мають більш високі швидкості поглинання.

Враховуючи підвищену водневу ємність і швидкість наводнення можна їх рекомендувати для використання як основи гідридів,

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

1. Розроблена методика визначення кінетичних параметрів: інкубаційного періоду  $\tau_{\text{інк}}$ , температури початку поглинання  $t_{\text{поч}}^{\circ}$  середньої концентрації водню в любий момент процесу Сн, густини потоку  $J$  та її зв'язок із стадіями фазоутворення в об'ємі наводненого матеріалу.

2. Водень в полікристалічному титані на певній стадії наводнення переміщується в об'ємі переважно по приграничних областях, проникаючи одночасно і в зерна. Причому, перший процес випереджає другий в 2 ÷ 2,5 р., на що вказує величина співвідношення енергій активації відповідних процесів.

$$E_{a,р} / E_{a,зр} \leq 0,95.$$

3. В литому титані, як правило, наводнення йде повільніше через відсутність сприятливих умов для релаксації залишкових і тих, що виникають під час фазоутворення, напружень. На це вказує зростання  $\tau_{\text{інк}}$  і температури проведення досліду  $t_{\text{реж}}^{\circ}$ , час наводнення до стану дігідриду зростає в 3 ÷ 5 р., а енергія активації процесу підвищується на  $\Delta E_{a,рел}$ -релаксаційну енергію активації.

4. При наводненні титану, що пройшов термоактивацію у вакуумі перед впуском водню, і титану, не активованого процес поглинання водню йде по різному: в першому випадку на самому початку поглинання прискорюється, а в другому - різко заглушено і розвиток процесу триває десятки годин.

5. Вперше в техніці наводнення знайдений зв'язок статистичних факторів з інтенсивністю перебігу самого процесу, а саме: при великих відстанях  $z$  між складовими об'єкту поглинання в більш роз'єднаному матеріалі /стружка при відсутності механічного контакту між складовими/, результуюча густина потоку рівна сумі потоків через окремі складові, тобто  $J = \sum_{i=1}^n J_i$

В більш цілісному /насіпана стружка чи порошок/ і компактному матеріалі /диски, шайби/ результуюча густина потоку в вигляді добутку потоків через окремі складові, тобто  $J = \prod_{i=1}^n J_i$

6. Вперше експериментально встановлено, що при наводненні титану, легованого алюмінієм /область 0,5-1,0 % мас/, виявляється найменш слабкий зв'язок водню з решіткою /мінімум концентрації водню/.

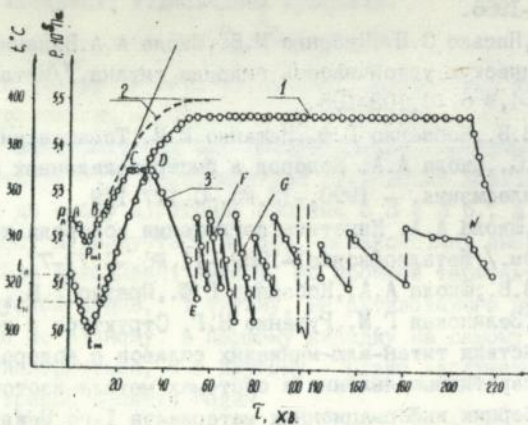
7. В умовах одноразового наводнення домішки O і N практично не впливають на водневу ємність масивних зразків титану, так як вони зосереджуються на поверхні. В області твердого розчину

алюмінію в Ті залежності  $C_{H,O,N} = f(C_{Al})$  мають подібний характер.

МАТЕРІАЛИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:

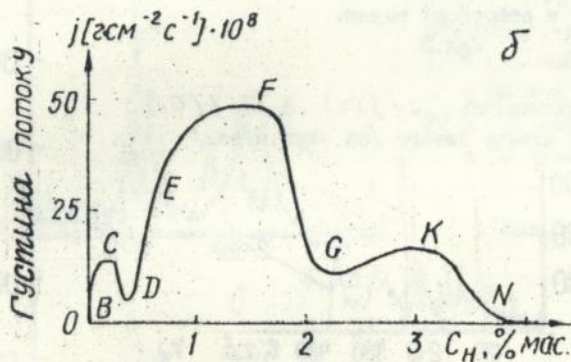
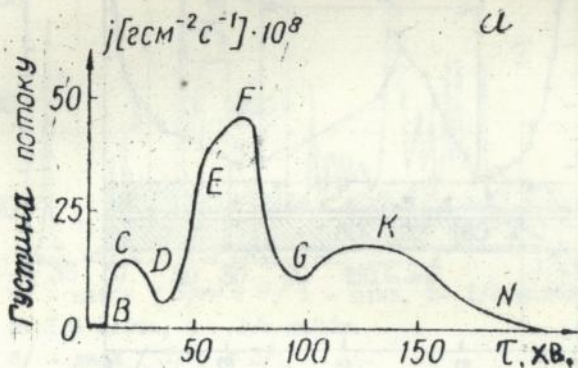
1. Школа А.А. Держатель образцов. // Завод. лаб. - 1983. - №1. - С. 56-57.
2. Кобзенко Г.Ф., Школа А.А. Реакторное устройство для изучения реакций металл-газ. // Завод. лаб. - 1990. - №7. - С. 41-45.
3. Кобзенко Г.Ф., Кобзенко Н.С., Сенкевич А.И., Чубенко М.В., Школа А.А. Автономный источник водорода. // ПТЭ. - 1985. - №2. - С. 217-218.
4. Кобзенко Г.Ф., Кобзенко Н.С., Мельник И.И., Чубенко М.В., Школа А.А. Устройство для хранения и подачи водорода. А.С. 1306254 22.ХП-1986.
5. Кобзенко Г.Ф., Пасько С.П., Чубенко М.В., Школа А.А. Влияние среды на термическую устойчивость гидрида титана. // Металлофизика. - 1982. - 4, № 6. - С. 103-105.
6. Немошкаленко В.В., Кобзенко Г.Ф., Ниценко М.М., Томашевский Н.А., Харитонский С.С., Школа А.А. Водород в быстрозакаленных пленках  $Ti-5\%Zr$ . // Металлофизика. - 1990. - 12, №5. - С. 117-119.
7. Кобзенко Г.Ф., Школа А.А. Кинетика поглощения водорода компактным титаном. // Металлофизика. - 1989. - 11, №6. - С. 71-77.
8. Немошкаленко В.В., Школа А.А., Кобзенко Г.Ф., Прядко Т.В., Кобзенко Н.С., Зелинская Г.М., Руденко Н.Г. Структура и кинетика взаимодействия титан-алюминиевых сплавов с водородом. "Диффузно-кооперативные явления в системах металл-изотопы водорода" / Сборник информационных материалов I-го Международного семинара "Металл-водород-92", Донецк, 15-19 сентября 1992. ч.П. - Донецк, 1992. - 50 с.
9. Немошкаленко В.В., Кобзенко Г.Ф., Школа А.А., Прядко Т.В., Кобзенко Н.С., Зелинская Г.М., Руденко Н.Г. Кинетика взаимодействия титан-алюминиевых сплавов с водородом. // Металлофизика и новейшая технология. - 1994. - 16, № 3. - С. 91-136.

Зміна температури /1/, і тиску /3/ під час наводнення титану, /2/ - зміна тиску у відсутності взаємодії.

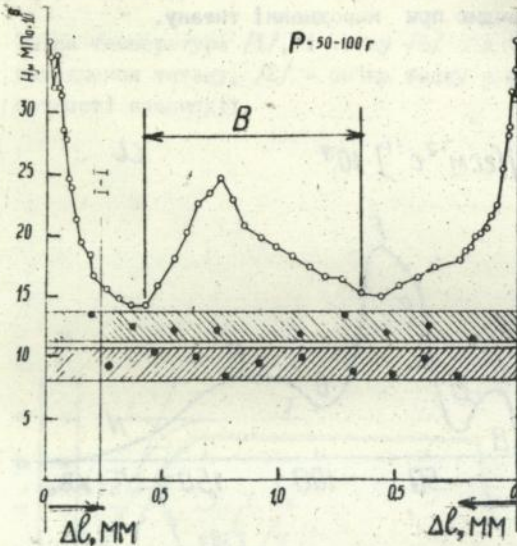


Мал. I

Зміна густини потоку водню в часі та від концентрації поглинутого водню при наводненні титану.



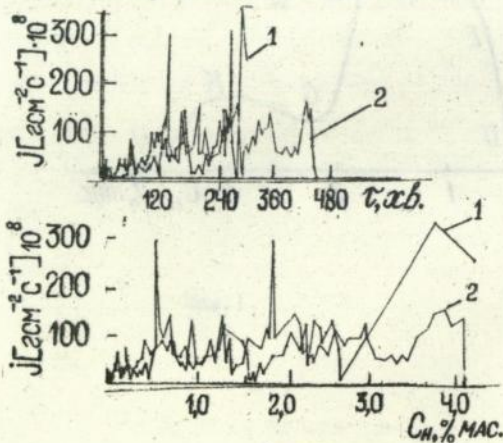
Зміна мікротвердості  $H_{\mu}$  в об'ємі зразка вздовж нормалі до поверхні Ti-H.



- - титан йодидний; ⊗ титан йодидний, переплавлений в атмосфері водню.

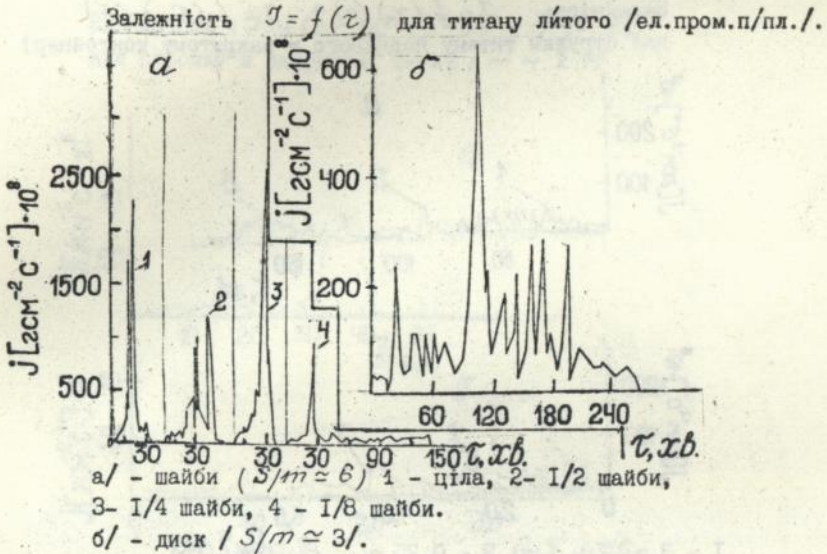
Мал.3.

Залежність  $J = f(\tau)$  і  $J = f(C_{H_2})$   
для титану литого /ед.-дуг.п/пл./

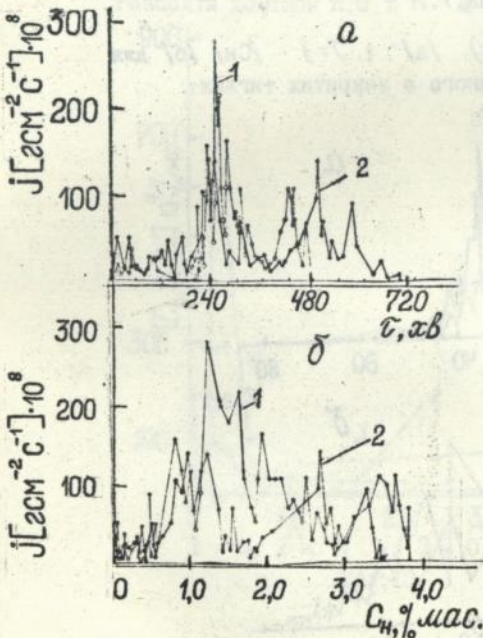


- 1 - 3 зразки; 2 - 5 зразків

Мал.4.

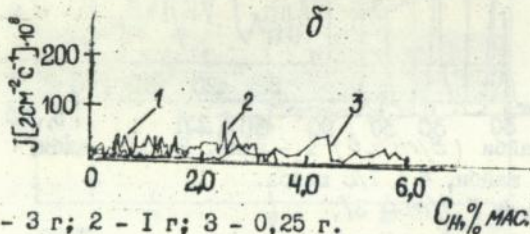
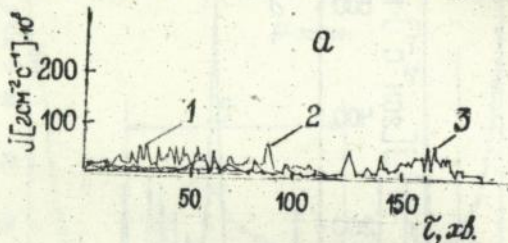


Мал.5.



Мал.6.

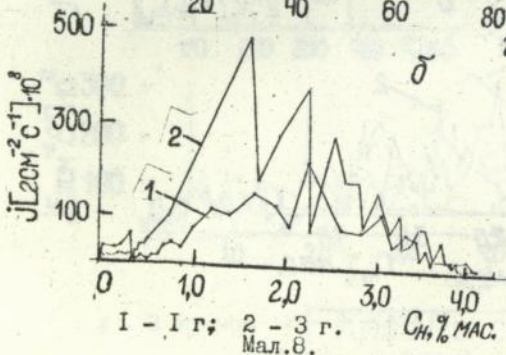
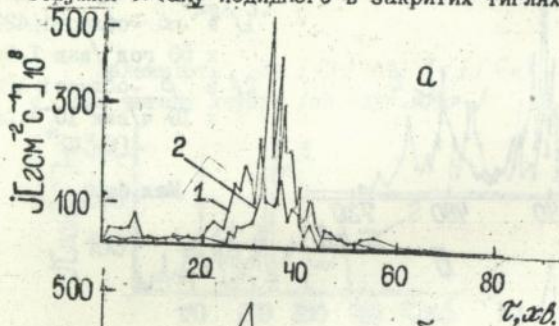
Залежність  $J = f(\tau)$  (а) і  $J = f(C_H)$  (б)  
 для стружки титану йодидного в закритому контейнері



1 - 3 г; 2 - 1 г; 3 - 0,25 г.

Мал.7.

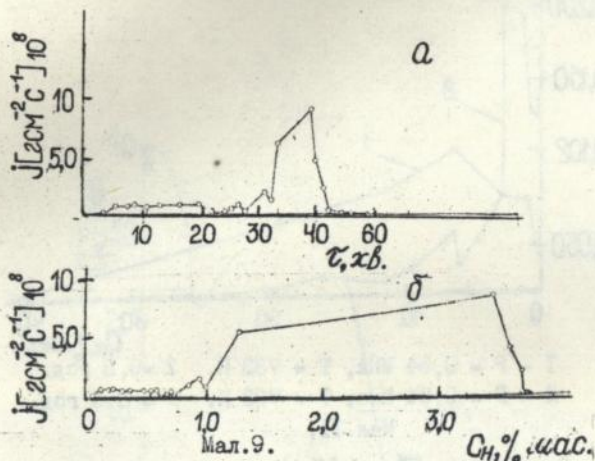
Залежність  $J = f(\tau)$  /а/ і  $J = f(C_H)$  /б/ для  
 стружки титану йодидного в закритих тиглях.



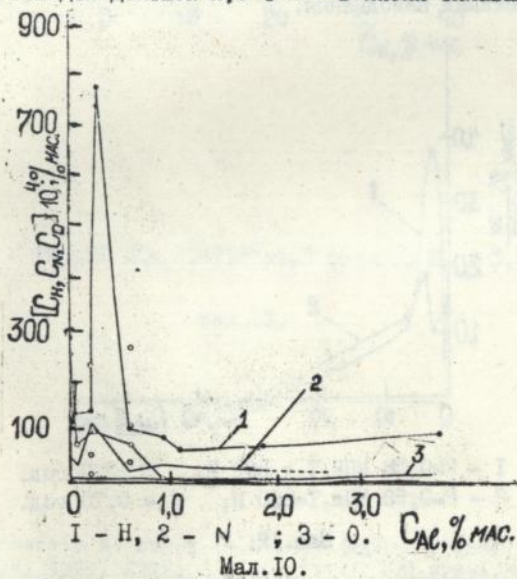
1 - 1 г; 2 - 3 г.

Мал.8.

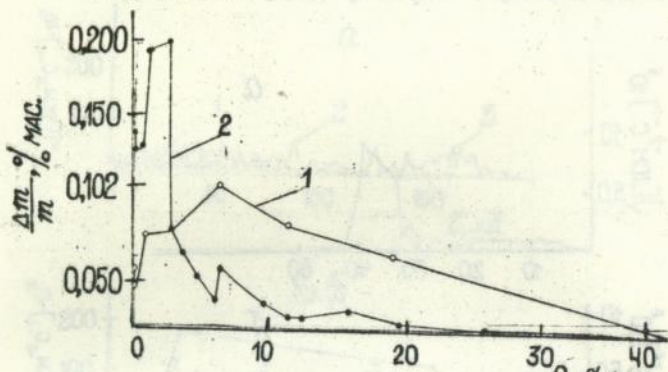
Залежність  $J = f(\tau)$  /а/ і  $J = f(C_N)$  /б/  
 для порошку в закритому тиглі / $m \sim 1$  г/



Розподіл домішок Н, О і N в литих сплавах:



Концентраційна залежність поглинутого водню  
в сплавах Ti-Al

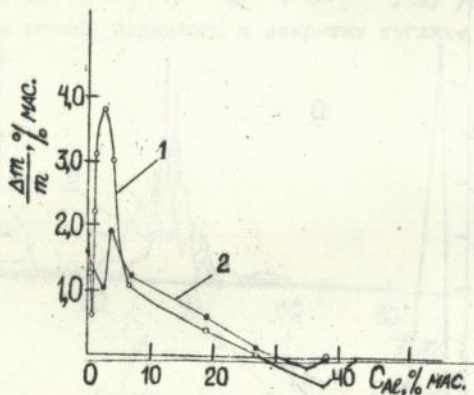


1 -  $P = 0,54$  МПа,  $T = 733$  К.  $\tau = 0,3$  год.

2 -  $P = 0,54$  МПа,  $T = 733$  К.  $\tau = 8,5$  год.

Мал. I.I.

Залежність  $\frac{\Delta m}{m} = f(C_{Al})$ , одержана при різних режимах наводнення.

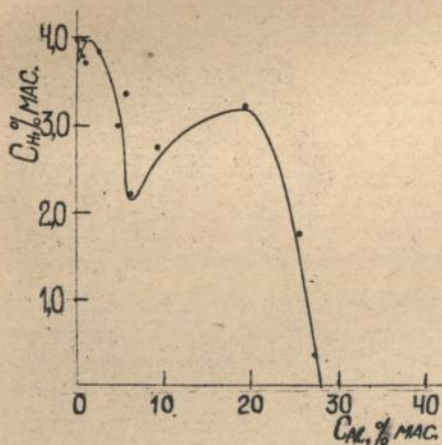


1 -  $P = 0,58$  МПа,  $T = 800$  К,  $\tau = 2,0$  год.

2 -  $P = 0,58$  МПа,  $T = 860$  К,  $\tau = 0,75$  год.

Мал. I.2.

Залежність  $S_n = f(C_{\text{ле}})$



$P=0,55$  МПа,  $T=718^{\circ}\text{C}$  x 4,5 год + 803 К, x 6,5 год.

Мал.13.

AB 30.493