

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.66.Dk, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 68.43.Vx, 81.40.Ef, 88.30.rd

Влияние фазового и структурного состояния на процесс гидридообразования в сплаве 57,2 ат.% Ti–21,2 ат.% Fe–21,6 ат.% Mn

В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Исследовано влияние структуры и фазового состава на кинетические параметры процессов гидрирования и дегидрирования сплава 57,2 ат.% Ti–21,2 ат.% Fe–21,6 ат.% Mn в литом и отожжённом состоянии. Установлено, что присутствие в сплаве кристаллов β (Ti, Fe, Mn) твёрдого раствора позволяет за один цикл нагрев–охлаждение без предварительной термобработки получить гидрид на основе интерметаллида Ti(Fe, Mn) с максимальным содержанием водорода.

Досліджено вплив структури і фазового складу на кінетичні параметри процесів гідрування та дегідрування сплаву 57,2 ат.% Ti–21,2 ат.% Fe–21,6 ат.% Mn у литому і відпаленому станах. Встановлено, що присутність у сплаві кристалів β (Ti, Fe, Mn) твердого розчину дозволяє за один цикл нагрівання–охолодження без попереднього термічного оброблення одержати гідрид на основі інтерметаліду Ti(Fe, Mn) з максимальним вмістом водню.

The influence of the structure and phase composition of the 57.2 at.% Ti–21.2 at.% Fe–21.6 at.% Mn alloy in both as-cast and annealed states on the kinetic parameters of hydrogenation and dehydrogenation processes are investigated. As shown, the presence of β (Ti, Fe, Mn) solid solution crystals without preliminary heat treatment during one heating–cooling cycle allows to obtain hydride based on Ti(Fe, Mn) intermetallic with maximum content of hydrogen.

Ключевые слова: гидриды, кинетика гидрирования, сорбционная емкость, десорбция, твердые растворы, сплавы на основе титана, интерметаллиды.

(Получено 1 ноября 2012 г.; окончат. вариант — 16 апреля 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Обычные методы хранения и транспортировки жидкого и газообразного водорода неудобны по целому ряду причин: высокое давление, значительная масса и объем контейнеров в расчете на единицу массы газа, большие затраты энергии на сжижение [1, 2]. Поэтому наиболее перспективным для решения этих проблем является использование водорода в связанном состоянии — в виде металлических гидридов, которым, прежде всего, должны быть присущи: обратимость процессов поглощения и выделения, высокие сорбционная емкость и скорость реакции взаимодействия с водородом. Основой таких аккумуляторов водорода в большинстве случаев являются интерметаллиды, и в частности, TiFe [2, 3]. Этот материал обладает всеми выше перечисленными свойствами, а также целым рядом преимуществ, основными из которых являются доступность исходных компонентов и низкая стоимость их получения [3].

Активация поверхности, предшествующая гидрированию сплава TiFe, является наиболее энергоемкой операцией. Поэтому усилия многих исследователей направлены на поиск легирующих добавок к этому сплаву, которые бы упростили или удешевили этот процесс. Известно, что легирование хромом, цирконием, марганцем и ванадием в количестве 5–30 ат. % улучшает параметры гидрирования интерметаллида TiFe [3]. Например, легирование сплава марганцем $Ti(Fe_{0,8}Mn_{0,2})$ позволяет значительно снизить рабочее давление и при этом увеличить реальную сорбционную ёмкость [4]. В работе [5] установлена возможность увеличения водородной ёмкости без применения предварительной термической активации за счет использования гетерофазных сплавов.

Исследование того, каким образом исходная структура и фазовый состав определяют механизм и кинетику процессов сорбция–десорбция литых и отожженных сплавов, является целью данной работы. Исходя из диаграммы состояния Ti–Fe–Mn [6] был выбран состав сплава 57,2 ат. % Ti–21,2 ат. % Fe–21,6 ат. % Mn, заведомо состоящий из β -твердого раствора с высокой водородной емкостью и интерметаллида Ti(Fe, Mn), который при высоких давлениях взаимодействует с водородом при комнатной температуре, образуя два гидроида (TiFe)H и (TiFe)H₂, которые диссоциируют при снятии давления.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сплав был изготовлен методом электродуговой плавки в лабораторной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона с использованием исходных компонентов: йодидного Ti — 99,95, электролитического Mn — 99,9, карбонильного рафинированного Fe — 99,975. Исследования проводили на образ-

цах в литом и отожженном состоянии. Отжиг осуществляли в печи СНВЛ-1.3.1/16М2 в вакууме 10^{-3} Па. Скорость нагрева $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и температура изотермической выдержки 1000°C выбраны такими, чтобы обеспечить максимальную скорость диффузии компонентов сплава, и при этом не допустить его оплавления [6, 7]. Особенностью данного отжига было проведение его в 6 этапов, каждый из которых включал нагрев, изотермическую выдержку в течение 4 часов с последующим охлаждением (суммарная продолжительность выдержки 24 часа). После каждого этапа методом оптической микроскопии на микроскопе Neophot 32 исследовалось изменение микроструктуры. Такой режим был выбран для поиска оптимального времени отжига.

Микроструктуры сплава, как в литом состоянии, так и после отжига (рис. 1), состоят из светлых кристаллов интерметаллида $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})$ и более тёмных кристаллов $\beta(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mn})$ твёрдого раствора. Их сравнение позволяет утверждать, что отжиг приводит к существенному снижению количества кристаллов $\beta(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mn})$ твёрдого раствора, а также к увеличению размера кристаллов интерметаллида $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})$.

Рентгеновский фазовый анализ литого и отожжённого сплавов подтвердил присутствие в них $\beta(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mn})$ твёрдого раствора, который имеет кубическую решетку пространственной группы $1m\text{-}3m$ (символ Пирсона $cI2$, прототип W) и интерметаллида $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})$ с кубической решеткой пространственной группы $Pm\text{-}3m$ (символ Пирсона $cP2$, прототип CsCl). Параметры кристаллических решёток приведены в таблице.

Легирование титана железом и марганцем позволяет стабилизировать β -фазу при комнатной температуре, что обеспечивает увеличение количества поглощенного водорода, так как сорбционная ёмкость $\beta(\text{Ti})$ значительно выше, чем $\alpha(\text{Ti})$ [8].

Особенности взаимодействия сплава в литом и отожженном состоянии с водородом изучали методом Сивертса на установке

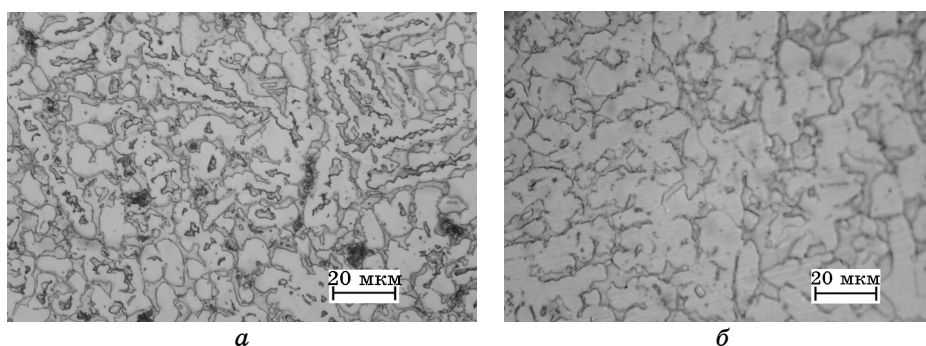


Рис. 1. Микроструктура сплава: *a* — литой, *б* — отожженный (24 часа).

ТАБЛИЦА. Изменение параметров кристаллических решёток фаз в литом и отожженном сплаве 57,2 ат.% Ti–21,22 ат.% Fe–21,62 ат.% Mn.

Состояние	Параметры кристаллических решёток $\pm 0,0009$, нм		$T_{пр}$, °C	C_H , % мас.
	$\beta(\text{Ti, Fe, Mn})$	$\text{Ti}(\text{Fe, Mn})$		
	$\delta(\text{Ti, Fe, Mn})\text{H}_{2-x}$	$\text{Ti}(\text{Fe, Mn})\text{H}_x$		
Литой	$a = 0,3146$	$a = 0,3019$		
Гидрид	$a = 0,4451$	$a = 0,6688$	500 → 200 → 20	0,47 → 2,39
Дегидрид	$a = 0,3457$	$a = 0,3018$	20 → 540	0,69 → 0,24
Отожженный	$a = 0,3147$	$a = 0,3014$		
Гидрид	$a = 0,4440$	$a = 0,6669$	500 → 20	0,20 → 2,07
Дегидрид	$a = 0,3167$	$a = 0,3013$	20 → 540	0,53 → 0,06

ИВГМ-2М [9]. Исследование возможности их гидрирования при комнатной температуре и абсолютном давлении водорода 0,6 МПа с выдержкой в течение 24 часов оказалось безрезультатным. Поглощение водорода было зафиксировано в процессе нагрева (рис. 2) и на протяжении изобарно-изотермической выдержки при температурах 510–540°C и том же давлении.

Температуры начала активного поглощения для обоих состояний в пределах погрешности измерений оказались практически одинаковыми и равными $500 \pm 10^\circ\text{C}$. Они были определены по отклонению экспериментальной кривой от расчетной температурной зависимости давления водорода в реакторе. Было отмечено, что скорости поглощения на начальном этапе отличались вдвое: $\cong 0,006\%$ мас./мин для литого сплава и $\cong 0,003\%$ мас./мин для отожженного. При достижении концентрации $\cong 0,47\%$ мас. для литого сплава и $\cong 0,2\%$ мас. для отожженного, что соответствует составам $(\text{Ti}_{0,572}\text{Fe}_{0,212}\text{Mn}_{0,216})\text{H}_{0,24}$ и $(\text{Ti}_{0,572}\text{Fe}_{0,212}\text{Mn}_{0,216})\text{H}_{0,1}$, процесс сорбции прекращался. Однако поглощение водорода возобновлялось при охлаждении ниже 200°C, и при комнатной температуре сорбционная емкость возрастала до 2,39% мас. для литого сплава и 2,07% мас. для отожженного, что соответствует составам $(\text{Ti}_{0,572}\text{Fe}_{0,212}\text{Mn}_{0,216})\text{H}_{1,24}$ и $(\text{Ti}_{0,572}\text{Fe}_{0,212}\text{Mn}_{0,216})\text{H}_{1,07}$ (см. таблицу).

Учитывая температуру начала активного поглощения и скорость поглощения для обоих состояний можно утверждать, что процесс гидрирования начинается с твёрдого раствора [7]. Уменьшение плотности образовавшегося $\delta(\text{Ti, Fe, Mn})\text{H}_{2-x}$ — гидроксида, по сравнению с исходным $\beta(\text{Ti, Fe, Mn})$ — твёрдым раствором, сопровождается образованием трещин, разрыхляющих материал по всему объёму, и поверхности чистой от оксидной плёнки, что способствует во-

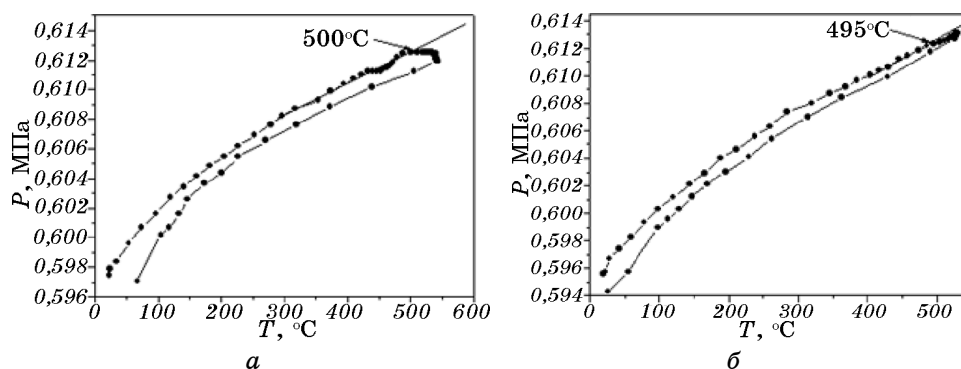


Рис. 2. Изменение давления водорода в реакторе в зависимости от температуры при первом гидрировании сплава 57,2 ат.% Ti–21,22 ат.% Fe–21,62 ат.% Mn: *а* — литого; *б* — отожженного.

зобновлению сорбции во время охлаждения.

Снижение скорости поглощения водорода при температуре гидрирования, а также его концентрации связано с изменением объемного соотношения и существенной разницы водородной ёмкости обеих фаз [7].

По данным рентгеновского фазового анализа продуктов гидрирования сплава в литом и отожженном состояниях (см. табл.) установлено, что в них присутствуют: δ -гидрид на основе твёрдого раствора (Ti, Fe, Mn) H_{2-x} с ГЦК-структурой, гидрид на основе интерметаллида Ti(Fe, Mn) H_{2-x} и следы интерметаллида Ti(Fe, Mn).

Эти результаты дают право предположить, что декомпозиции сплава данного состава при гидрировании не происходит.

Присутствие негидрированного интерметаллида Ti(Fe, Mn) можно объяснить тем, что при снятии давления происходит частичный распад гидрида [3], сопровождаемый выделением водорода из образцов. Это подтверждается тем, что в атмосферных условиях концентрация водорода в литом сплаве снижается до 1,9% мас., а в отожженном до 1,65% мас., соответствуя составам $(Ti_{0,572}Fe_{0,212}Mn_{0,216})H_{0,98}$ и $(Ti_{0,572}Fe_{0,212}Mn_{0,216})H_{0,85}$. Гидрид на основе интерметаллида Ti(Fe, Mn) более стабилен, чем гидрид TiFe. Поэтому выдержка образцов при атмосферном давлении и комнатной температуре к возобновлению процесса дегидрирования не привела.

Понижение давления водорода от 0,6 до 0,0002 МПа приводит к тому, что при комнатной температуре концентрация водорода в продукте гидрирования литого сплава снижается до 1,23% мас., а отожженного — до 1,38% мас. (рис. 3). Возобновление выделения водорода имеет место при повышении степени вакуумирования. При такой обработке концентрация остаточного водорода в литом сплаве снизилась до 0,69% мас., а в отожженном до 0,53% мас., что соот-

ветствует составам $(\text{Ti}_{0,572}\text{Fe}_{0,212}\text{Mn}_{0,216})\text{H}_{0,35}$ и $(\text{Ti}_{0,572}\text{Fe}_{0,212}\text{Mn}_{0,216})\text{H}_{0,27}$. Увеличить количество выделившегося водорода можно нагревом до температуры 540°C . При этом в литом сплаве остается $0,24\%$ мас., а в отожженном $0,06\%$ мас., что соответствует составам $(\text{Ti}_{0,572}\text{Fe}_{0,212}\text{Mn}_{0,216})\text{H}_{0,11}$ и $(\text{Ti}_{0,572}\text{Fe}_{0,212}\text{Mn}_{0,216})\text{H}_{0,03}$.

При таком режиме реверсивная ёмкость сплава в литом состоянии составляет $\cong 89\%$, а в отожженном — $\cong 97\%$, что можно объяснить разным уровнем их метастабильности.

Второй цикл насыщения водородом сплавов в литом и отожженном состояниях проводили при комнатной температуре и давлении $0,23$ МПа. В этом случае поглощение началось уже с первых секунд контакта образца с водородом. Так за первые 5 минут сплав в литом состоянии поглотил $1,1\%$ мас. водорода (при средней скорости $\cong 0,22\%$ мас./мин), а в отожженном состоянии — $1,8\%$ мас. водорода (при средней скорости $\cong 0,36\%$ мас./мин). Дальнейшая выдержка при том же давлении водорода приводит к существенному замедлению скорости до $\cong 0,035\%$ масс./мин для литого сплава и $0,02\%$ масс./мин для отожженного. Количество поглощенного водорода после второго цикла гидрирования в пределах погрешности измерения совпало с аналогичным для первого цикла, т.е. циклирование сорбция–десорбция к увеличению сорбционной емкости сплавов не привело.

Учитывая температуру начала активного поглощения и его скорость для обоих состояний, можно утверждать, что процесс гидрирования активированного (после цикла сорбция–десорбция) образца начинается с интерметаллида $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})$, тогда как роль матричного твердого раствора менее существенна.

Рентгеновским фазовым анализом литого и отожженного сплавов показано, что при данном режиме дегидрирования удаляется извлечь

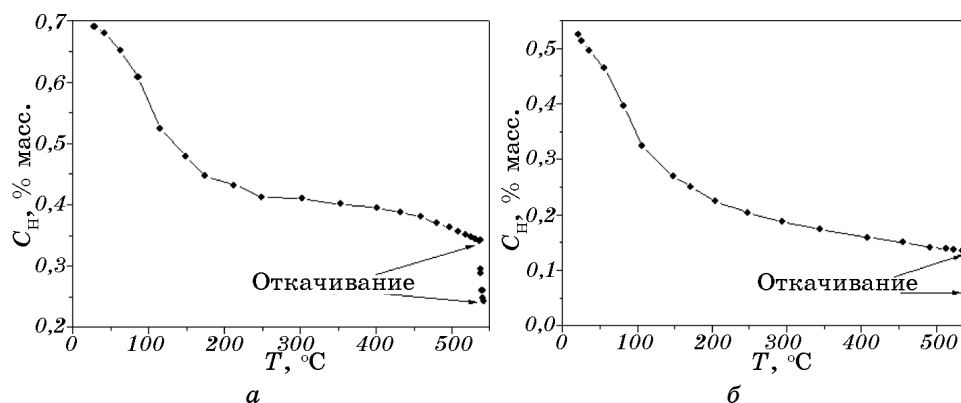


Рис. 3. Зависимость количества остаточного водорода от температуры десорбции: *а* — литой сплав, *б* — отожженный.

практически весь водород из гидрида на основе интерметаллида Ti(Fe, Mn) и частично из $\delta(\text{Ti, Fe, Mn})\text{H}_{2-x}$. Остаточный водород связан, в основном, $\beta(\text{Ti, Fe, Mn})$ твердым раствором (см. табл.).

3. ВЫВОДЫ

1. Легирование интерметаллида TiFe марганцем позволяет повысить стабильность гидрида, получаемого при комнатной температуре и парциальном давлении водорода 0,1 МПа.
2. Уменьшение количества $\beta(\text{Ti, Fe, Mn})$ твердого раствора приводит к снижению средней скорости гидрирования и количества поглощенного водорода, увеличивая реверсивную способность сплава.
3. Скорость гидрирования сплавов, активированных циклом сорбция–десорбция, увеличивается, процесс начинается при комнатной температуре и пониженном давлении водорода.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. McAuliffe, *Hydrogen and Energy* (London: Macmillan: 1980).
2. А. И. Мищенко, *Применение водорода для автомобильных двигателей* (Киев: Наукова думка: 1984).
3. Л. И. Кивало, М. М. Антонова, В. В. Скороход, *Аккумуляция водорода интерметаллидом титан-железо* (Киев: 1983) (Препринт/ИПМ АН УССР, 1983).
4. J. Toepler, O. Bernauer, H. Buchner, and J. Less-Common, *Metals*, **74**, No. 2: 385 (1980).
5. V. Ivanchenko, T. Pryadko, V. Dekhtyarenko, and T. Kosorukova, *Chem. Metals and Alloys*, **1**, No. 2: 133 (2008).
6. Y. Murakami and T. Enjuo, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **22**: 328 (1958).
7. В. А. Дехтяренко, *Взаємодія водню з евтектичними сплавами систем Ti–Zr–Mn та Ti–Fe–Mn* (Автореф. дис. ... канд. техн. наук) (Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 2011).
8. P. Dantzer, O. J. Kleppa, and M. E. Melnichuk, *J. Chem. Phys.*, **64**: 139 (1976).
9. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Заводская лаборатория*, **7**: 41 (1990).