

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Dk, 61.72.Ff, 68.43.Mn, 88.30.rd

### Влияние фазы Лавеса на процессы гидридообразования в гетерофазных сплавах системы Ti–Fe–Mn

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

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

Исследовано влияние фазы Лавеса на кинетические параметры процессов гидрирования и дегидрирования гетерофазных сплавов системы Ti–Fe–Mn. Установлено, что процесс поглощения водорода начинается с гидрирования  $\lambda$ -фазы. Показано, что присутствие в сплаве  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}$  на порядок повышает скорость и на  $50^\circ\text{C}$  снижает температуру начала активного поглощения. Наличие в интерметаллиде  $\text{TiFe}_2$  марганца позволяет получить гидрид  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}\text{H}_{2-x}$  при физико-химических условиях наводороживания интерметаллида  $\text{TiFe}$ .

Досліджено вплив фази Лавеса на кінетичні параметри процесів гідрування і дегідрування гетерофазних стопів системи Ti–Fe–Mn. Встановлено, що процес поглинання водню починається з гідрування  $\lambda$ -фази. Показано, що присутність у стопі  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}$  на порядок підвищує швидкість і на  $50^\circ\text{C}$  знижує температуру початку активного поглинання. Наявність у інтерметаліді  $\text{TiFe}_2$  марганцю уможливорює одержати гідрид  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}\text{H}_{2-x}$  при фізико-хімічних умовах наводнювання інтерметаліду  $\text{TiFe}$ .

The effect of Laves phase on the kinetic parameters of hydrogenation and dehydrogenation processes of the Ti–Fe–Mn heteroalloys is investigated. As revealed, the absorption of hydrogen starts with hydrogenation of the  $\lambda$ -phase. As shown, the presence of  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}$  phase in the alloy increases the hydrogenation rate by one order and reduces the temperature, at which the absorption starts, by  $50^\circ\text{C}$ . The presence of manganese in the intermetallic  $\text{TiFe}_2$  allows obtaining the  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}\text{H}_{2-x}$  hydride under physicochemical conditions of hydrogenation of the intermetallic  $\text{TiFe}$  compound.

**Ключевые слова:** гетерофазные сплавы, гидрирование, дегидрирование, сорбционная ёмкость, реверсивная ёмкость.

*(Получено 6 августа 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Области промышленного применения гидридообразующих материалов постоянно расширяются. Они, являясь источниками получения атомарного или молекулярного водорода высокой чистоты, представляют практический интерес для всех основных отраслей энергетики. Так, в атомной энергетике их использование связано с созданием термостабильных замедлителей и конструкционных материалов специального назначения, в термоядерной энергетике — с созданием первой стенки термоядерных реакторов, в водородной энергетике — с аккумулярованием, безопасным хранением, транспортировкой и контролируемым выделением больших количеств водорода [1]. При создании таких аккумуляторов часто используются интерметаллиды, среди которых существуют соединения, быстро поглощающие значительное количество водорода даже при комнатной температуре и обладающие способностью его длительного хранения в стационарных сооружениях и на транспорте, а также легко выделяющие водород при незначительном нагреве и изменении давления.

В системе Ti–Fe существует три интерметаллида TiFe, TiFe<sub>2</sub> и Ti<sub>2</sub>Fe. Для аккумулярования водорода наиболее перспективным является интерметаллид TiFe [2–4], который при высоких давлениях взаимодействует с водородом при комнатной температуре, образуя два гидрида TiFeH и TiFeH<sub>2</sub>. Однако они нестабильны и диссоциируют при снятии давления. К тому же, процесс гидрирования данного интерметаллида требует проведения довольно сложных и энергоёмких операций по предварительной активации поверхности.

Присутствие в составе сплавов фазы TiFe<sub>2</sub> облегчает процессы активации, но она не реагирует с водородом при физико-химических условиях гидрирования TiFe [5], а, следовательно, её присутствие даже в незначительном количестве может привести к снижению водородной ёмкости [6, 7].

Легирование интерметаллида TiFe марганцем позволяет повысить стабильность получаемого гидрида [8], упростить процесс активации поверхности, значительно снизить рабочее давление и при этом увеличить сорбционную ёмкость [9]. Мы считаем, что такое улучшение кинетических параметров гидрирования возможно и для фазы Лавеса Ti(Fe,Mn)<sub>2</sub>. Также увеличение водородной ёмкости без применения предварительной термической активации возможно за счёт использования в качестве аккумуляторов гетерофазных сплавов [10].

Целью данной работы является исследование влияния фазы Лавеса на процессы гидридообразования в гетерофазных сплавах системы Ti–Fe–Mn.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из диаграммы состояния Ti–Fe–Mn, [11], были выбраны сплавы состава 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn и 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn, которые достоверно обеспечили наличие в фазовом составе сплавов: интерметаллида Ti(Fe,Mn), взаимодействующего с водородом при высоких давлениях уже при комнатной температуре;  $\beta$ (Ti,Fe,Mn) — твёрдого раствора, обладающего высокой водородной ёмкостью; различной объёмной доли фазы Лавеса Ti(Fe,Mn)<sub>2-y</sub>, характеризующейся удобными в эксплуатации рабочими температурами, лёгкостью активации поверхности, а также высокой скоростью реакции гидрирования.

Сплавы были изготовлены в электродуговой лабораторной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона с использованием исходных компонентов: йодидного Ti — 99,95, электролитического Mn — 99,9, карбонального рафинированного Fe — 99,975.

Металлографические исследования, проведённые методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6490 LA, показали, что структура сплава 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn состоит из кристаллов твёрдого раствора  $\beta$ (Ti,Fe,Mn) (темно-серый цвет), кристаллов Ti(Fe,Mn) (серый цвет) и кристаллов  $\lambda$ -фазы (светло-серый цвет) (рис. 1, а). По данным локального рентгеноспектрального анализа состав темно-серой фазы соответствует 65,7Ti–13,2Fe–21,1Mn, серой — 55,3Ti–22,2Fe–22,5Mn, светло-серой — 44,5Ti–20,9Fe–34,6Mn.

Рентгеновский фазовый анализ (рис. 2, а) подтвердил наличие в сплаве  $\beta$ (Ti,Fe,Mn)-твёрдого раствора, который имеет кубическую решётку пространственной группы  $1m-3m$  (символ Пирсона  $cI2$ , прототип W), интерметаллида Ti(Fe,Mn) с кубической решёткой пространственной группы  $Pm-3m$  (символ Пирсона  $cP2$ , прототип

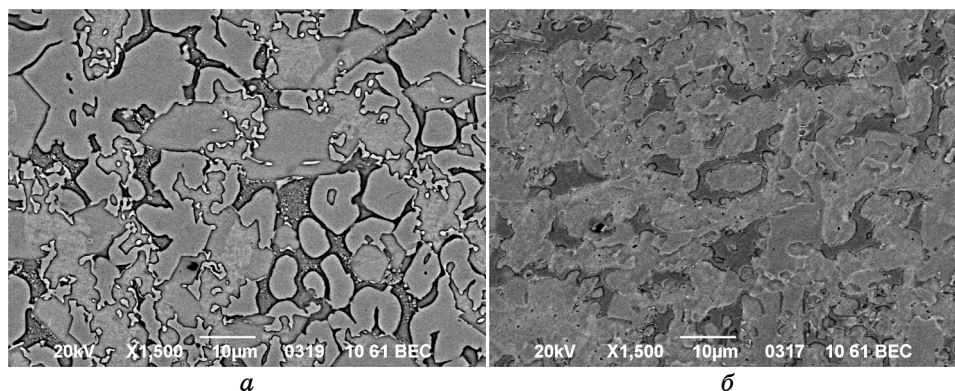


Рис. 1. Микроструктура литых сплавов: 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn (а), 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn (б).

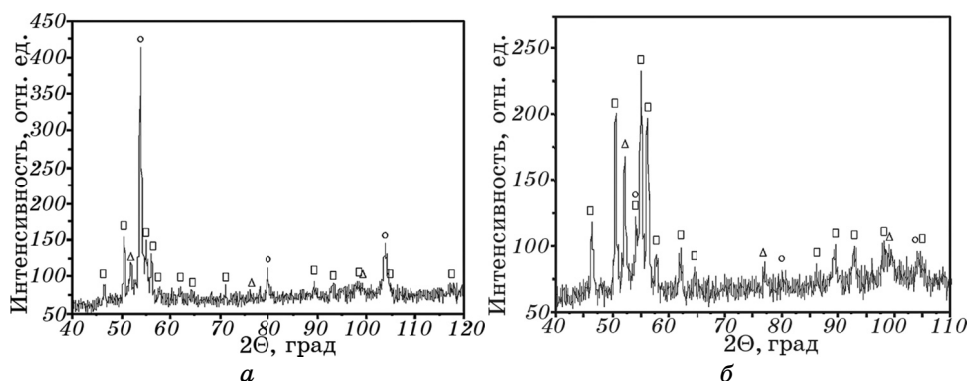


Рис. 2. Дифрактограмма литых сплавов: 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn (а), 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn (б);  $\Delta$  —  $\beta(\text{Ti,Fe,Mn})$ ;  $\circ$  —  $\text{Ti(Fe,Mn)}$ ;  $\square$  —  $\text{Ti(Fe,Mn)}_{2-y}$ .

CsCl). Также на дифрактограмме обнаружены рефлекссы фазы Лавеса  $\text{Ti(Fe,Mn)}_{2-y}$  с гексагональной решёткой пространственной группы  $P63/mmc$  (символ Пирсона  $hP12$ , прототип  $\text{MgZn}_2$ ). Параметры кристаллических решёток приведены в табл.

В структуре гетерофазного сплава 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn (рис. 1, б) доминирует фаза Лавеса (серый цвет, состав 48,0Ti–12,7Fe–39,3Mn). Также в ней присутствуют кристаллы  $\beta(\text{Ti,Fe,Mn})$  (темно-серый цвет, состав 66,5Ti–9,9Fe–23,6Mn).

По данным рентгеновского фазового анализа (рис. 2, б) в данном сплаве имеются те же фазы, что и в сплаве 56Ti–18,5Fe–25,5Mn, но исходя из малой интенсивности рефлекссов интерметаллида  $\text{Ti(Fe,Mn)}$  его количество настолько мало, что эта фаза не была обнаружена металлографически.

Параметры кристаллических решёток приведены в табл.

Особенности взаимодействия сплавов с водородом изучали методом Сивертса на установке ИВГМ-2М [12]. Исследование возможности их гидрирования при комнатной температуре и абсолютном давлении водорода 0,6 МПа с выдержкой в течение 24 часов показало, что при данных условиях поглощение водорода не происходит. Поглощение водорода было зафиксировано в процессе нагрева (рис. 3, а, б) и на протяжении изобарно-изотермической выдержки при том же давлении.

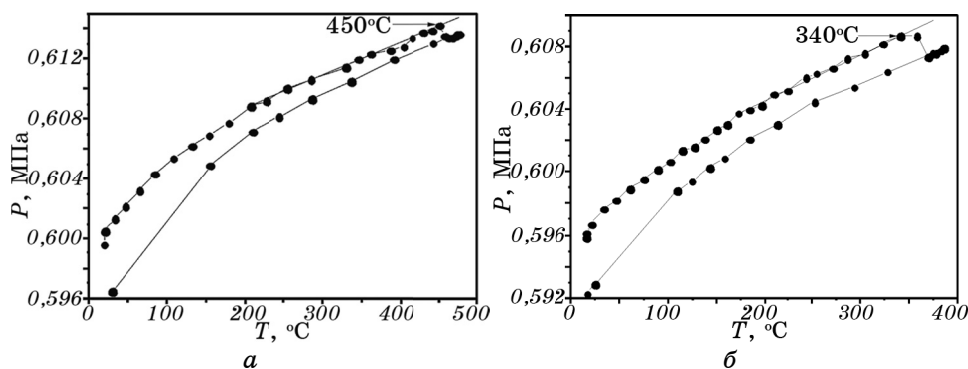
По отклонению экспериментальной кривой  $P = f(T)$  от расчётной зависимости давления водорода в реакторе было определено, что температура начала его активного поглощения для сплава 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn составляет 450°C. Средняя скорость на начальном этапе составляет 0,065% мас./мин. При достижении концентрации водорода 0,36% мас., что соответствует составу  $(\text{Ti}_{0,562}\text{Fe}_{0,185}\text{Mn}_{0,255})\text{H}_{0,18}$ , процесс сорбции останавливался. Дальнейшая выдержка при температуре 470°C в течение 20 минут к увеличению концентрации поглощённо-

**ТАБЛИЦА.** Изменение параметров кристаллических решёток фаз исследуемых сплавов.

Сплав	Состояние сплава	Параметры кристаллических решёток, ±0,0009, нм			$T_{пр}$ , °C	$C_H$ , % мас.
		$\beta(Ti, Fe, Mn)$	$Ti(Fe, Mn)$	$Ti(Fe, Mn)_{2-y}$		
		$\delta(Ti, Fe, Mn)H_{2-x}$	$Ti(Fe, Mn)H_x$	$Ti(Fe, Mn)_{2-y}H_x$		
56,0Ti 18,5Fe 25,5Mn	литой	$a = 0,3135$	$a = 0,3014$	$a = 0,4903$ $c = 0,8045$	450 → → 200 → → 20	0,36 → → 2,06
	гидрид	$a = 0,4430$	$a = 0,6690$	$a = 0,5243$ $c = 0,8602$		
	дегидрид	$a = 0,3458$	$a = 0,3013$	$a = 0,4894$ $c = 0,8030$		
52,3Ti 11,6Fe 36,1Mn	литой	$a = 0,3117$	$a = 0,3009$	$a = 0,4909$ $c = 0,8056$	340 → → 150 → → 20	0,70 → → 1,90
	гидрид	$a = 0,4485$	$a = 0,6635$	$a = 0,5182$ $c = 0,8503$		
	дегидрид	$a = 0,3474$	$a = 0,3013$	$a = 0,4901$ $c = 0,8041$		

го водорода не привела. Однако гидрирование возобновляется при охлаждении ниже 200°C и при комнатной температуре водородная ёмкость возрастает до 2,06% мас. ((Ti<sub>0,562</sub>Fe<sub>0,185</sub>Mn<sub>0,255</sub>)H<sub>1,07</sub>).

Для сплава 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn температура начала активного поглощения водорода равна 340°C. Средняя скорость поглоще-



**Рис. 3.** Изменение давления водорода в реакторе в зависимости от температуры при первом гидрировании сплавов: 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn (а), 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn (б).

ния составляет 0,07% мас./мин. Процесс гидрирования прекращается при достижении концентрации водорода в образце 0,7% мас.  $(\text{Ti}_{0,523}\text{Fe}_{0,116}\text{Mn}_{0,361})\text{H}_{0,36}$ , и возобновляется при охлаждении ниже 150°C. При комнатной температуре сорбционная ёмкость возрастает до 1,9% мас.  $(\text{Ti}_{0,523}\text{Fe}_{0,116}\text{Mn}_{0,361})\text{H}_1$  (см. табл.).

Сравнивая кинетические параметры гидрирования сплавов 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn и 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn, можно утверждать, что увеличение количества фазы Лавеса  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}$  приводит к понижению температуры начала активного поглощения на 110°C и повышению скорости поглощения водорода, но при этом незначительно снижается сорбционная ёмкость.

По данным рентгеновского фазового анализа продуктов гидрирования сплавов установлено, что в них присутствуют:  $\delta$ -гидрид на основе твёрдого раствора  $(\text{Ti},\text{Fe},\text{Mn})\text{H}_{2-x}$  с ГЦК-структурой; гидрид на основе интерметаллида  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})\text{H}_{2-x}$ ; гидрид на основе фазы Лавеса  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}\text{H}_x$ .

В сплаве 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn также обнаружены следы интерметаллида  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})$ . Присутствие негидрированного  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})$  можно объяснить тем, что при снятии давления происходит частичный распад гидрида на основе этого интерметаллида [1], хотя он более стабилен, чем гидрид  $\text{TiFe}$  [8].

Эти результаты дают право предположить, что декомпозиционирования сплавов данных составов при гидрировании не происходит.

Существенное увеличение параметров кристаллической решётки фазы Лавеса  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}$  после гидрирования указывает на то, что частичная замена атомов железа на марганец приводит к улучшению сорбционных свойств этой фазы, а именно к возможности её гидрирования при физико-химических условиях гидрирования интерметаллида  $\text{TiFe}$ , что, исходя из литературных данных [3], считалось невозможным.

Учитывая температуру начала активного поглощения и скорость поглощения для сплавов 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn и 57,2Ti–21,2Fe–21,6Mn можно утверждать, что процесс поглощения водорода начинается с гидрирования фазы Лавеса  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}$  [13].

Понижение давления водорода от 0,6 до 0,0002 МПа приводит к тому, что при комнатной температуре концентрация водорода в продуктах гидрирования сплавов 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn и 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn снижается до 1,26% мас. и до 1,24% мас. соответственно. Возобновление выделения водорода имеет место при повышении степени вакуумирования. При такой обработке концентрация остаточного водорода снизилась до 0,65% мас. и 0,78% мас. для вышеуказанных сплавов, соответственно, что отвечает составам  $(\text{Ti}_{0,562}\text{Fe}_{0,185}\text{Mn}_{0,255})\text{H}_{0,33}$  и  $(\text{Ti}_{0,523}\text{Fe}_{0,116}\text{Mn}_{0,361})\text{H}_{0,4}$ .

Увеличить количество выделенного водорода возможно за счёт нагрева до температуры 540°C (рис. 4, а, б). Тогда в сплаве 56,0Ti–

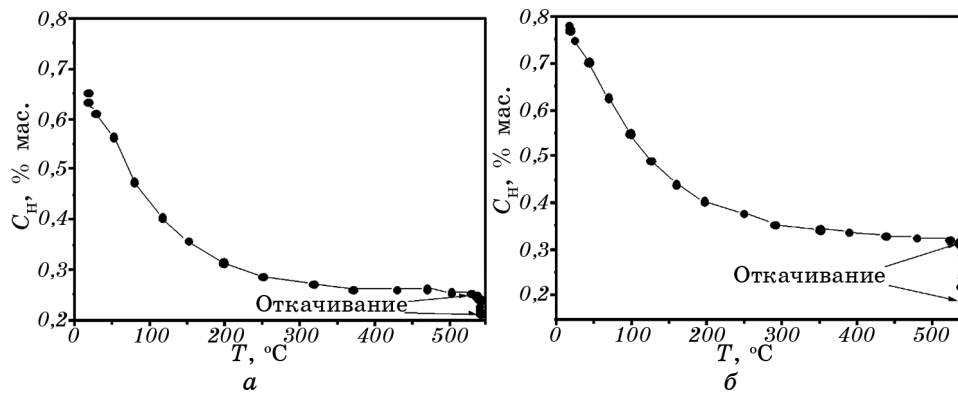


Рис. 4. Зависимость количества остаточного водорода от температуры десорбции: 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn (а), 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn (б).

18,5Fe–25,5Mn остаётся 0,21% мас., а в 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn — 0,19% мас., что соответствует составам  $(\text{Ti}_{0,562}\text{Fe}_{0,185}\text{Mn}_{0,255})\text{H}_{0,1}$  и  $(\text{Ti}_{0,523}\text{Fe}_{0,116}\text{Mn}_{0,361})\text{H}_{0,1}$ .

При таком режиме дегидрирования реверсивная ёмкость данных сплавов составляет  $\approx 90\%$ .

Активации поверхности сплавов 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn и 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn за счёт первого цикла сорбция–десорбция достаточно, чтобы второй цикл их гидрирования начался при комнатной температуре и давлении 0,23 МПа уже с первых секунд контакта образца с водородом. Так за первые 5 минут сплав 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn, при средней скорости сорбции  $\approx 0,32\%$  мас./мин, поглотил 1,60% мас. водорода, а 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn, при средней скорости  $\approx 0,30\%$  мас./мин — 1,51% мас. Дальнейшая выдержка при том же давлении водорода приводит к существенному замедлению скорости до  $\approx 0,017\%$  мас./мин для сплава 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn и 0,013% мас./мин для 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn. Циклирование типа гидрирование–дегидрирование к увеличению количества поглощённого водорода сплавов не приводит, однако улучшает кинетические параметры, путём понижения давления и температуры начала поглощения, а также значительно сокращая время достижения максимально возможной сорбционной ёмкости. Учитывая скорость и температуру начала активного поглощения водорода для обоих сплавов, можно утверждать, что гидрирование активированных (после цикла сорбция–десорбция) образцов сплавов начинается с фазы Лавеса  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{2-y}$  с последующим вовлечением в процесс сорбции при комнатной температуре интерметаллида  $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})$  и  $\beta$ -твёрдого раствора.

При гидрировании активированных сплавов только в сплаве 52,3Ti–11,6Fe–36,1Mn было зафиксировано самопроизвольное разо-

гревание реактора, то есть реакция поглощения — экзотермическая. Отсутствие этого эффекта при насыщении водородом образцов других сплавов может быть объяснено отсутствием (сплав 57,2Ti–21,2Fe–21,6Mn [8]) или малым количеством (сплав 56,0Ti–18,5Fe–25,5Mn) фазы Лавеса  $Ti(Fe, Mn)_{2-y}$ , объёмной доли которой оказывается недостаточно для разогрева значительного объёма реактора.

Сравнивая данные рентгеновского фазового анализа для дегидрированных образцов обоих сплавов можно утверждать, что при таком режиме десорбции удаляется весь водород из гидридов на основе интерметаллидов и происходит распад  $\delta(Ti, Fe, Mn)H_{2-x}$ . Остаточный водород находится в  $\beta(Ti, Fe, Mn)$ -твёрдом растворе (см. табл.).

### 3. ВЫВОДЫ

1. Частичная замена железа на марганец в интерметаллиде  $TiFe_2$  приводит к улучшению сорбционных свойств — к возможности его гидрирования при физико-химических условиях взаимодействия с водородом интерметаллида  $TiFe$ .

2. Присутствие в гетерофазных сплавах фазы Лавеса  $Ti(Fe, Mn)_{2-y}$  приводит к значительному повышению скорости поглощения водорода, снижению температуры начала активного поглощения на  $100^\circ C$ , практически не снижая их сорбционную ёмкость. Реверсивная ёмкость данных сплавов составляет  $\cong 90\%$ .

3. Гидрирование указанных сплавов, активированных циклом сорбция–десорбция, происходит при комнатной температуре и значительно более низком давлении (0,23 МПа), при этом сорбционная ёмкость остаётся неизменной, а время достижения максимально возможного её значения значительно сокращается.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. McAuliffe, *Hydrogen and Energy* (London: С. А. McAuliffe: 1980).
2. А. И. Мищенко, *Применение водорода для автомобильных двигателей* (Киев: Наукова думка: 1984).
3. Л. И. Кивало, М. М. Антонова, В. В. Скороход, *Аккумулятивное водородное интерметаллидом титан–железо* (Киев: 1983) (Препринт Института проблем материаловедения АН УССР, 1983).
4. М. М. Антонова, А. Б. Сапожникова, *Комбинированные материалы для аккумуляции водорода* (Киев: 1989) (Препринт Института проблем материаловедения АН УССР, 1989).
5. V. A. Lavrenko, V. Z. Mordkovich, V. A. Shvets, and T. V. Khomko, *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering* (Ed. T. C. Saetre) (The Netherlands: Kluwer Academic: 1998), p. 353.
6. G. D. Sandrock, *Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage (Geilo, 1977)* (Oxford: Pergamon Press: 1978), p. 353.



7. J. J. Reilly and R. H. Wiswall, *Inorg. Chem.*, **13**, No. 1: 218 (1974).
8. J. Toepfer, O. Bernauer, and H. Buchner, *J. Less-Common Met.*, **74**, No. 2: 385 (1980).
9. В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 4: 523 (2013).
10. V. Ivanchenko, T. Pryadko, V. Dekhtyarenko, and T. Kosorukova, *Chem. Met. Alloys*, **1**, No. 2: 133 (2008).
11. Y. Murakami and T. Enjuo, *Nippon Kinzoku Gakkai Shi*, **22**: 328 (1958).
12. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Заводская лаборатория*, **7**: 41 (1990).
13. 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).