

PACS numbers: 61.66.Dk, 66.30.je, 68.43.Mn, 81.20.Ev, 88.30.rd

Влияние добавки ванадия на водородную ёмкость и кинетику сорбции–десорбции эвтектического сплава системы Ti–Zr–Mn

В. А. Дехтяренко

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

Исследовано влияние частичной замены титана ванадием на структуру и фазовый состав сплава $Ti_{45,5}Zr_{30}Mn_{22,5}V_2$ в литом состоянии, а также на кинетические параметры процессов гидрирования и дегидрирования. Установлено, что введение ванадия не влияет на процесс сорбции водорода при первом гидрировании, однако температура начала выделения снижается на 25°C . Активированный сплав, прошедший цикл сорбция–десорбция, способен поглощать водород уже при комнатной температуре и давлении 0,23 МПа. Показано, что за два цикла сорбция–десорбция + сорбция можно измельчить сплав в порошок со средним размером частиц $\cong 80$ мкм.

Досліджено вплив часткової заміни титану ванадієм на структуру і фазовий склад стопу $Ti_{45,5}Zr_{30}Mn_{22,5}V_2$ в литому стані, а також на кінетичні параметри процесів гідрування і дегідрування. Встановлено, що введення ванадію не впливає на процес сорбції водню при першому гідруванні, проте температура початку виділення знижується на 25°C . Активованій стоп, що пройшов цикл сорбція–десорбція, здатен поглинати водень вже за кімнатної температури і тиску в 0,23 МПа. Показано, що за два цикли сорбція–десорбція + сорбція можна подрібнити стоп у порошок з середнім розміром частинок $\cong 80$ мкм.

The influence of partial replacement of titanium by vanadium on the structure and phase composition of the cast $Ti_{45,5}Zr_{30}Mn_{22,5}V_2$ alloy and on the kinetic parameters of hydrogenation and dehydrogenation processes is studied. As established, the vanadium introduction does not affect the sorption of hydrogen at the first hydrogenation cycle, however, the temperature of hydrogen desorption reduced by 25°C . The alloy activated by the first sorption–desorption cycle is capable for hydrogen absorption even at room temperature and a pressure of 0.23 MPa. As shown, the bulk alloy can be crushed into the powder with average particle size of $\cong 80$ μm by two cycles of sorption–desorption + sorption.

Ключевые слова: эвтектика, гидрирование, дегидрирование, водородная ёмкость, размер частиц.

(Получено 29 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что использование эвтектических сплавов системы Ti–Zr–Mn в качестве накопителей водорода является очень перспективным, за счёт одновременного присутствия в литом сплаве β-твёрдого раствора на основе титана с высокой водородной ёмкостью и фазы Лавеса (Ti, Zr)Mn_{2-x}. Это обеспечивает удобные в эксплуатации рабочие температуры, лёгкость активации поверхности, а также высокую скорость реакции гидрирования [1]. Известно, что для улучшения водородсорбционных свойств сплавы данной системы дополнительно легируют ванадием [2].

Известно [3], что процесс циклирования сорбция–десорбция используют не только для улучшения водородсорбционных свойств материалов. Исходя из литературных данных [3], указанный процесс также используют для получения порошка заданного размера, поверхность частиц которого очищена от оксидной плёнки.

Цель данного исследования состояла в определении влияния частичной замены титана ванадием в эвтектическом сплаве системы Ti–Zr–Mn на водородную ёмкость, кинетику процесса сорбции–десорбции и степень диспергирования монолитного образца. Исследования выполнялись путём сравнения сплава Ti_{47,5}Zr₃₀Mn_{22,5}, водородсорбционные свойства которого описаны в [1], со сплавом Ti_{45,5}Zr₃₀Mn_{22,5}V₂.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сплав изготовлен методом электродуговой плавки в лабораторной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. В качестве исходных компонентов были использованы йодидный Ti — 99,95, йодидный Zr — 99,975, электролитический Mn — 99,9, электролитический V — 99,5.

Структуру сплава изучали на оптическом микроскопе Neophot 32 при увеличении до 1000×.

На первом этапе данного исследования определяли влияние частичной замены титана ванадием на водородную ёмкость и кинетику процесса сорбции–десорбции. В литом состоянии сплав (рис. 1) представляет собой эвтектику.

Согласно данным рентгеновского фазового анализа, литой сплав состоит из β(Ti, Zr, Mn, V) твёрдого раствора, который имеет куби-

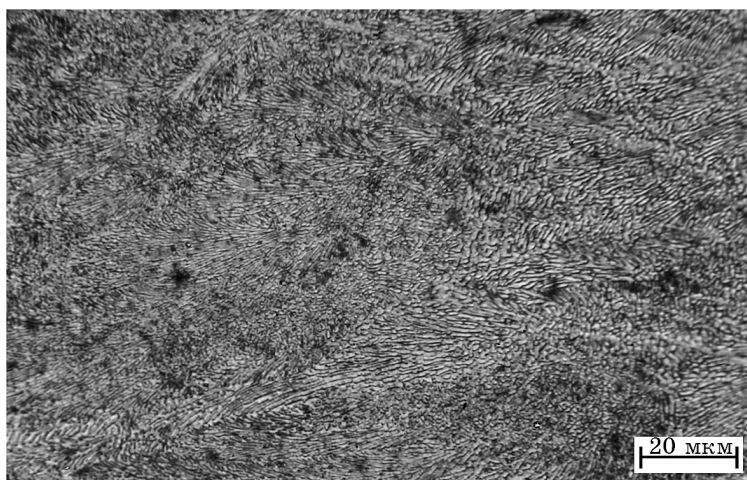


Рис. 1. Микроструктура литого сплава.

ческую решётку пространственной группы $1m-3m$ (символ Пирсона $cI2$, прототип W) и интерметаллида $(Ti, Zr, V)Mn_{2-x}$, который имеет гексагональную решётку пространственной группы $P63/mmc$ (символ Пирсона $hP12$, прототип $MgZn_2$). Кроме того, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) в сплаве присутствуют следы ω -фазы. Параметры кристаллических решёток приведены в таблице.

Исследование взаимодействия сплава с водородом выполняли в аппарате Сиверта в процессе нагрева, конструкция которого описана в [4]. Установлено, что частичная замена титана ванадием не повлияла на кинетику процесса поглощения при первом гидрировании. Начало интенсивного поглощения водорода было зафиксировано при температуре 490°C (рис. 2). После охлаждения до комнатной температуры концентрация поглощённого водорода составила $H/Me \cong 1,58$, что практически совпадает со значением для не-

ТАБЛИЦА. Изменение параметров кристаллических решёток фаз.

Состояние	Параметры кристаллических решёток $\pm 0,0009$, нм		
	$(Ti, Zr, V)Mn_{2-x}$	$\beta(Ti, Zr, Mn, V)$ $\delta(Ti, Zr, Mn, V)H_{2-x}$	$\epsilon(Ti, Zr, Mn, V)H_{2-x}$
Исходный	$a = 0,5196$ $c = 0,8535$	$a = 0,3372$	
Гидрированный	$a = 0,5579$ $c = 0,9163$	$a = 0,4433$	$a = 0,4534$ $c = 0,4680$
Дегидрированный	$a = 0,5203$ $c = 0,8546$	$a = 0,3386$	

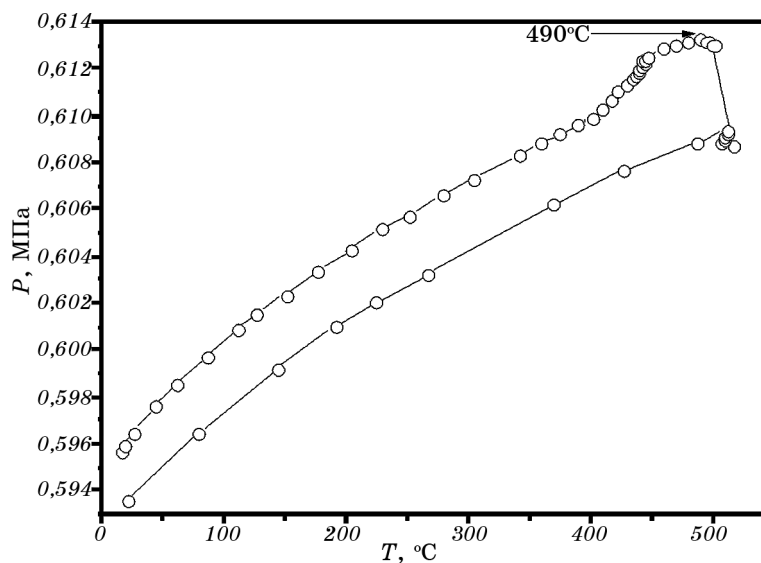


Рис. 2. Изменение давления водорода в реакторе в зависимости от температуры при первом гидрировании сплава.

легированного сплава ($H/Me \cong 1,62$).

Методом РФА установлено, что при гидрировании имеет место образование гидридов только на основе исходных фаз (см. табл.). Можно предположить, что присутствие двух гидридов на основе β -твёрдого раствора с кубической и тетрагональной решёткой связано с частичной десорбцией водорода при снятии давления.

В соответствии с масс-спектрометрическими исследованиями продукта гидрирования сплава $Ti_{45,5}Zr_{30}Mn_{22,5}V_2$, установлено, что выделение водорода при начальном давлении $4 \cdot 10^{-3}$ Па начинается при $\cong 55^\circ C$, что на $25^\circ C$ ниже, чем у нелегированного сплава. При температуре $550^\circ C$ происходит полная десорбция (рис. 3, б, см. табл.).

Сравнивая кривые десорбции для нелегированного сплава с легированным, можно утверждать, что добавка ванадия повлияла не только на температуру начала процесса выделения водорода, но и на характер самой кривой, вместо трёх пиков присутствует только один (рис. 3). Максимум интенсивности выделения водорода сдвигается с $350^\circ C$ на $320^\circ C$. Перегиб на кривой десорбции (рис. 3, б) при $380^\circ C$ связан, очевидно, с включением в процесс десорбции второй фазы.

Сплав (после цикла сорбция–десорбция) обладает активированной поверхностью и начинает поглощать водород уже при комнатной температуре и давлении $0,23$ МПа с первых секунд контакта образца с водородсодержащей средой. Средняя скорость поглоще-

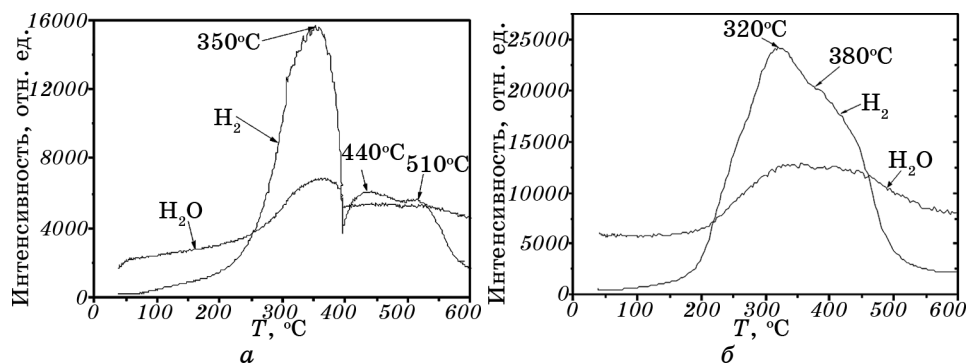


Рис. 3. Зависимость интенсивности выделения водорода от температуры: $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{22.5}$ (а), $Ti_{45.5}Zr_{30}Mn_{22.5}V_2$ (б).

ния $\cong 0,01\%$ масс./мин. Максимальная ёмкость водорода возрастает от $H/Me \cong 1,58$ до $H/Me \cong 1,77$. При повторном гидрировании имело место понижение температуры начала гидрирования с $500^\circ C$ до комнатной. Понижение температуры начала сорбции можно объяснить диспергированием образца при цикле сорбция–десорбция и понижением концентрации кислорода на поверхности и в объёме частиц в результате взаимодействия с выделяющимся атомарным водородом. Об этом свидетельствует появление паров воды (рис. 3), пик образования которой совпадает по температуре с пиком выделения водорода.

Для легированного ванадием сплава дополнительно был выполнен ещё один цикл сорбции–десорбции. Второй цикл десорбции выполнялся при том же начальном давлении, выделение водорода началось с началом нагрева. Третий цикл сорбции выполнялся при тех же параметрах, что и второй. Поглощение началось также с первых секунд контакта образца с водородом, но при этом средняя скорость была значительно выше $\cong 0,38\%$ масс./мин, а сорбционная ёмкость не увеличилась. Увеличение скорости поглощения водорода связано с увеличением реакционной поверхности, обусловленного измельчением частиц.

Вторая задача данного исследования состояла в изучении возможности диспергирования монолитного образца путём обработки в водороде циклированием по режиму сорбция–десорбция. Исследования показали, что после двух циклов сорбция–десорбция + сорбция средний размер частиц составляет $\cong 80$ мкм. Распределение частиц по размерам представлено на рис. 4. Наличие в порошке небольшого количества частиц размером $\cong 10$ мкм позволяет ожидать, что варьирование параметров процесса, таких как количество циклов, температура нагрева при десорбции и давление водорода при сорбции, может обеспечить получение порошков сплава заданной

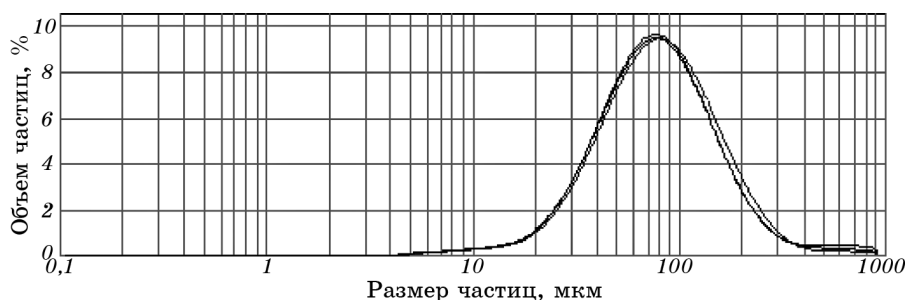


Рис. 4. Распределение частиц по размеру после двух циклов сорбция–десорбция + сорбция.

дисперсности, применяемых при пайке титановых сплавов [5].

3. ВЫВОДЫ

1. Частичная замена титана ванадием не влияет на структуру сплава, в частности сохраняется эвтектическая структура. При первом гидрировании кинетика поглощения водорода нелегированного и легированного ванадием эвтектического сплава является близкой.
2. Скорость гидрирования сплава, активированного циклом сорбция–десорбция, увеличивается, процесс начинается при комнатной температуре и давлении 0,23 МПа.
3. Обработка эвтектического сплава водородом позволяет получать дисперсные высокочистые порошки с температурой плавления соответствующей режиму пайки титановых сплавов на основе алюминидов титана.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. Ivanchenko, T. Pryadko, V. Dekhtyarenko, and T. Kosorukova, *Chem. Metals and Alloys*, **1**, No. 2: 133 (2008).
2. E. A. Anikina and V. N. Verbetsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**: 1344 (2011).
3. В. Н. Вербецкий, *Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов* (Автореферат дисс. ... д-ра хим. наук) (Москва: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова: 1998).
4. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Заводская лаборатория*, **7**: 41 (1990).
5. С. В. Максимова, В. Ф. Хорунов, В. Г. Иванченко, Т. В. Прядко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 4: 497 (2012).

REFERENCES

1. V. Ivanchenko, T. Pryadko, V. Dekhtyarenko, and T. Kosorukova, *Chem.*

- Metals Alloys*, **1**, No. 2: 133 (2008).
2. E. A. Anikina and V. N. Verbetsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**: 1344 (2011).
 3. V. N. Verbetskiy, *Sintez i Svoystva Mnogokomponentnyh Gidridov Metallov* (Thesis ... Dr. Chem. Sci.) (Moscow: M. V. Lomonosov Moscow State Univ.: 1998) (in Russian).
 4. G. F. Kobzenko and A. A. Shkola, *Zavodskaya Laboratoriya*, **7**: 41 (1990) (in Russian).
 5. S. V. Maksimova, V. F. Khorunov, V. G. Ivanchenko, and T. V. Pryadko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 4: 497 (2012) (in Russian).