

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Dk, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 81.20.-n, 84.60.Ve, 88.30.rd

Водородсорбционные свойства композита (Ti–Zr–Mn–V)–Mg

В. А. Дехтяренко

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

Исследованы водородсорбционные свойства композита, состоящего из слитка $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ и порошка Mg. Установлено, что присутствие порошка магния не влияет на кинетику сорбции–десорбции водорода монолитным гетерофазным сплавом $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$. Показано, что монолитный сплав $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ в процессе сорбции водорода диспергируется в порошок гидридов, присутствие которого вызывает частичное гидрирование порошкового магния при температуре 340–420°C и давлении водорода 0,018 МПа.

Ключевые слова: порошок магния, гетерофазный сплав, гидрирование, дегидрирование, водородная ёмкость.

Досліджено воднесорбційні властивості композиту, що складається зі зливку $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ та порошку Mg. Встановлено, що присутність порошку магнію не впливає на кінетику сорбції–десорбції водню монолітним гетерофазним стопом $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$. Показано, що монолітний стоп $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ у процесі сорбції водню диспергується в порошок гідридів, присутність якого спричиняє часткове гідрування порошкового магнію при температурі у 340–420°C і тиску водню у 0,018 МПа.

Ключові слова: порошок магнію, гетерофазний стоп, гідрування, дегідрування, воднева місткість.

Corresponding author: Volodymyr Anatoliyovych Dekhtyarenko
E-mail: vovan_kiev83@mail.ru

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: V. A. Dekhtyarenko, Hydrogen-Sorption Properties of a Composite (Ti–Zr–Mn–V)–Mg, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 2: 167–174 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.02.0167.

The hydrogen-sorption properties of the composite consisted of $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17.5}\text{V}_5$ ingot and Mg powder is investigated. As found, the presence of magnesium powder does not affect the hydrogen sorption-desorption kinetics of bulk heterophase $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17.5}\text{V}_5$ alloy. As shown, the bulk $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17.5}\text{V}_5$ alloy is crushed into hydrides' powder upon hydrogen sorption. The presence of the obtained hydrides' powder led to partial hydrogenation of magnesium powder at a temperature of 340–420°C and a hydrogen pressure of 0.018 MPa.

Key words: magnesium powder, heterophase alloy, hydrogenation, dehydrogenation, hydrogen capacity.

(Получено 20 мая 2015 г.; окончат. вариант — 19 сентября 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Гидриды металлов применяются в водородной энергетике и выполняют разнообразные функции, связанные с аккумулярованием и преобразованием водорода. Металлогидридные аккумуляторы водорода более эффективны, чем устройства хранения водорода в жидком и газообразном состоянии, которые характеризуются высоким давлением, значительной массой и объёмом контейнеров в расчёте на единицу массы водорода, а также большими затратами энергии на сжижение [1, 2]. Один из недорогих гидридообразующих металлов — магний — отличается высокой аккумулирующей способностью (7,65% масс.) и представляет значительный интерес с точки зрения хранения водорода [3, 4]. Однако магний поглощает водород только при высоких давлениях (4–6 МПа), температуре 550°C и отличается крайне медленной кинетикой сорбции и десорбции [5], что существенно затрудняет получение его гидридов.

Гидрид магния можно получить при более мягких параметрах гидрирования в присутствии материалов, являющихся катализаторами этого процесса. В работе [6] изучалось взаимодействие водорода и механической смеси магния с углеродом разных модификаций. Авторами было показано, что добавление углеродных наноматериалов к магнию во время размола в шаровой мельнице приводит к снижению как давления (0,5 МПа) так и температуры (180°C) гидрирования, а также существенно улучшает кинетику процесса.

В работе [7] было показано, что при использовании сплавов магния с редкоземельными металлами существенно улучшается кинетика сорбции. Авторами [8] было показано, что механическая добавка LaNi_5 , которая является донором активного атомарного водорода, значительно ускоряет реакцию гидрирования магния и его сплавов, а также повышает выход гидрида.

Поскольку молекулярный водород переходит в атомарное состояние при контакте с поверхностью материалов-накопителей водо-

рода (например, сплавов на основе титана), то было бы целесообразно установить возможности получения гидрида магния в присутствии этих материалов.

Цель данной работы — установить возможность гидрирования порошка магния путём добавления его к монолитному гетерофазному сплаву системы Ti–Zr–Mn–V. Для исследования был выбран сплав $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ водородсорбционные свойства которого описаны в [9].

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплав $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ получали путём сплавления чистых компонентов в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. С целью снятия напряжений, возникших в материале при кристаллизации и механической обработке, а также гомогенизации слитка, сплав отжигали в течение 70 часов при температуре 900°C в области сосуществования интерметаллида $(Ti, Zr)(Mn, V)_{2-x}$ и твёрдого раствора $\beta(Ti, Zr, Mn, V)$. Более подробно способ получения сплава описан в [9]. Для исследования использовался порошок магния размером ≈ 100 мкм и чистотой 98,5%.

Фазовый состав и параметры кристаллических решёток продуктов гидрирования композита определяли методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М со стандартным гониометром ГУР-8 в монохроматизированном излучении CuK_{α} .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура монолитного сплава $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ как в литом [10] состоянии, так и после отжига, согласно данным рентгенофазового анализа характеризуется наличием интерметаллида $(Ti, Zr)(Mn, V)_{2-x}$ и твёрдого раствора $\beta(Ti, Zr, Mn, V)$.

Монолитный слиток сплава $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ помещали в порошок магния (при соотношении 5:1 по массе) в специальный тигель из четырёх составляющих (данный тигель использовали, чтобы минимизировать потери порошка при откачке), который помещали в реактор установки ИВГМ-2М [11], откачиваемый до 10^{-2} Па, и создавали давление водорода 0,6 МПа. На первом этапе процесс взаимодействия композита (слиток $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ + порошковый Mg) с водородом исследовали при комнатной температуре в течение 24 часов.

Интенсивное поглощение водорода композитом началось через 3 часа (инкубационный период) и продолжалось 3 часа, а дальнейшая выдержка в течение 18 часов к возобновлению процесса не привела. Количество поглощённого водорода композитом при комнатной температуре и давлении водорода 0,6 МПа, составило 2,24% масс.

При пересчёте величины поглощённого водорода на массу сплава $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ можно утверждать, что при таких параметрах гидрирования удалось насытить только сплав, но не порошок магния. Исходя из инкубационного периода (время от напуска водорода в реактор до начала активного поглощения образцом), времени процесса гидрирования, а также водородной ёмкости [9] было установлено, что присутствие порошка магния не повлияло на водородсорбционные свойства сплава $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ при первом гидрировании. На основании этого и раннее полученных результатов [9] можно сделать вывод что, так как водородная ёмкость сплава не поменялась, то при первом гидрировании образовались гидрид на основе интерметаллида $(Ti, Zr)(Mn, V)_{2-x}$ и два гидрида на основе твёрдого раствора $\beta(Ti, Zr, Mn, V)$.

Раннее проведённые исследования [9] показали, что гидрирование монолитного сплава $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ приводит к его диспергированию в порошок, при этом согласно литературным данным [8], основными факторами, влияющими на размер частиц получаемого порошка, являются температура сорбции–десорбции водорода, а также количество циклов. Таким образом, уже при первом гидрировании композита (слиток $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ + порошок Mg) происходит разрушение монолитного сплава и самопроизвольное перемешивание порошков получаемых из него гидридов с порошком магния. Образование такой смеси приводит к увеличению контактной поверхности между порошками магния и полученных гидридов.

После выдержки в течение 24 часов (при давлении 0,6 МПа и комнатной температуре) давление водорода в реакторе снижали от 0,6 до 0,0002 МПа и начинали нагрев полученной смеси гидридов на основе сплава $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ и порошка магния до температуры 420°C (рис. 1.). Снижение давления в указанных пределах проводилось для исследования процесса десорбции водорода из полученных гидридов на основе гетерофазного сплава.

Увеличение давления в реакторе наблюдалось с началом нагрева (рис. 1) за счёт выделения водорода из гидридов на основе сплава $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$. Давление росло до температуры 340°C, дальнейшее увеличение температуры до 420°C привело к уменьшению давления. Эксперименты по десорбции продуктами гидрирования на основе сплава $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ [9] показали, что при непрерывном нагреве до температуры 500°C (начальное давление 0,0002 МПа) давление в системе начнёт расти только с момента начала выделения водорода из гидридов и будет продолжаться до тех пор, пока идёт увеличение температуры. В данном случае, до температуры 340°C наблюдается непрерывный рост давления водорода в реакторе, а выше этой температуры — падение. Можно предположить, что данное снижение давления в реакторе связано с обратным процессом:

началом активного взаимодействия водорода с порошком магния.

Объяснить взаимодействие порошка магния с водородом при таком низком давлении (0,018 МПа), можно исходя из предложенной в [7] схемы (рис. 2). Авторами [7] установлено, что гидриды РЗМ явля-

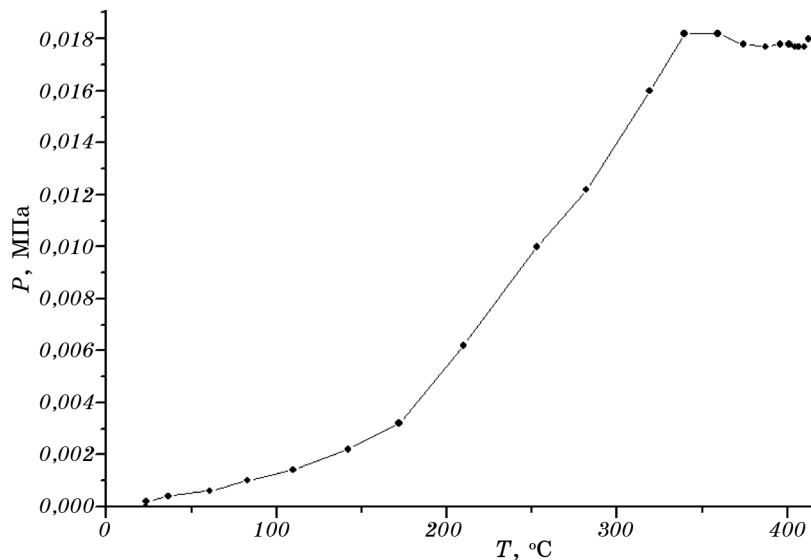


Рис. 1. Зависимость давления водорода от температуры в реакторе при десорбции композита ($\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5 + \text{Mg}$).

Fig. 1. The dependence of hydrogen pressure on the temperature in the reactor at desorption of the ($\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5 + \text{Mg}$) composite.

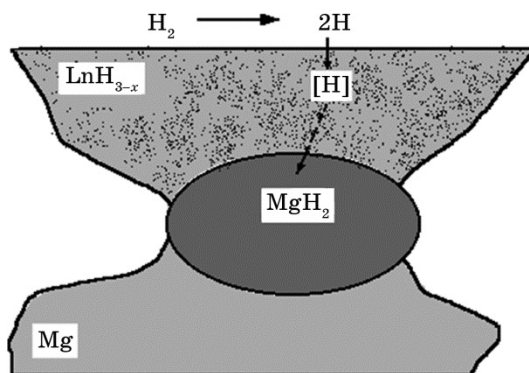


Рис. 2. Схема механизма гидрирования магния в присутствии гидроксида лантаноида [7].

Fig. 2. Scheme of mechanism of magnesium hydrogenation at the presence of lanthanide hydride [7].

ются своеобразными катализаторами реакции гидрирования магния — донорами атомарного водорода. В данном случае, гидриды на основе сплава $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ в местах плотного контакта с порошинками магния являются донорами, как показано на схеме (рис. 2), при этом не требуется создания особых условий для диссоциации молекулы водорода, так как выделяющийся из гидридов водород уже находится в атомарном состоянии, что способствует его облегчённому проникновению в магниевые частицы. В местах неплотного контакта между порошинками магния и гидридов на основе сплава, водород при десорбции на поверхности гидридов переходит из атомарного в молекулярное состояние и уходит в атмосферу реактора.

После первого цикла сорбция–десорбция реактор с полученной смесью порошков охлаждали до комнатной температуры. При комнатной температуре в реакторе увеличивали давление до 0,23 МПа для повторного гидрирования сплава $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$. В таких условиях поглощение водорода началось уже с первых секунд контакта композита с водородсодержащей средой. Сокращение инкубационного периода от нескольких часов до секунд связано с дисперги-

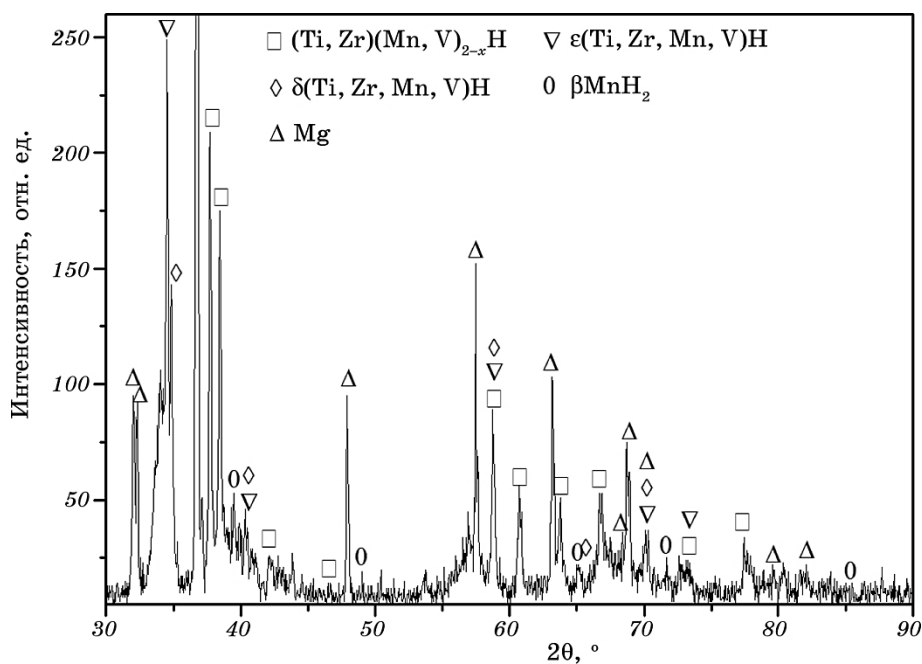


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов гидрирования $(\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5 + \text{Mg})$ -композиата.

Fig. 3. Diffraction pattern for products of hydrogenation of the composite $(\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5 + \text{Mg})$.

ТАБЛИЦА 1. Параметры кристаллических решёток фаз.

TABLE 1. The parameters of the crystal lattices of phases.

±0,0009 нм				
Mg	βMgH_2	$\delta(\text{Ti, Zr, Mn, V})\text{H}_{2-x}$	$\epsilon(\text{Ti, Zr, Mn, V})\text{H}_{2-x}$	$(\text{Ti, Zr})(\text{Mn, V})_{2-x}\text{H}$
$a = 0,3201$	$a = 0,4548$	$a = 0,4476$	$a = 0,4537$	$a = 0,5590$
$c = 0,5198$	$c = 1,101$		$c = 0,4683$	$c = 0,9182$

рованием монолитного образца в порошок. Учитывая инкубационный период и время сорбции [9] можно утверждать, что присутствие порошка магния не влияет на процесс взаимодействия порошка сплава $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ с водородом при повторном гидрировании.

Согласно данным рентгенофазового анализа конечный продукт гидрирования состоял из пяти фаз (рис. 3), а именно, четырёх гидридов и чистого магния. Параметры кристаллических решёток фаз представлены в табл. 1.

4. ВЫВОДЫ

1. Присутствие порошка магния не влияет на кинетику сорбции-десорбции водорода монолитным гетерофазным сплавом $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$.
2. В присутствии порошка гидридов, полученных на основе сплава $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$, происходит частичное гидрирование порошкового магния при температуре 340–420°C и давлении 0,018 МПа, меньших, чем необходимы для гидрирования чистого магния по литературным данным.
3. Полученный эффект частичного гидрирования магния при пониженных давлениях водорода и температуре связан с образованием гидроксида магния $\beta\text{-MgH}_2$ за счёт атомарного водорода, выделяющегося из гидридов на основе сплава $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Легасов, Н. Н. Пономарев-Степной, А. Н. Проценко, *Атомно-водородная энергетика и технология*, 1: 11 (1978).
2. И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев, П. П. Титов, *Атомно-водородная энергетика и технология*, 2: 48 (1979).
3. М. М. Антонова, А. Б. Сапожникова, В. В. Скороход, Д. М. Карпинос, Л. Р. Вишняков, И. М. Шаля, *Порошковая металлургия*, № 6: 63 (1986).
4. М. М. Антонова, А. Б. Сапожникова, В. В. Скороход, Д. М. Карпинос, Л. Л. Рохлин, В. Н. Вербецкий, Л. Р. Вишняков, Н. И. Никитина, С. Н. Клямкин, И. М. Шаля, *Порошковая металлургия*, № 5: 61 (1987).
5. К. Н. Семененко, В. Н. Вербецкий, А. В. Кочуков, А. Н. Сытников, *Вестник*

- МГУ. Сер. 2. Химия, 24, № 1: 16 (1983).
6. А. Д. Рудь, А. М. Лахник, В. Г. Иванченко, В. Н. Уваров, А. А. Школа, В. А. Дехтяренко, В. П. Мельниченко, Л. И. Иващук, Н. Н. Кускова, *Металлофиз. новейшие технол.*, 29, № 11: 1467 (2007).
 7. В. Н. Вербецкий, С. В. Митрохин, *Материаловедение*, 1: 48 (2009).
 8. В. Н. Вербецкий, *Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов* (Автореферат дис. ... д-ра хим. наук) (Москва: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова: 1998).
 9. В. Г. Иванченко, Т. В. Прядко, В. А. Дехтяренко, Д. Г. Саввакин, *Сплав для зберігання водню*, Патент України на винахід № 108340 (Опубл. 10 квітня 2015 р.), бюл. № 7.
 10. В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, В. И. Ничипоренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, 36, № 6: 803 (2014).
 11. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Завод. лаборатория*, 7: 41 (1990).

REFERENCES

1. V. A. Legasov, N. N. Ponomarev-Stepnoy, and A. N. Protsenko, *Atomno-Vodorodnaya Energetika i Tekhnologiya*, 1: 11 (1978) (in Russian).
2. I. V. Berezin, S. D. Varfolomeev, and P. P. Titov, *Atomno-Vodorodnaya Energetika i Tekhnologiya*, 2: 48 (1979) (in Russian).
3. M. M. Antonova, A. B. Sapozhnikova, V. V. Skorokhod, D. M. Karpinos, L. R. Vishnyakov, and I. M. Shalya, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 6: 63 (1986) (in Russian).
4. M. M. Antonova, A. B. Sapozhnikova, V. V. Skorokhod, D. M. Karpinos, L. L. Rokhlin, V. N. Verbetsky, L. R. Vishnyakov, N. I. Nikitina, S. N. Klyamkin, and I. M. Shalya, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 5: 61 (1987) (in Russian).
5. K. N. Semenenko, V. N. Verbetskiy, A. V. Kochukov, and A. N. Sitnikov, *Vestnik MGU. Ser. 2. Khimiya*, 24, No. 1: 16 (1983) (in Russian).
6. O. D. Rud', A. M. Lakhnik, V. G. Ivanchenko, V. M. Uvarov, A. A. Shkola, V. A. Dekhtyarenko, V. P. Melnichenko, L. I. Ivashchuk, and N. I. Kuskova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 29, No. 11: 1467 (2007) (in Russian).
7. V. N. Verbetskiy and S. V. Mitrokhin, *Materialovedenie*, 1: 48 (2009) (in Russian).
8. V. N. Verbetskiy, *Sintez i Svoystva Mnogokomponentnykh Gidridov Metallov* (Thesis of Disser. for ... Dr. Chem. Sci.) (Moscow: M. V. Lomonosov Moscow State University: 1998) (in Russian).
9. V. H. Ivanchenko, T. V. Pryadko, V. A. Dekhtyarenko, and D. H. Savvakin, *Splav dlya Zberigannya Vodnyu*, Patent of Ukraine No. 108340 (Publ. April 10, 2015), Bull. No. 7 (in Ukrainian).
10. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, and V. I. Nychyporenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 36, No. 6: 803 (2014) (in Russian).
11. G. F. Kobzenko and A. A. Shkola, *Zavod. Laboratoriya*, 7: 41 (1990) (in Russian).