

*Д. Р. Черников, Е. С. Бочкарев, А. В. Крохалев, В. О. Харламов,
О. О. Тужиков, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак*

**ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ МІМ ТЕХНОЛОГИИ
ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Ti-Fe***

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: weld@vstu.ru

В исследовании опытным путем доказана возможность получения из смесей порошков титана и железа интерметаллидных материалов системы Ti-Fe при помощи МІМ-технологии и последующего реакционного спекания. Установлено, что структура подобных материалов близка к стабильной равновесной и содержит в качестве основной интерметаллидной фазы TiFe.

Ключевые слова: порошковая смесь, железо, титан, аддитивные технологии, интерметаллид, водород.

*D. R. Chernikov, E. S. Bochkarev, A. V. Krokhaev, V. O. Kharlamov,
O. O. Tuzhikov, S. V. Kuzmin, V. I. Lysak*

**RESEARCH ON THE POSSIBILITY OF OBTAINING HYDROGEN
STORAGE MATERIALS OF THE Ti-Fe SYSTEM USING MIM TECHNOLOGY**

Volgograd State Technical University

The study experimentally proved the possibility of obtaining intermetallic materials of the Ti-Fe system from mixtures of titanium and iron powders using MIM technology and subsequent reaction sintering. It has been established that the structure of such materials is close to stable equilibrium and contains TiFe as the main intermetallic phase.

Keywords: powder mixture, iron, titanium, additive technologies, intermetallic, hydrogen.

© Черников Д. Р., Бочкарев Е. С., Крохалев А. В., Харламов В. О., Тужиков О. О., Кузьмин С. В., Лысак В. И., 2023.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке ВолГТУ в рамках научного проекта № 6/464-22.

Введение

Развитие водородной энергетики требует создания эффективных универсальных топливных систем для стационарных, портативных и мобильных приложений [1]. В настоящее время стремительно развиваются технологии хранения и преобразования водородной энергии с применением интерметаллических (ИМС) соединений типов AB (TiFe, ZrNi), A₂B (Ti₂Fe, Mg₂Ni), AB₅ (LaNi₅) [2]. ИМС на основе Ti-Fe имеют ряд преимуществ, заключающихся в высокой водородной емкости, стабильности, способности работать при комнатной температуре, а также экономической эффективности, связанной прежде всего с низкой стоимостью исходных компонентов [3; 4]. Однако многие ИМС для начала первого процесса насыщения требуют «активации» [4], заключающейся в преодолении препятствий для взаимодействия ИМС с водородом [5]. Последние исследования в этой области показали возможность обойти данное ограничение и одновременно повысить емкостные свойства за счет использования многофазных материалов, включающих в себя кроме TiFe еще и интерметаллидную фазу Ti₂Fe, а также твердый раствор BCC (Ti₄Fe) [6–8].

Решающее значение для коммерциализации разработок водородо-аккумулирующих материалов помимо решения проблемы активации имеет стоимость производства соединений в промышленных масштабах. Типичным способом получения металлгидридных сплавов является плавление (дуговая плавка, индукционная плавка, электронный луч) [9; 10; 11]. Также используются и другие методы, такие как электрохимическое восстановление, механическое легирование, прессование взрывом с последующим спеканием. Номенклатура применяемых методов при этом постоянно расширяется, дополняясь новыми современными технологиями.

В этой связи определенный интерес представляет собой изучение возможности использования для получения многофазных материалов системы Ti-Fe MIM-технологии (Metal Injection Molding) и 3D-печати. Обзор применения MIM-технологии в качестве способа изготовления точных деталей из металл-порошковых композиций рассмотрен в работе [0]. Имеются работы, посвященные разработке порошковых смесей на основе частиц титанового сплава [13; 14] для получения деталей с применением MIM-технологии. В данных работах было показано, что изготовленные мо-

дельные образцы после спекания имели остаточную пористостью $18,8 \pm 0,6$ %. Также с непосредственным применением FDM печати исследована возможность использования MIM-технологии, заключающейся в послойной печати металлополимерным филаментом и последующей термообработке [15]. Авторами установлены технологические режимы FDM печати металлополимерным филаментом, такие как высота слоя, максимальная высота слоя, скорость печати, температура сопла, температура подогрева стола. Еще одним из направлений для MIM-технологии является изготовление композитов с металлической матрицей (КММ). Этот перспективный класс материалов, обладает превосходными физическими и механическими свойствами, что делает их подходящими для конструкционных, автомобильных и аэрокосмических применений. Исследование [16] посвящено созданию КММ с применением лазерного аддитивного производства открывает новые возможности для обработки современных сплавов и композитов, которые трудно обрабатывать с использованием традиционных способов обработки. Особенно это актуально при получении in-situ композитов с металлической матрицей, что представлено в вышеуказанном обзоре.

Поскольку микроструктура ИМС-сплавов в значительной степени влияет на их гидрогенизационные свойства, интересно оценить возможность использования этого метода синтеза многофазных водород-сорбционных сплавов на основе TiFe и определить, является ли его применение жизнеспособным вариантом технологии.

Материалы и методы исследования

Печать заготовки велась из порошковой смеси, состоящей из 66 ат.% титана и 34 ат.% железа. В качестве связующего для материалов использовали термопластичный полиуретан (ТПУ) марки Ravathane. Смеси были получены на резиновом смесителе типа Брабендер в который вводилось полимерное связующее при температуре 190 °C с последующим введением смеси Ti-Fe в количестве 85 мас.%. Смешение происходило в течение 15 минут, после чего смесь извлекалась и измельчалась для последующего использования в шнековом экструдере.

Из полученных материалов были напечатаны образцы (рис. 1) с технологическими параметрами печати: температура сопла 200 °C, температура стола 60 °C, поток от 100 до 120 %, скорость печати 30 мм/с, высота слоя печати 0,2 мм.

После печати образцов, производился процесс дебайдинга, заключающийся в удалении связующего полимера. Были применены термический или термохимический дебайдинг, последний из перечисленных показал большую эффективность и применялся в дальнейшем при изготовлении материалов. Образцы с удаленным связующим проходили термическую обработку нагревом до 1100 °С и выдержке при этой температуре в герметично заваренной ампуле с дополнительной засыпкой порошка титана.

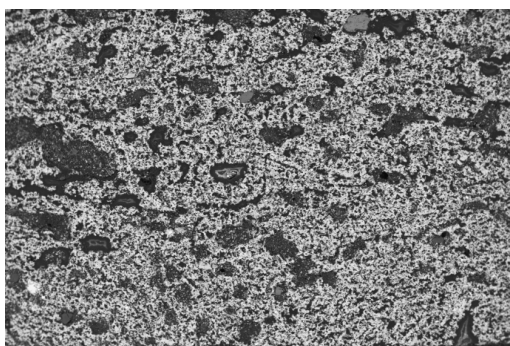
Для сравнения, из той же порошковой смеси был изготовлен образец при помощи технологии взрывного прессования с последующим реакционным спеканием на том же температурном режиме.

Исследование структуры и химического состава фаз полученных образцов проводили ме-

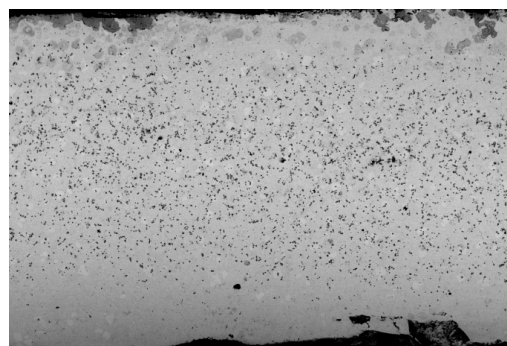
тодами растровой электронной микроскопии с помощью РЭМ FEI Versa 3D LoVac с интегрированной системой микрорентгеноспектрального энергодисперсионного анализа EDAX ApolloX.

Полученные результаты и их обсуждение

Структура материалов, полученных с использованием технологии печатного изготовления образцов с последующей термической обработкой и взрывным прессованием с последующим спеканием представлены на рис. 1. Сравнение структур позволяет сделать заключение, что применение печатной технологии приводит к формированию высокопористой структуры в отличие от взрывной технологии, в которой крупные поры практически отсутствуют.



a

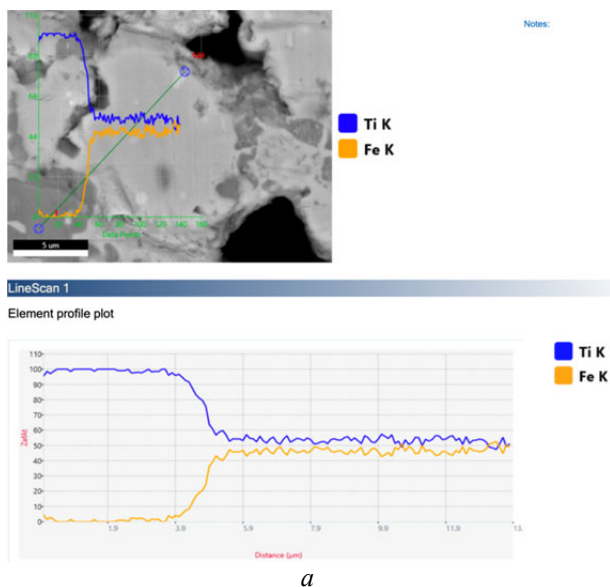


б

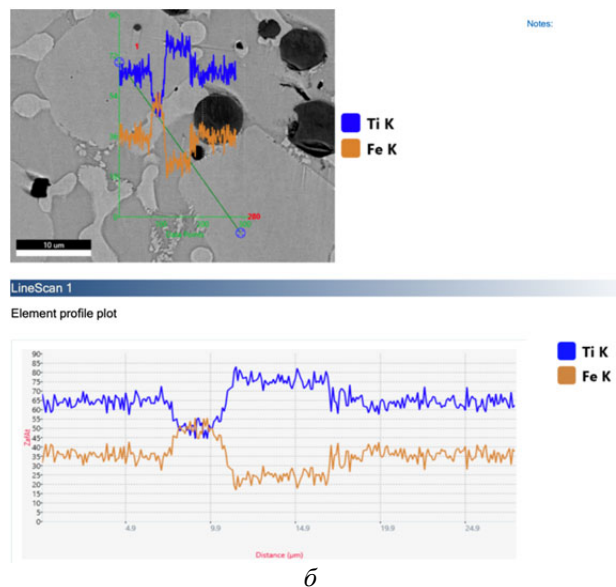
Рис. 1. Структура материалов, полученных при помощи печати (*a*) и взрывного нагружения (*б*), после термической обработки с выдержкой при 1100 °С (x125)

Результаты исследования химического состава металлических и интерметаллидных фаз

материалов, полученных разными методами представлены на рис. 2.



a



б

Рис. 2. Химический состав фаз материалов, полученных при помощи печати (*a*) и взрывного нагружения (*б*)

Анализ приведенных на рисунке данных показывает, что использование печатной технологии с последующей термической обработкой приводит к формированию интерметаллического соединения TiFe. При этом в структуре материала остается некоторое количество непрореагировавшего Ti. Образец, полученный при помощи взрывного нагружения, имеет многофазную структуру, состоящую из интерметаллических соединений TiFe, Ti₂Fe и твердого раствора Ti₄Fe. Исходных фаз (Ti и Fe) при этом обнаружить не удается.

Причиной подобного эффекта, по-видимому, является высокая пористость печатных образцов, которая приводит к низкой площади контакта между исходными частицами Fe и Ti, малому количеству жидкой фазы, образующейся за счет контактного плавления при температуре термической обработки и, соответственно, большему времени протекания процесса химического взаимодействия исходных компонентов порошковой смеси. Высокая длительность процесса взаимодействия при этом не позволяет зафиксировать метастабильную фазу Ti₂Fe и приводит к формированию равновесной стабильной структуры на основе TiFe. Наличие остаточного Ti в структуре полученного материала, по всей вероятности, связано с избыточным (по сравнению со стехиометрическим) его содержанием в исходной смеси порошков.

Выводы

1. Реакционное спекание выше температуры контактного плавления материалов, изготовленных при помощи аддитивной технологии печати с присадочным материалом, дает возможность получить интерметаллическое соединение TiFe и является перспективным в плане создания материалов для хранения водорода.

2. Увеличенное содержания титана в исходной смеси порошков не обеспечивает получение метастабильных интерметаллических соединений Ti₂Fe и Ti₄Fe в материалах, изготовленных печатью с последующей термической обработкой. Возможности применения данного метода для получения многофазных метастабильных материалов системы Ti – Fe следует, по-видимому, признать ограниченными.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Abe J. O. et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation // International journal of hydrogen energy. – 2019. – Т. 44. – №. 29. – С. 15072-15086.
2. Rusman N. A. A., Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Т. 41. – №. 28. – С. 12108–12126.
3. Задорожный, В. Ю. Механохимический синтез и водородсорбционные свойства нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – №. 10. – С. 1191–1196.
4. Sujan G. K. et al. An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication processes // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2020. – Т. 45. – №. 5. – С. 410–427.
5. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // Journal of alloys and compounds. – 1999. – Т. 293. – С. 877–888.
6. Dematteis E. M. et al. Fundamental hydrogen storage properties of TiFe-alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 874. – С. 159925.
7. Patel A. K. et al. Microstructure and first hydrogenation properties of TiFe alloy with Zr and Mn as additives // international journal of hydrogen energy. – 2020. – Т. 45. – №. 1. – С. 787–797.
8. Ulate-Kolitsky E. et al. First hydrogenation of mechanically processed TiFe-based alloy synthesized by gas atomization // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Т. 46. – №. 10. – С. 7381–7389.
9. Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Huot J. Hydrogenation of Ti_xFe_{2-x}-based alloys with overstoichiometric Ti ratio (x= 1.1, 1.15 and 1.2) // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Т. 46. – №. 77. – С. 38363–38369.
10. Jankowska E., Makowiecka M., Jurczyk M. Nickel-metal hydride battery using Nanocrystalline TiFe-type hydrogen storage alloys // Journal of alloys and compounds. – 2005. – Т. 404. – С. 691–693.
11. Polanski M. et al. Combinatorial synthesis of alloy libraries with a progressive composition gradient using laser engineered net shaping (LENS): Hydrogen storage alloys // international journal of hydrogen energy. – 2013. – Т. 38. – №. 27. – С. 12159–12171.
12. ММ-технология как способ изготовления точных деталей из металлопорошковых композиций, в том числе титановых сплавов (обзор) / А. И. Васильев, С. В. Путьрский, А. Ю. Коротченко, А. Ю. Анисимова // Труды ВИАМ. – 2021. – № 3(97). – С. 16–27. – DOI 10.18577/2307-6046-2021-0-3-16-27.
13. Кротов, Д. М. Структуры двухкомпонентного титанового порошка α- и β-фаз в ММ-технологии / Д. М. Кротов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника. – 2022. – № 71. – С. 74–82. – DOI 10.15593/2224-9982/2022.70.08.
14. Кротов, Д. М. Практическое применение титановых изделий, полученных по технологии ММ (ТММ) / Д. М. Кротов, С. В. Резник // Научно-образовательные дискуссии: фундаментальные и прикладные исследования : матер. XXX Всероссийской научно-практической конференции. В 2 частях. Ростов-на-Дону, 14 апреля 2021 года. Часть 2. – Ростов-на-Дону: Южный Университет (ИУБиП), ООО «Издательство ВВМ», 2021. – С. 72–74.
15. Маркелова, О. А. Технология создания индивидуальных внутрикостных конструкций с использованием метода послойной печати металл-полимерным филаментом / О. А. Маркелова, С. Я. Пичхидзе, А. А. Фомин // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2023. – № 1(96). – С. 83–90.
16. Голышев, А. А. Аддитивное производство in-situ армированных композитов с Металлической матрицей (обзор) / А. А. Голышев // Композиты и наноструктуры. – 2022. – Т. 14, № 2(54). – С. 93–116.