

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.3-19'72'821'11'171.1
DOI: 10.35211/1990-5297-2023-7-278-7-13

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

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ «ТИТАН-ЖЕЛЕЗО» НА ВОДОРОДНУЮ ЕМКОСТЬ ПРИ ПЕРВИЧНОМ ГИДРИРОВАНИИ*

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: weld@vstu.ru

Рассмотрены водородсорбционные свойства фаз в материалах системы Ti-Fe. Показано, что увеличение содержания в их структуре β -Ti и Ti_2Fe сопровождается существенным увеличением поглощения водорода при первичном гидрировании. С применением методов математической обработки данных, базирующихся на использовании классического уравнения Авраами – Ерофеева, выявлено, что насыщения водородом рассматриваемых материалов начинается с образования твердых растворов водорода в исходных фазах материала и по истечению латентного периода продолжается с формированием гидридных фаз.

Ключевые слова: железо, титан, водород-аккумулирующий интерметаллид, фазовый состав, водородная емкость при первичном гидрировании.

A. V. Krokhaliev, D. R. Chernikov, V. O. Kharlamov, O. O. Tuzhikov, S. V. Kuzmin, V. I. Lysak

ANALYSIS OF THE EFFECT OF THE PHASE COMPOSITION OF MATERIALS IN THE TITANIUM-IRON SYSTEM ON THE HYDROGEN CAPACITY DURING PRIMARY HYDROGENATION

Volgograd State Technical University

The hydrogen adsorption properties of the phases in the materials of the Ti-Fe system have been considered. It has been shown that an increase in the content of β -Ti and Ti_2Fe in their structure is accompanied by a significant increase in hydrogen absorption during primary hydrogenation. The methods of mathematical data processing based on the classical Avraham-Yerofeev equation allowed us to reveal that hydrogen saturation of the materials under consideration starts from formation of hydrogen solid solutions in the initial material phases and continues with formation of the hydride phases after the latent period.

Keywords: iron, titanium, hydrogen-accumulating intermetallide, phase composition, hydrogen capacity during primary hydrogenation.

В настоящее время водород принято рассматривать как источник экологически чистой энергии. Среди различных методов его хранения наибольший интерес представляют собой сплавы на основе интерметаллидов, способные хранить водород с высокой объемной плотностью при относительно низком давлении. В частности, сплав на основе TiFe – интерметаллического соединения типа АВ – считается одним из наиболее перспективных материалов для коммерциализации благодаря как низкой стоимости сырья, так и высокой способности аккумулировать водород [1].

Сплав-аккумулятор водорода на основе TiFe имеет естественные оксидные пленки, которые, как известно, предотвращают поглощение водорода. Для запуска начального поглощения водорода необходимо применять процесс термической активации [2]. Данный процесс заключается в отжиге, проводимом в высоком вакууме или атмосфере водорода, и помогает удалить оксидную пленку и обеспечить возможность начала абсорбции водорода.

Проблема активации может быть решена также путем добавления к TiFe небольшого избытка Ti [3] или его легирования такими эле-

ментами, как Cr, Mn, V, Y и Zr [4]. При этом в ряде случаев в структуре появляются β -Ti (часто называемый ВСС фазой или Ti_4Fe) и метастабильная фаза Ti_2Fe (которую иногда идентифицируют как Ti_4Fe_2O), которые действуют как своего рода «ворота» для водорода в фазу TiFe и снижают ее чувствительность к воздуху [5–7]. Кроме устранения необходимости активации в ряде работ [3; 4; 8–10] отмечается увеличение водородной емкости полученных материалов при первичном гидрировании (табл. 1), что свидетельствует о поглощении водорода не только основной фазой материала TiFe, но и вторичными – β -Ti и Ti_2Fe .

Для определения растворимости водорода в каждой из присутствующих в структуре мате-

риалов фаз был использован регрессионный анализ. Основываясь на аддитивности общего содержания водорода в материале после первичного гидрирования, по приведенным в табл. 1 данным строилось линейное уравнение регрессии без свободного члена. Для выявления статистически незначимых коэффициентов регрессии и исключения их из модели применялась стандартная процедура последовательного исключения (backward selection), в которой в качестве порогового принималось значение F-критерия, равное 4,0. Расчеты проводились с использованием статистического пакета STATGRAPHICS Centurion 19. Пороговое значение доверительной вероятности составляло 0,95.

Таблица 1

Составы, методы получения и водородная емкость материалов на основе TiFe, не требующих активации

Состав	Способ получения	Наличие фаз	Водородная емкость при первичном гидрировании	Ссылка
$Ti_{1,2}Fe_{0,8}$	Дуговая плавка Гомогенизационный отжиг 1473 К –10 ч	TiFe (80 мас.%) Ti_2Fe (4 мас.%) Ti_4Fe (ОЦК) (16 мас.%)	2 мас.% H 20 ч 20 бар при 25 °С	[8]
TiFe+2 мас.% Mn +4 мас.% Zr	Индукционная плавка Без термической обработки	TiFe (70 мас. %) Ti_2Fe (28 мас. %) Ti (2 мас. %)	2 мас.% H ~10 ч 2 МПа при 25 °С	[9]
TiFe _{0,9}	Индукционная плавка Отжиг 1273 К –168 ч Закалка в воде	TiFe (91 мас.%) β -Ti (5 мас.%) Ti_4Fe_2O (4 мас.%)	1,66 мас.% H ~10 ч 2,5 МПа при 25 °С	[10]
TiFe _{0,85} Mn _{0,05}		TiFe (94,8 мас.%) β -Ti (2,8 мас.%) Ti_4Fe_2O (2,4 мас.%)	1,73 мас.% H ~ 7 ч 2,5 МПа при 25 °С	
TiFe _{0,80} Mn _{0,05}		TiFe (93,1 мас.%) β -Ti (5,8 мас.%) Ti_4Fe_2O (1,1 мас.%)	1,55 мас.% H ~6 ч 2,5 МПа при 25 °С	
TiFe _{0,80} Mn _{0,10}		TiFe (97 мас.%) β -Ti (1,7 мас.%) Ti_2Fe (1,3 мас.%)	1,68 мас.% H 2,5 МПа при 25 °С	
$Ti_{1,1}Fe_{0,9} + 4$ мас.% Zr	Дуговая плавка Без термической обработки	TiFe (68 мас.%) Ti_2Fe (28 мас.%) BCC (4 мас.%)	2,1 мас.% H 2 ч 2 МПа при 25 °С	[4]
$Ti_{1,15}Fe_{0,85} + 4$ мас.% Zr		TiFe (65 мас.%) Ti_2Fe (25 мас.%) BCC (10 мас.%)	2,25 мас.% H 2 ч 2 МПа при 25 °С	
$Ti_{1,2}Fe_{0,8} + 4$ мас.% Zr		TiFe (57 мас.%) Ti_2Fe (19 мас.%) BCC (24 мас.%)	2,4 мас.% H 2 ч 2 МПа при 25 °С	

В результате расчетов было получено уравнение регрессии, включающее в себя все три рассматриваемые переменные и объясняющее

99,8685 % изменчивости приведенных в табл. 1 данных:

$$H = 1,53699 * \frac{[TiFe]_m}{100} + 3,21251 * \frac{[Ti_2Fe]_m}{100} + 3,84707 * \frac{[Ti_4Fe]_m}{100}, \quad (1)$$

где H – водородная емкость материала, мас.%; $[TiFe]_m$, $[Ti_2Fe]_m$ и $[Ti_4Fe]_m$ – содержание в его составе фаз $TiFe$, Ti_2Fe и $\beta-Ti$ соответственно, мас.%.
Сопоставление результатов расчета по урав-

нению (1) с экспериментальными данными (рис. 1) подтверждает возможность его использования для прогноза значений водородной емкости при первичном гидрировании материалов системы $Ti-Fe$ с различным фазовым составом.

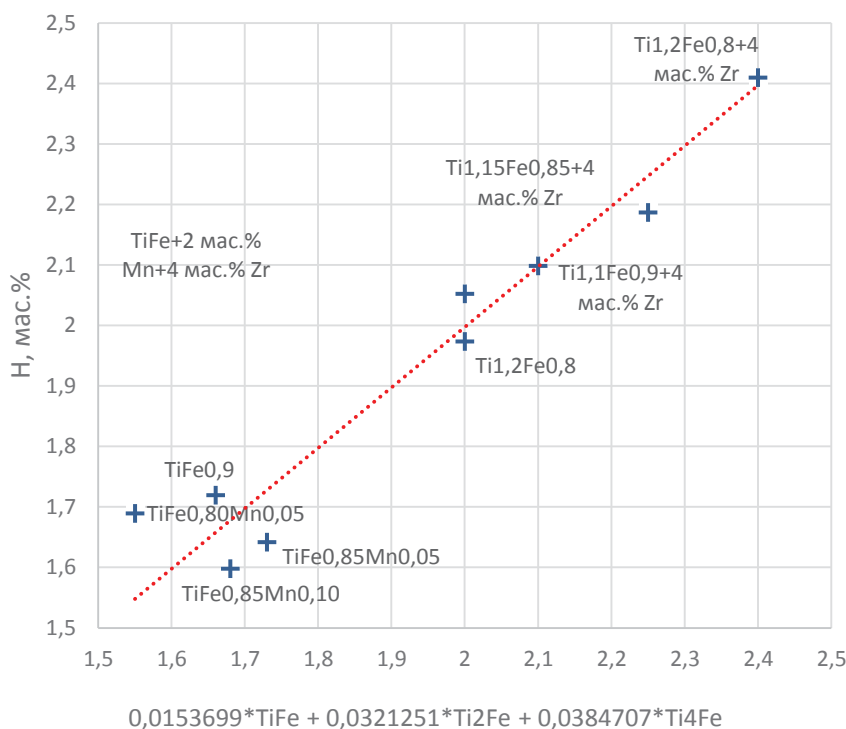


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных значений поглощения водорода при первичном гидрировании (H) с их расчетными значениями

Из уравнения (1) следует, что для трехфазных материалов системы $Ti-Fe$ водородная емкость $TiFe$ равна 1,54 мас.% (что близко к экспериментально определенной емкости гидрида $TiFeH$ 1,7–1,85 мас.% [9]); емкость $\beta-Ti$ равна 3,85 мас.% (что соответствует емкости гидрида Ti_4FeH_8 3,7 мас.% [8]), а емкость Ti_2Fe достигает 3,21 мас.% (что несколько превышает теоретические оценки – образование гидрида $Ti_2FeH_{4,75}$ с 3,09 мас.% H [8]). Интересно отметить, что в присутствии вторичных фаз – $\beta-Ti$

и Ti_2Fe – основная фаза $TiFe$ гидрида $TiFeH_2$ с максимальной водородной емкостью 1,8–1,98 мас.% [9], по-видимому, не образуется.

Используя сведения о плотности каждой из фаз в структуре приведенных в табл. 1 материалов ($\rho_{TiFe}=6,6$ г/см³, $\rho_{Ti_2Fe}=5,7$ г/см³ и $\rho_{Ti_4Fe}=5,2$ г/см³ [8]), можно вычислить их объемное содержание и построить уравнение регрессии, позволяющее оценить объемную водородную емкость фазовых составляющих:

$$H' = 101,597 * \frac{[TiFe]_v}{100} + 182,958 * \frac{[Ti_2Fe]_v}{100} + 199,51 * \frac{[Ti_4Fe]_v}{100}, \quad (2)$$

где H' – водородная емкость материала, кг/м³; $[TiFe]_v$, $[Ti_2Fe]_v$ и $[Ti_4Fe]_v$ – содержание в его составе фаз $TiFe$, Ti_2Fe и $\beta-Ti$ соответственно, об.%.

Уравнение (2) имеет такие же аппроксимирующие свойства, как и уравнение (1) (охватывает 99,8609 % изменчивости приведенных в табл. 1 данных), но более удобно для практического использования, так как для определе-

ния содержания каждой из фаз не требует достаточно сложного и зачастую неоднозначного кристаллографического анализа рентгеновских дифрактограмм исследуемых материалов, а позволяет ограничиться простыми методами количественной металлографии.

Анализ полученных уравнений дает возможность сделать однозначное заключение, что

наиболее перспективным путем увеличения водородной емкости материалов системы Ti-Fe при первичном гидрировании является использование существенного избытка Ti по сравнению со стехиометрическим значением (50 ат.%), что приведет к появлению в структуре вторичных фаз – β -Ti и Ti_2Fe , – водородная емкость которых является существенно более высокой, чем водородная емкость основной фазы TiFe.

Для проверки данного заключения нами были исследованы сплавы, содержащие от 57 до 68 ат. % Ti (остальное – Fe), полученные взрывным прессованием смесей порошков железа и титана с последующим реакционным спеканием при 1100 °С.

Для проведения взрывного прессования использовали схему нагружения, предусматривающую размещение порошка на поверхности стальной подложки и его нагружение нормально падающей детонационной волной через стальную промежуточную прокладку. Режим прессования обеспечивал уплотнение исходной порошковой смеси до практически беспористого состояния. Реакционное спекание проводилось в заваренной стальной ампуле с засыпкой порошка титана. При этом исходные компоненты прессовок прореагировали друг с другом, в результате чего спеченные материалы имели структуру (рис. 2), состоящую из интерметаллидов TiFe и Ti_2Fe с незначительным количеством β -Ti.

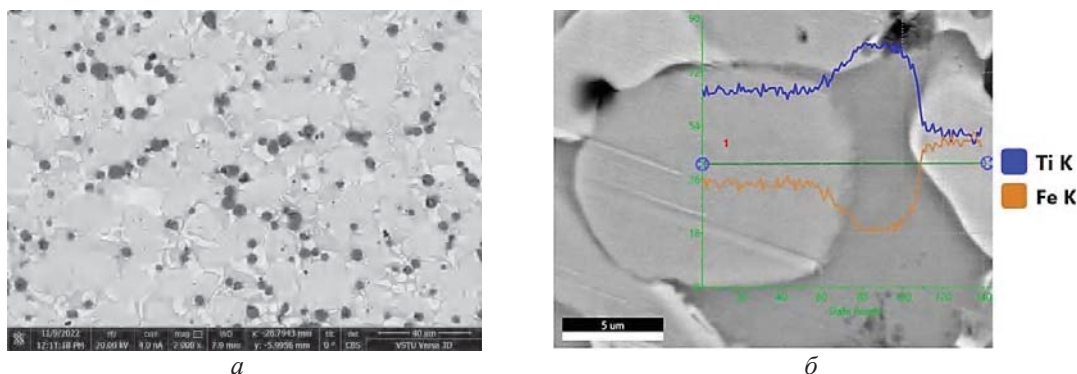


Рис. 2. Структура (а) и распределение элементов между фазами (б) материалов системы Ti-Fe, полученных при помощи взрывного прессования и реакционного спекания

Присутствовавший в составе исходного порошка железа углерод и поглощенные в процессе спекания кислород и азот оказались свя-

занными в оксикарбонитриды (рис. 3), равномерно распределенные в объеме материала (рис. 2, а).

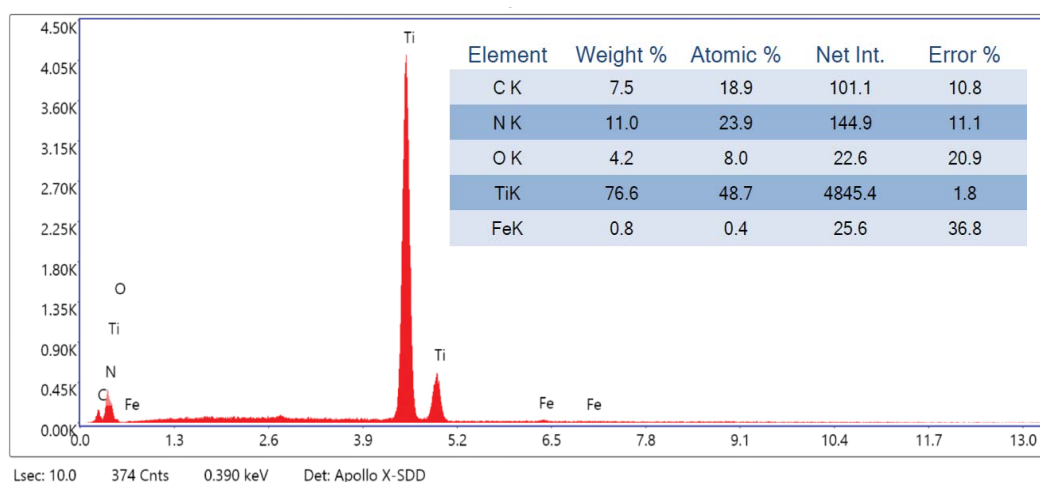


Рис. 3. Состав оксикарбонитридной фазы материала, полученного в результате реакционного спекания прессовок Ti и Fe

Количественное содержание фаз в структуре исследованных материалов приведено на рис. 4. Представленные на нем данные показы-

вают, что с увеличением содержания титана в прессовках количество интерметаллидной фазы TiFe в их структуре уменьшается, а содер-

жание интерметаллида Ti_2Fe растет, но не достигает 100 %, чего можно было бы ожидать в случае использования 66 ат.% Ti по причине частичного связывания последнего в составе оксикарбонитридов и β -твердого раствора.

Водородсорбционные свойства образцов полученных материалов определяли электрохимическим методом [11]. Гидрирование проводили при температуре 20 °С и атмосферном давлении. Измерения осуществляли в трехэлектродной ячейке с 9 М водным раствором KOH в качестве электролита, $Ni(OH)_2/NiOOH$ -противоэлектродом и Hg/HgO-электродом сравнения на потенциостате Electrochemical Instruments P-40X. Потенциал насыщения устанавливался

максимально возможным в пределах ограниченных, связанных с экспериментально определенным началом выделения на электроде газообразного водорода (от –1,25 В до –1,15 В в зависимости от содержания Ti в составе материала); время испытания составляло 100 минут. Полученные хроноамперометрические кривые пересчитывались в количественное содержание водорода с использованием постоянной Фарадея по обычной методике [11] с отнесением результата к площади поверхности насыщения.

Проведение опытов показало, что кривые кинетики поглощения водорода в общем случае имеют четкую тенденцию к затуханию скорости процесса (рис. 5).

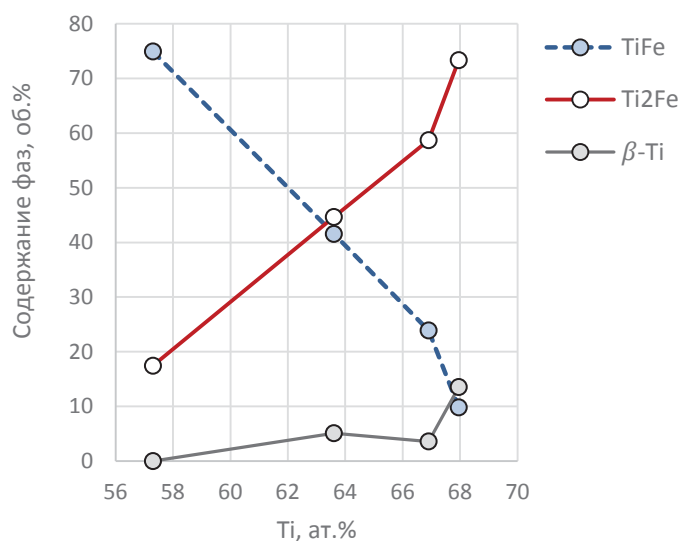


Рис. 4. Влияние содержания Ti на фазовый состав материалов, полученных в результате реакционного спекания прессовок Ti и Fe

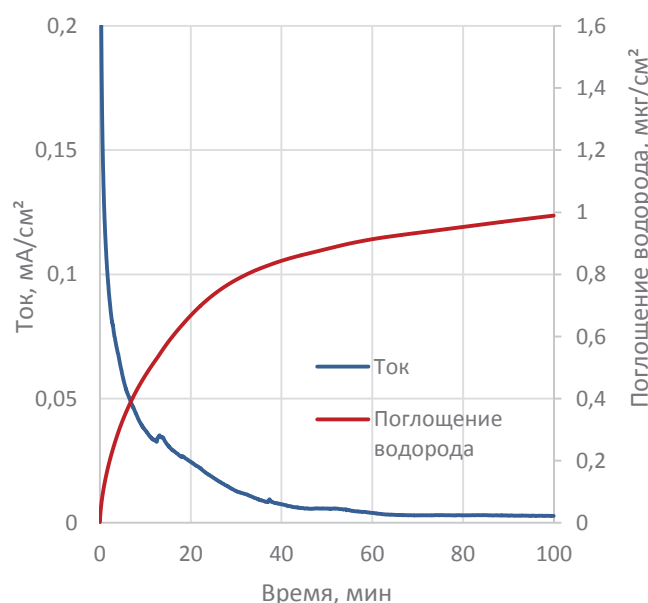


Рис. 5. Зависимость тока и количества поглощенного водорода от продолжительности гидрирования материала с 57 ат.% Ti

Для ее количественного описания и определения максимальных значений поглощения водорода (соответствующих бесконечно длительной выдержке при насыщении) в настоящее время активно применяется уравнение Авраами – Ерофеева [12–14], записываемое в наиболее общем виде как

$$\frac{C(\tau)}{C_{\max}} = \begin{cases} 0, \tau \leq \tau_0 \\ 1 - \exp\left[-\left(\frac{\tau - \tau_0}{\tau_R}\right)^n\right], \tau > \tau_0 \end{cases}, \quad (3)$$

где $C(\tau)$ и $C_{\max}$ – текущее и максимально возможное количество поглощенного водорода; τ – время; τ_0 – длительность инкубационного периода; τ_R – постоянная времени процесса; n – фактор Авраами.

Процессы насыщения водородом интерметаллидных материалов, как правило, отличаются достаточно сложной кинетикой, что связано

как с образованием нескольких фаз (твердых растворов водорода в интерметаллиде и гидридов на их основе), так и с существенным торможением диффузии сжимающими напряжениями, возникающими за счет объемных эффектов фазовых превращений при гидрировании. В этой связи хорошей аппроксимации экспериментальных данных уравнением (3) можно ожидать только при использовании в его правой части как минимум двух слагаемых с различным набором параметров $C_{\max}$, τ_0 , τ_R и n [14].

Для отыскания численных значений этих параметров (параметрической идентификации модели) использовали алгоритм минимизации суммы квадратов разности между прогнозируемыми моделью результатами и опытными данными (МНК) методом обобщенного приведенного градиента (ОПГ) [15]. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты параметрической идентификации модели

Общее содержание Ti, ат.%	Слагаемое	$C_{\max}$, мкг/см ²	n	τ_R , мин.	τ_0 , мин.	$C_{\max 1} + C_{\max 2}$, мкг/см ²
57,3	1	0,989283	0,752776	17,0592	0	1,100799
	2	0,111516	1,46412	76,4616	72,5515	
63,6	1	1,227539	1,033311	15,5484	0	3,990423
	2	2,762884	2,16039	63,5532	4,3441	
66,9	1	1,435949	0,719286	55,3967	0	3,903910
	2	2,46796139	1,053661	454,7154	19,1346	
67,95	1	3,0783802	0,993509	12,3814	0	4,964531
	2	1,886151	1,135757	81,4902	17,8621	

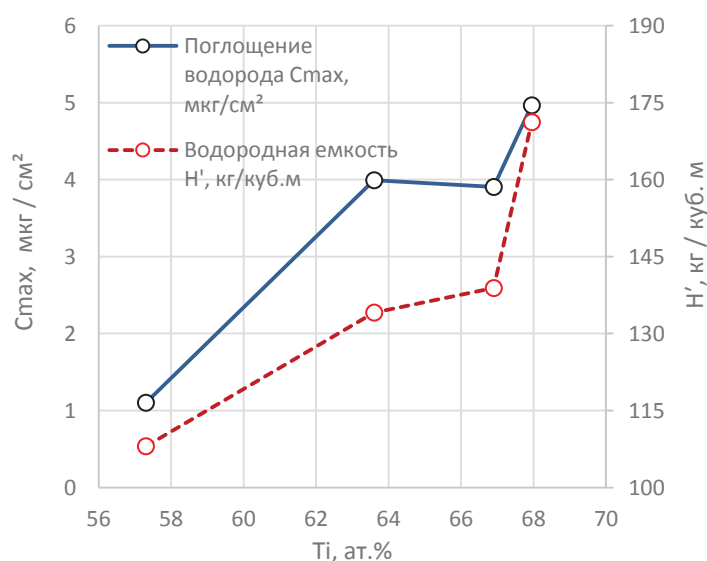


Рис. 6. Влияние содержания Ti на водородную емкость и предельное поглощение водорода поверхностью материалов системы Ti и Fe при первичном гидрировании

Приведенные в таблице данные подтверждают тот факт, что увеличение содержания Ti в составе материалов (сопровождающееся в соответствии с рис. 4 увеличением содержания в их структуре Ti_2Fe и $\beta-Ti$) приводит к росту общего предельного поглощения водорода поверхностью материала при первичном гидрировании (рис. 6).

Численные значения C_{max} на позволяют непосредственно вычислить величину водородной емкости полученных материалов, так как остается неизвестной глубина гидрированного слоя, экспериментальное определение которой крайне проблематично. Однако весьма близкое совпадение характера изменения C_{max} при изменении содержания Ti в составе материалов с характером изменения их объемной водородной емкости H' , вычисленной по уравнению (2), исходя из содержания способных растворять в себе водород фаз (рис. 4), позволяет с достаточной степенью достоверности утверждать, что это уравнение может быть использовано и в нашем случае, а прогнозируемые с его помощью значения водородной емкости соответствуют действительности.

Выводы

1. Решение проблемы активации водородсорбционных материалов на основе TiFe путем использования избытка Ti или легирования приводит к появлению в их структуре вторичных фаз – $\beta-Ti$ и Ti_2Fe , – водородная емкость которых оказывается существенно более высокой, чем водородная емкость основной фазы TiFe. Это сопровождается существенным увеличением поглощения водорода при первичном гидрировании.

2. Использование исходных содержаний Ti в интервале 64–68 ат.% и применение специальных технологий компактирования смесей порошков титана и железа (взрывного прессования) и последующей термической обработки (реакционного спекания при 1100 °C) позволяет получить в структуре материалов системы Ti-Fe до 75 об.% Ti_2Fe и до 15 об.% $\beta-Ti$ без использования легирования и добиться увеличения емкости материалов при первичном гидрировании при комнатной температуре в 1,6–1,75 раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Dematteis E. M. et al. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review // *Materials Advances*. – 2021. – Т. 2. – № 8. – С. 2524–2560.
2. Schober T., Westlake D. G. Activation of FeTi for hydrogen storage: a different view // *Scr. Metall.*; (United States). – 1981. – Т. 15. – № 8.
3. A. Guéguen, M. Latroche. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds $TiFe_{0.9Vx}$ and $TiFe_{0.8Mn0.1Vx}$ ($x = 0, 0.05$ and 0.1) // *J Alloys Compd* 2011, 509: 5562–5566.
4. 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). *Int J Hydrogen Energy* 2021; 46(77).
5. Manna J, Tougas B, Huot J. First hydrogenation kinetics of Zr and Mn doped TiFe alloy after air exposure and reactivation by mechanical treatment. *Int J Hydrogen Energy* 2020; 45(20).
6. Lv P, Liu Z. Effect of high zirconium content on hydrogenation properties and anti-poisoning ability of air-exposed TiFe alloy. *J Mater Res Technol* 2019;8(6):5972e83.
7. Manna J, Tougas B, Huot J. Mechanical activation of air exposed TiFe þ 4 wt% Zr alloy for hydrogenation by cold rolling and ball milling. *Int J Hydrogen Energy*.
8. Ulate-Kolitsky, E.; Tougas, B.; Huot, J. First Hydrogenation of TiFe with Addition of 20 wt.% Ti. *Hydrogen* 2022, 3, 379–388.
9. Patel AK, Duguay A, Tougas B, Schade C, Sharma P, Huot J. Microstructure and first hydrogenation properties of TiFe alloy with Zr and Mn as additives. *Int J Hydrogen Energy* 2019; 45(1).
10. Dematteis Erika Michela, Capurso Giovanni, Jepsen Julian, Cuevas Fermin, Latroche Michel. Fundamental hydrogen storage properties of TiFe-alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn. *J Alloys Compd* 2021; 874.
11. Корреляция между характеристиками процессов газифазного и электрохимического гидрирования интерметаллических соединений / А. А. Володин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94. – № 5. – С. 796–802.
12. M. Lototsky, J.M. Sibanyoni, R.V. Denys, M. Williams, B.G. Pollet, V.A. Yartys. Magnesium-carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen. *Carbon* 2013, 57: 146–160.
13. Луданов, К. И. Аккумуляция водорода. Кинетика поглощения водорода в металлах / К. И. Луданов, Т. И. Братанич // *Відновлювана енергетика*. – 2016. – № 1: 5–12.
14. Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием / Б. П. Тарасов, С. А. Можжухин, А. А. Арбузов, А. А. Володин, Э. Э. Фокина, П. В. Фурсиков, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртыс // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94. – № 5. – С. 772–777.
15. Шадрин, Н. И. Решение задач оптимизации в Microsoft Excel-2010 : учеб. пособие / Н. И. Шадрин, Н. Д. Берман ; науч. ред. Э. М. Вихтенко. – Хабаровск : Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2016. – 101 с.