

УДК 669.018.25.017

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-11-294-66-71

*Д. Р. Черников, учебный мастер, А. В. Крохалев, д-р. техн. наук, Д. В. Россеин, аспирант,
Ю. А. Мукменев, магистрант, В. О. Харламов, канд. техн. наук,
С. В. Кузьмин, чл.-корр. РАН, В. И. Лысак, академик РАН*

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Ti-Fe

Волгоградский государственный технический университет, weld@vstu.ru

Приведены результаты исследования влияния различных видов охлаждения после реакционного спекания спрессованных взрывным нагружением материалов на основе титана и железа. Показано, что использование после спекания ускоренного охлаждения в воде приводит к снижению содержания в структуре материалов β -Ti и стабильного интерметаллического соединения TiFe с одновременным ростом содержания метастабильной фазы Ti_2Fe .

Ключевые слова: порошковая смесь, железо, титан, интерметаллид, водород

*D. R. Chernikov, A. V. Krokhaliev, D. V. Rossein, Yu. A. Mukmenev, V. O. Kharlamov,
S. V. Kuzmin, V. I. Lysak*

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT MODE ON MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF HYDROGEN-STORAGE MATERIALS OF Ti-Fe SYSTEM

Volgograd State Technical University, weld@vstu.ru

The results of investigation of the influence of different types of cooling after reaction sintering of materials based on titanium and iron pressed by explosive loading are presented. It is shown that the use of accelerated cooling in water after sintering leads to a decrease in the content of β -Ti and stable intermetallic compound TiFe in the structure of materials with a simultaneous increase in the content of metastable phase Ti_2Fe .

Keywords: powder mixture, iron, titanium, intermetallic, hydrogen

Развитие энергетики требует создания новых материалов, применяемых в энергетических установках для хранения и передачи водородной энергии. Применение систем, работающих на энергии водорода, считается направлением с перспективным потенциалом, обеспечивающим высокую энергоэффективность и экологичность [1].

В качестве твердотельных материалов, используемых в установках для хранения и передачи водородной энергии, чаще всего выступают интерметаллические соединения, обладающие возможностью образовывать гидриды [2]. В зависимости от требований могут применяться различные типы интерметаллических соединений: AB , A_2B , AB_5 , где A - элемент с высоким сродством к водороду (например, Ca, Ti, Y, Zr, Hf, La, Ce и т.д.) и B - элемент с низким сродством к водороду, как правило, переходный металл

(например, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), образующий только нестабильные гидриды с относительно низкой (менее 2 весовых процентов) емкостью для хранения водорода [3, 4].

Большой интерес представляют сплавы с высокими эксплуатационными характеристиками, способные работать при комнатной температуре и умеренных давлениях. Широкое применение нашли интерметаллические соединения $LaNi_5$ и TiFe. Однако, сплавы на основе этих интерметаллидов имеют ряд недостатков, таких как низкая водородная ёмкость, высокая стоимость редкоземельных материалов в случае $LaNi_5$ и необходимость активации у соединения TiFe. Применение легирования или получения сплавов системы Ti-Fe с многофазным составом (наличием в структуре фаз Ti_2Fe и β -Ti) позволяет избавиться от необходимо-

сти активации и повысить водородную емкость [5, 6].

В результате уже проведенных исследований [8] показана возможность получения путем взрывного прессования и последующего спекания в межкритическом интервале температур сплавов системы Ti-Fe с однофазной, двухфазной или трехфазной структурой, установлена возможность варьирования соотношения фаз и оптимизации состава водород-аккумулирующего материала на основе интерметаллидов TiFe и Ti₂Fe. Показано, что соединение Ti₂Fe является наиболее интересным из-за возможности образовывать гидриды Ti₂FeH₄ и Ti₂FeH₅, весовое содержание водорода в которых больше, чем в гидридах TiFe – TiFeH и TiFeH₂. Кроме повышения водородной емкости, интерметаллическое соединение Ti₂Fe имеет возможность дегидрироваться и не требует

активации [7, 8].

Можно предположить, что возможность получения повышенного содержания интерметаллического соединения Ti₂Fe в составе водород-аккумулирующих сплавов Ti-Fe может быть реализована увеличением скорости охлаждения в процессе кристаллизации.

В этой связи целью настоящей работы было изучение влияния на структуру и фазовый состав материалов системы Ti-Fe, получаемых взрывным прессованием, различных способов охлаждения после спекания.

Материалы и методы проведения исследований

В качестве объекта исследования выступали сплавы, полученные взрывным нагружением порошковой смеси титана (ТУ 14-22-57-92) и железа (ГОСТ 9849-86) с содержанием титана 62 и 70 ат. %.

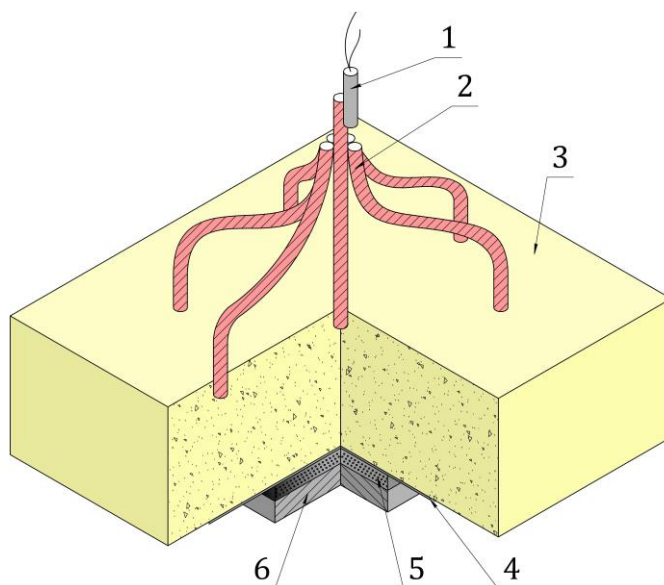


Рис. 1. Схема взрывного нагружения:

1 – детонатор; 2 – детонирующий шнур; 3 – заряд взрывчатого вещества;
4 – стальная прокладка; 5 – порошковая смесь; 6 – стальная подложка

Таблица 1 – Параметры взрывного нагружения

Содержание Ti, ат. %	Высота слоя порошковой смеси, мм	Толщина прокладки, мм	Высота заряда ВВ, мм	Взрывчатое вещество	Скорость детонации, км/с	Расчетная температура разогрева прессовки, °С
62	7	1	100	Аммонит 6ЖВ	3800-4200	802
70			90			806

Взрывное нагружение проводилось по схеме, предусматривающей размещение порошковой смеси на металлической подложке и ее нагружение нормально падающей детонационной волной через стальную прокладку (рис. 1). Параметры прессования обеспечивали уплотнение порошковой смеси до практически беспористого состояния.

были сварены между собой, что обеспечивало ее герметичность для минимизации реакции образцов с окружающей средой.

Для определения влияния скорости охлаждения на формирование фазового состава и структуры материалов после реакционного спекания при температуре 1100 °С, было проведено охлаждение ампул с

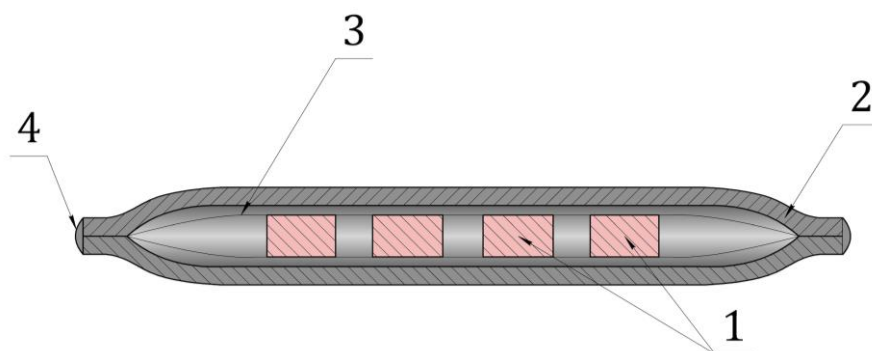


Рис. 2. Схема ампулы для термообработки спрессованных взрывным нагружением материалов:

1 – образцы; 2 – стальной корпус; 3 – сетка; 4 – сварной шов

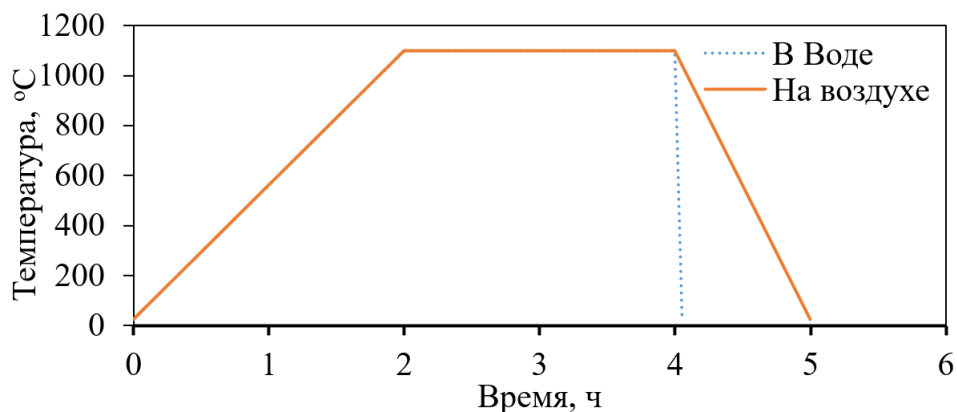


Рис. 3. Режим термической обработки ампул с образцами

Исследование структуры и химического состава фаз полученных образцов проводили методами растровой электронной микроскопии с помощью РЭМ FEI Versa 3D LoVac с интегрированной системой микрорентгено-спектрального энергодисперсионного анализа EDAX ApolloX. Исследование количественного фазового состава материалов проводилось при помощи программы ImageJ.

Термическая обработка проходила стальных ампулах. Образцы располагались на металлической сетке, части корпуса ампулы

образцами в условиях спокойного воздуха (со скоростью 1-6 °С/с) и в воде (со скоростью 20-200 °С/с).

Во время отжига полученных прессовок при 1100 °С происходит образование жидкой фазы за счет постепенного контактного оплавления частиц железа и титана. В жидкой фазе появляются и растут зерна ИМС TiFe и Ti₂Fe. При последующем охлаждении остающаяся жидкая фаза претерпевает эвтектический распад на TiFe и β-Ti, в резуль-

тате чего формируется структура, состоящая из TiFe, Ti₂Fe и β -Ti.

Кроме названных фаз в структуре материалов присутствуют неметаллические

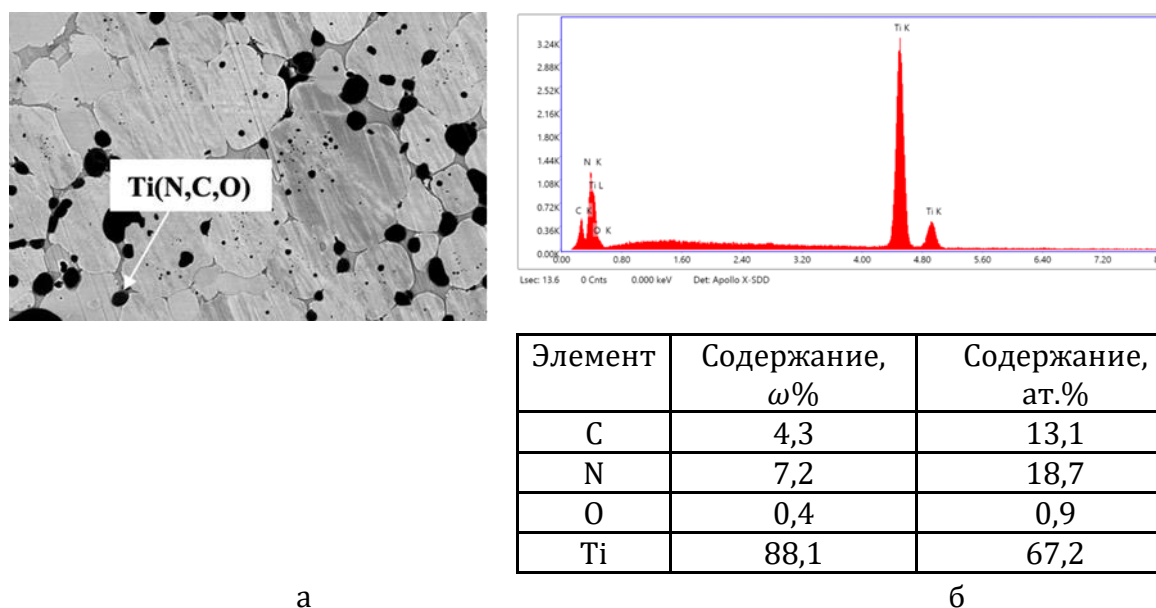


Рис. 4. Вид (а) и химический состав оксикарбонитридных включений (б) в материалах, полученных термической обработкой прессовок

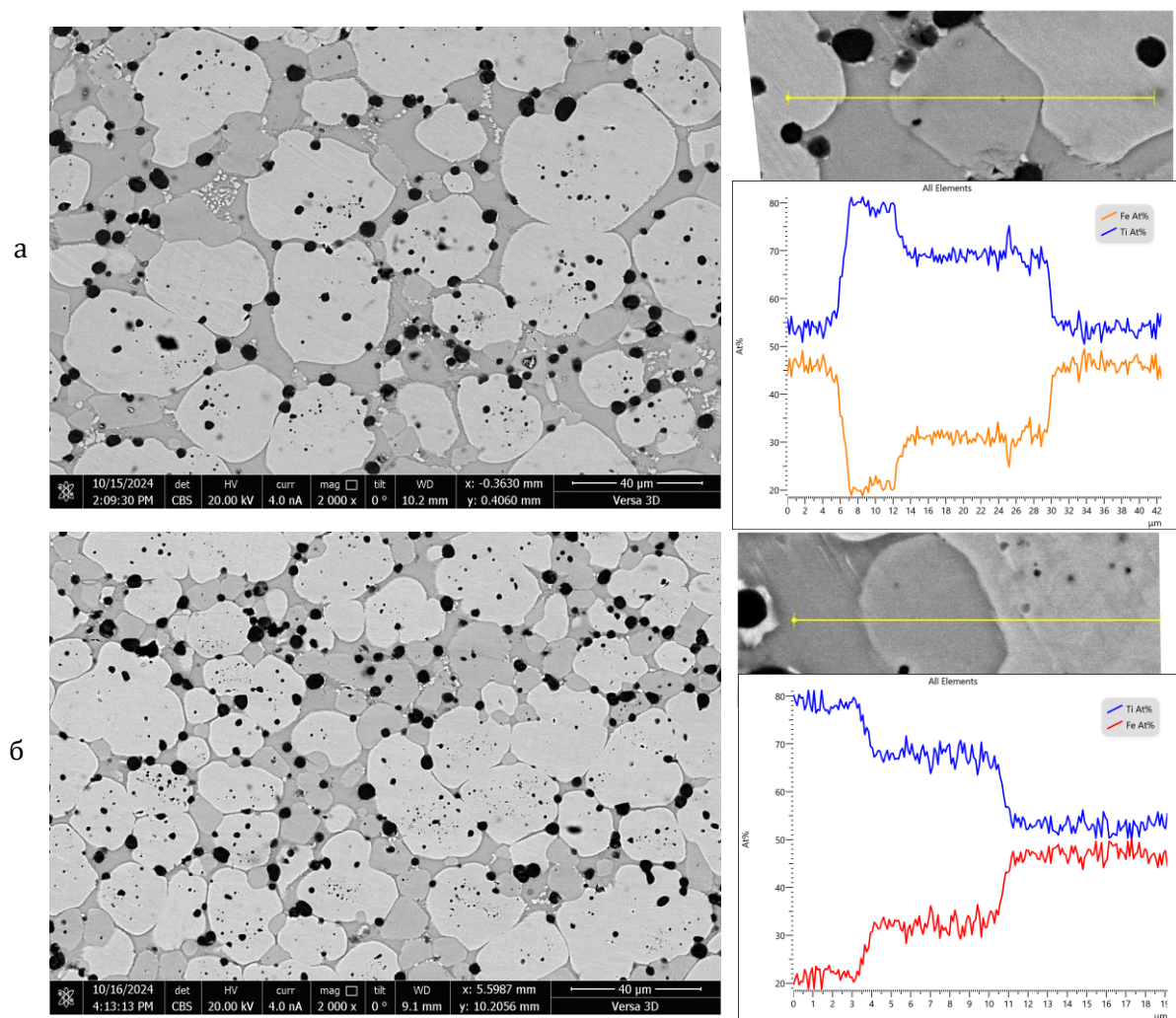


Рис. 5. Структура и фазовый состав сплава Ti₇₀Fe₃₀, полученного при охлаждении на воздухе (а), в воде (б)

включения, образуемые сопутствующими примесями – углеродом, азотом и кислородом. Включения представляют собой оксикарбонитриды, близкие по стехиометрии к $Ti_2(O,N,C)$ которые в результате коагуляции и коалесценции в жидкой фазе имеют округлую форму и равномерно распределены в объеме материала (рис. 4).

При содержании титана в порошковой смеси 62 ат. % полученные материалы с охлаждением, как на воздухе, так и в воде,

состоят преимущественно из $TiFe$ с небольшим количеством Ti_2Fe и $\beta-Ti$ (рис. 5).

При содержании Ti , равном 70 ат.% наблюдается уменьшение суммарного содержания интерметаллидов $TiFe$ и Ti_2Fe за счет более высокого общего содержания Ti в составе материала, которое приводит к увеличению равновесной доли жидкой фазы при температуре спекания и тормозит образование интерметаллидов. Кинетические преимущества образования метастабильных

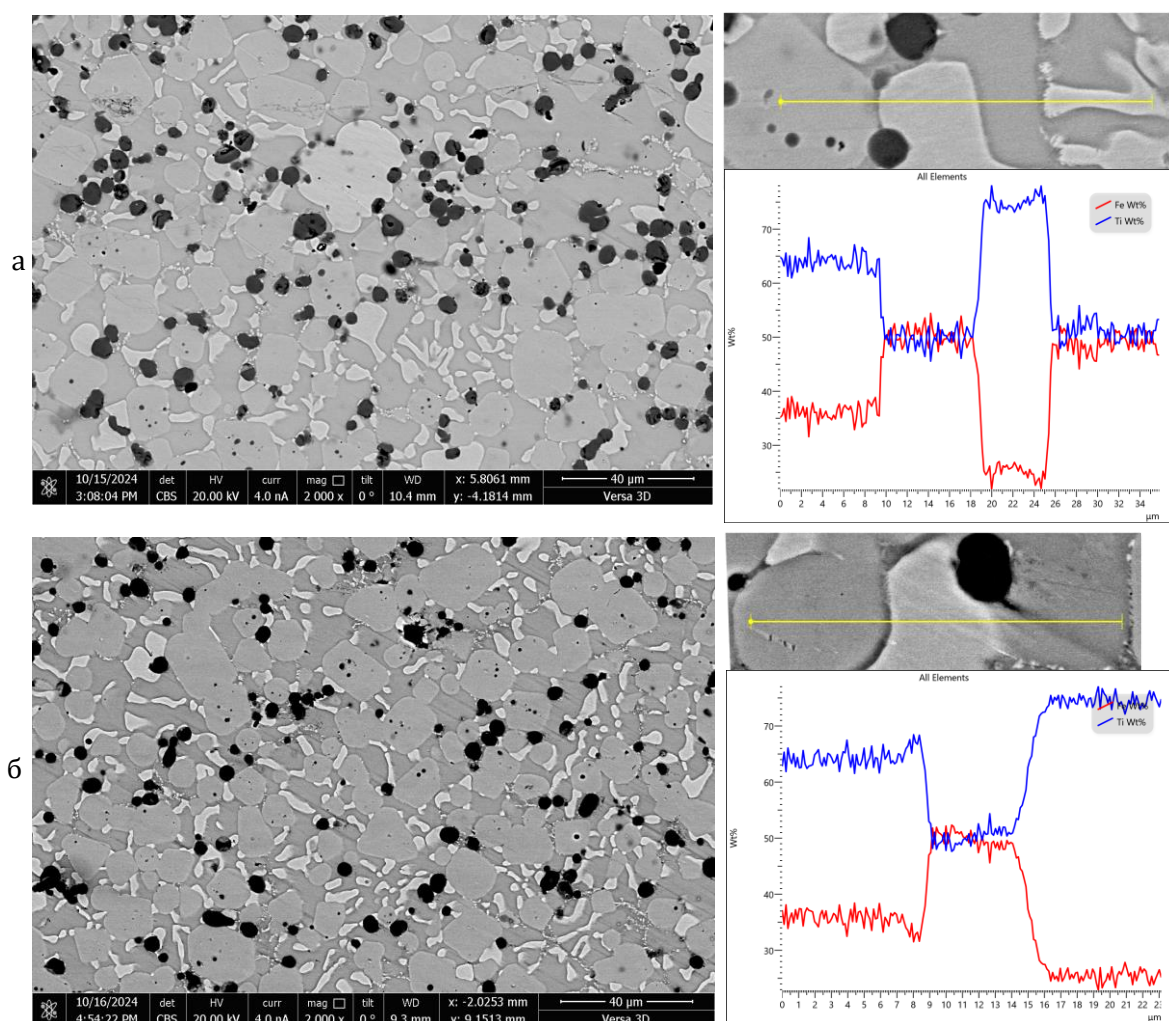


Рис. 6. Структура и фазовый состав сплава $Ti_{62}Fe_{38}$, полученного при охлаждении на воздухе (а), в воде (б)

Таблица 2 – Фазовый состав полученных материалов

Состав сплава	Содержание Ti , ат%	Способ охлаждения	Фазовый состав, %			
			$TiFe$	Ti_2Fe	$Ti(N,C,O)$	$\beta-Ti$
$Ti_{62}Fe_{38}$	64,635	На воздухе	63,1	8,2	4,8	23,9
	61,7	В воде	60,86	18,5	5,9	14,74
$Ti_{70}Fe_{30}$	72,3	На воздухе	23,151	32,2	9,149	35,5
	71,4	В воде	14,79	42,86	7	35,35

фаз в этих условиях приводят к повышению доли Ti_2Fe в общем количестве интерметаллидов. Более высокого содержания жидкой фазы, испытывающей в дальнейшем при охлаждении эвтектическое превращение $L \rightarrow \text{эвт. } (TiFe + \beta-Ti)$, в свою очередь приводит к росту содержания в структуре $\beta-Ti$ (рис. 6).

Анализ данных количественного фазового анализа (см. табл. 2) показывает, что увеличение скорости охлаждения приводит к ускорению процесса кристаллизации и подавляет переход метастабильного интерметаллида Ti_2Fe в стабильный интерметаллид $TiFe$ в жидкой фазе, что приводит к увеличению количества последнего в структуре материалов. При этом количество жидкой фазы, по-видимому, или несколько уменьшается, что сопровождается снижением содержания $\beta-Ti$, образующегося в ходе ее эвтектического распада, или остается неизменным. Данное явление прослеживается как в материалах с содержанием Ti , равным 62 ат.%, в которых наблюдается увеличение содержания Ti_2Fe с 8,2% до 18,5% и уменьшение содержания $\beta-Ti$ с 23,9% до 14,74%, так и в сплавах с 70 ат.% Ti , в которых содержания Ti_2Fe возрастает с 32,2% до 42,86%, а содержание $\beta-Ti$ практически не изменяется (уменьшается с 35,5% до 35,35%).

Выводы

1. Термическая обработка в межкритическом интервале температур (реакционное спекание в присутствии жидкой фазы) с охлаждением на воздухе в общем случае приводит к формированию в структуре материалов интерметаллидов $TiFe$ и Ti_2Fe . Получение трехфазных материалов возможно за счет протекания эвтектического превращения $L \rightarrow \text{эвт. } (TiFe + \beta-Ti)$ при охлаждении.

2. Увеличение скорости кристаллизации за счет применения охлаждения в воде приводит к увеличению содержания в составе сплавов интерметаллического соединения Ti_2Fe при снижающемся или практически неизменном содержании $\beta-Ti$

Библиографический список

1. The use of metal hydrides in fuel cell applications / M. Lototsky, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, V. Yartys // *Progress in Natural Science*. – 2017. – Vol. 27. – Pp. 3-20. [10.1016/j.pnsc.2017.01.008](https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.01.008)
2. Jankowska, E. Nickel-metal hydride battery using nanocrystalline $TiFe$ -type hydrogen storage alloys / E. Jankowska, M. Makowiecka, M. Jurczyk // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – Vol. 404. – Pp. 691-693. [10.1016/j.jallcom.2004.09.084](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.084)
3. $Ti-Fe$ based alloys prepared by ball milling for electrochemical hydrogen storage / H. Shang, Y. Li, Y. Zhang, W. Zha, J. Li, Y. Qi, D. Zhao // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48(72). – Pp. 28091-28102. [10.1016/j.ijhydene.2023.03.451](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.451)
4. Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review / L. Ouyang, J. Huang, H. Wang, J. Liu, M. Zhu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 200. – Pp. 164-178. [10.1016/j.matchemphys.2017.07.002](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.002)
5. Manna, J. Mechanical activation of air exposed $TiFe + 4 \text{ wt\% Zr}$ alloy for hydrogenation by cold rolling and ball milling / J. Manna, B. Tougas, J. Huot // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – Iss. 45. – P. 20795-20800. [10.1016/j.ijhydene.2018.09.096](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.096)
6. Research progress of $TiFe$ -based hydrogen storage alloys / Y.-h. Zhang, C. Li, Z. Yuan, Y. Qi, S.-h. Guo, D.-l. Zhao // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2022. – Vol. 29. – Pp. 537–551. [10.1007/s42243-022-00756-w](https://doi.org/10.1007/s42243-022-00756-w)
7. Ulate-Kolitsky, E. Hydrogenation of Ti_xFe_{2-x} -based alloys with overstoichiometric Ti ratio ($x = 1.1, 1.15$ and 1.2) / E. Ulate-Kolitsky, B. Tougas, J. Huot // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – Pp. 38363-38369. [10.1016/j.ijhydene.2021.09.077](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.077)
8. Экспериментальное исследование возможности получения материалов на основе метастабильной фазы $Ti(2)Fe$ с помощью взрывного прессования и термической обработки = Experimental study of the feasibility of producing materials based on the metastable phase $Ti(2)Fe$ through explosive compaction and heat treatment / А. В. Крохалев, В. О. Харламов, Д. Р. Черников, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия (Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya)*. – 2024. – Т. 18, № 4. – С. 17-25.