

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.3-19'72'821'11'171.1

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-7-302-7-13

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

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ВОДОРОДНАЯ ЕМКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ «ТИТАН-ЖЕЛЕЗО», ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ И СПЕКАНИЕМ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: weld@vstu.ru

Рассмотрены основные особенности структуры и фазового состава материалов системы Fe-Ti с повышенным содержанием титана, перспективных для хранения водорода. Определены их водородсорбционные свойства. Показано, что увеличение содержания в структуре подобных материалов β -Ti и Ti_2Fe сопровождается существенным увеличением поглощения водорода при первичном гидрировании. Установлено, что обратимость процесса их гидрирования сохраняется до содержаний титана, не превышающих 67 ат.%.
Ключевые слова: железо, титан, водород-аккумулирующий интерметаллид, фазовый состав, водородная емкость при первичном гидрировании

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

PHASE COMPOSITION AND HYDROGEN CAPACITY OF TITANIUM-IRON SYSTEM MATERIALS OBTAINED BY EXPLOSIVE PRESSING AND SINTERING

Volgograd State Technical University

The main features of the structure and phase composition of materials of the Fe-Ti system with increased titanium content, promising for hydrogen storage, are considered. Their hydrogen sorption properties are determined. It is shown that an increase in the content of β -Ti and Ti_2Fe in the structure of such materials is accompanied by a significant increase in hydrogen absorption during primary hydrogenation. It is established that the reversibility of their hydrogenation process is preserved up to titanium contents not exceeding 67 at.%.
Keywords: iron, titanium, hydrogen-accumulating intermetallide, phase composition, hydrogen capacity during primary hydrogenation

Развитие водородной энергетики выдвигает постоянно возрастающие требования к системам аккумуляции водорода [1–3]. Наиболее перспективным и безопасным способом его хранения считается использование гидридообразующих интерметаллидов [2]. Так, например, объемная плотность водорода в гидридах на основе интерметаллидов составляет от ~60 до ~100 кг/м³, тогда как в газообразном состоянии даже при давлении 400 бар это всего лишь ~20 кг/м³ [3]. Столь высокие значения водородной емкости позволяют создавать анодные материалы для металлгидридных аккумуляторов с разрядной емкостью, достигающей 400 мА·ч/г.

Кроме наиболее распространенного в настоящее время интерметаллида $LaNi_5$ одним из

наиболее привлекательных материалов для хранения водорода считается интерметаллид $TiFe$, отличительными особенностями которого являются низкая стоимость и способность работать при низких давлениях и температурах окружающей среды [1].

В настоящее время внимание большого количества исследователей [4–11] привлекает изучение возможности решения проблемы «активации» этого материала [12–15]. Дело в том, что $TiFe$ очень чувствителен к воздуху и образует пассивирующий слой, препятствующий поглощению водорода. Классический способ активации – это термообработка, заключающаяся в циклическом воздействии повышенной и комнатной температур при высоком давлении

водорода [16]. Однако в настоящее время более перспективными считаются другие методы, такие как механическая обработка (шаровая мельница, холодная прокатка, кручение под высоким давлением) [8; 17–20], использование повышенного (по сравнению со стехиометрическим) содержания Ti [5; 9], добавление легирующих элементов Mn, Cr, Zr, Y и др. [6; 10; 21–23].

При использовании избытка Ti и при легировании было обнаружено [5; 6; 9; 10; 21–23], что в структуре материала кроме TiFe появляются твердый раствор на основе β -Ti (называемый в некоторых работах ВСС-фазой или фазой Ti_4Fe) и интерметаллид Ti_2Fe , которые действуют как своего рода «ворота» для водорода [6–8]. В ряде исследований [4; 5; 9–11] кроме этого эффекта отмечается также некоторое общее увеличение водородной емкости материалов при первичном гидрировании, что свидетельствует о поглощении водорода не только основной фазой TiFe, но и вторичными – β -Ti и Ti_2Fe .

Вторым важным фактом, который следует из уже проведенных исследований [24; 25] и совпадает с выводами работы [9], является тот факт, что увеличение содержания β -Ti в структуре материалов на основе Ti и Fe приводит к уменьшению их обратимой водородной емкости, т. е. насыщение данной фазы водородом является необратимым. Способность отдавать накопленный водород интерметаллидом Ti_2Fe зависит от содержания в материале легирующих элементов: при их отсутствии или при легировании небольшим количеством Mn насыщение водородом является обратимым [25], а при легировании Zr, обеспечивающим макси-

мальное содержание Ti_2Fe в структуре материала, – необратимым [9; 25]. Это позволяет сделать вывод, что наиболее перспективным путем совершенствования материалов системы Ti–Fe, способным двукратно увеличить их обратимую водородную емкость, является поиск возможности без использования легирования повысить содержание Ti_2Fe в их структуре.

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 (рис. 1, а). Режим прессования обеспечивал уплотнение исходной порошковой смеси до практически беспористого состояния. Реакционное спекание проводилось в заваренной стальной ампуле с засыпкой порошка титана (рис. 1, б). При этом исходные компоненты прессовок прореагировали друг с другом, в результате чего спекенные материалы имели структуру (рис. 2), состоящую из интерметаллидов TiFe и Ti_2Fe с незначительным количеством β -Ti (рис. 3). Присутствовавшие в составе исходных порошков примеси внедрения (углерод, кислород и азот) оказались связанными в оксиды и карбонитриды титана (рис. 3), равномерно распределенные в объеме материала (рис. 2, а).

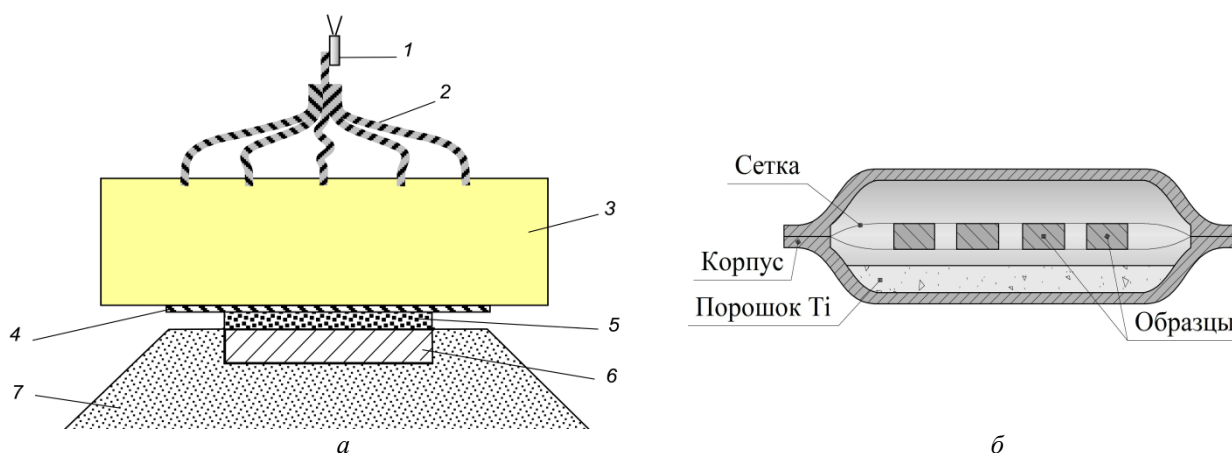


Рис. 1. Схема взрывного нагружения (а):

1 – электродетонатор, 2 – детонирующий шнур, 3 – заряд ВВ, 4 – промежуточная прокладка, 5 – порошок, 6 – стальное основание, 7 – песчаная подушка; и ампула для проведения термической обработки прессовок (б)

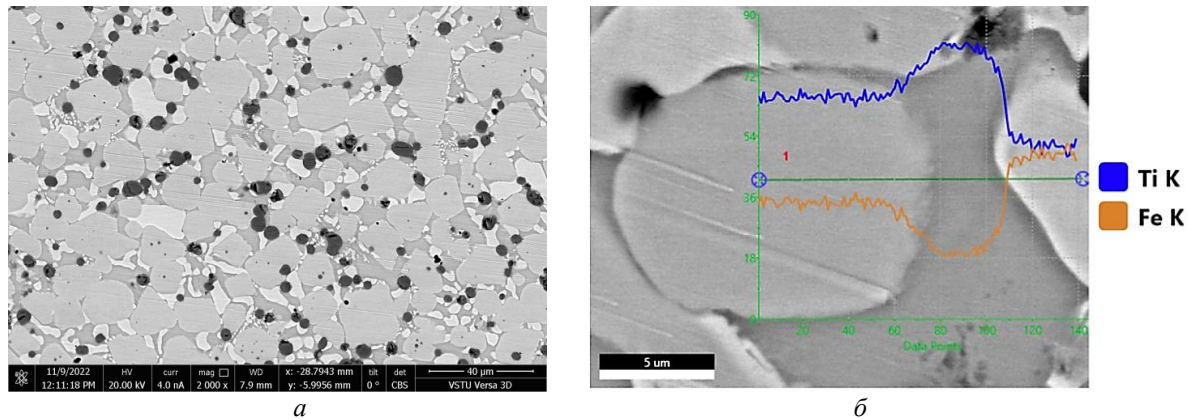


Рис. 2. Структура (а) и распределение элементов между фазами (б) материалов системы Ti-Fe, полученных при помощи взрывного прессования и реакционного спекания

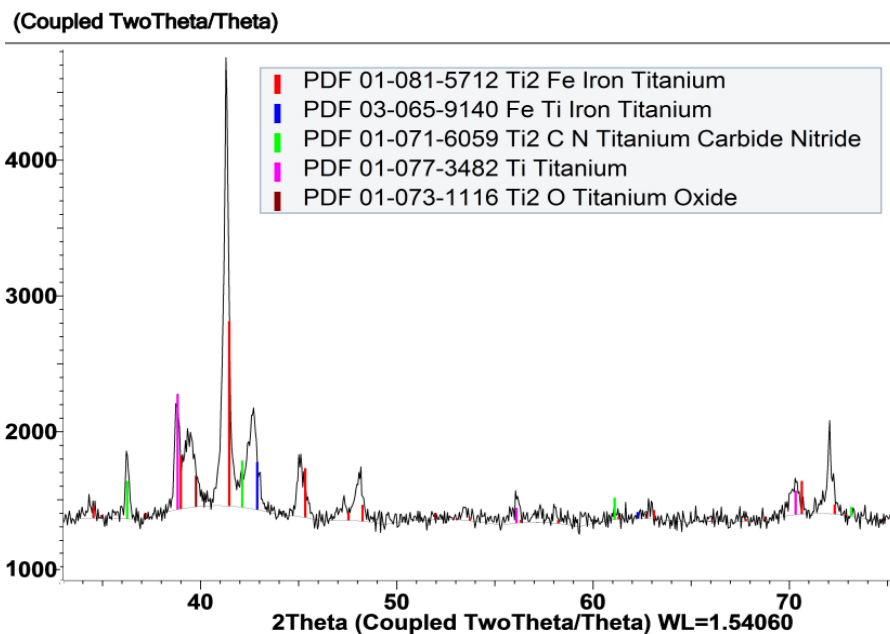


Рис. 3. Фазовый состав материала, полученного в результате реакционного спекания прессовок Ti и Fe

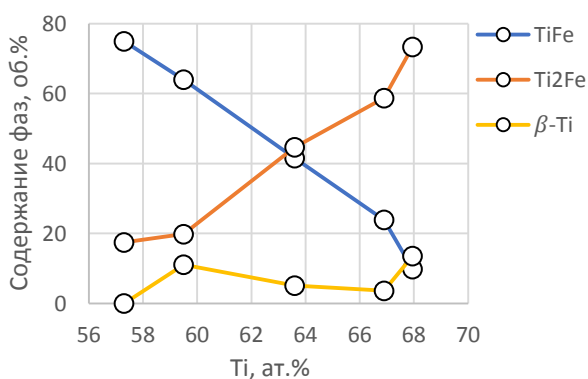


Рис. 4. Влияние содержания Ti на фазовый состав материалов, полученных в результате реакционного спекания прессовок Ti и Fe

Количественное содержание фаз в структуре исследованных материалов приведено на рис. 4. Представленные на нем данные показывают, что с увеличением содержания титана в прессовках количество интерметаллидной фазы TiFe в их структуре уменьшается, а содержание интерметаллида Ti₂Fe 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 [26]. Гидрирование прово-

дили при температуре 20 °С и атмосферном давлении. Измерения осуществляли в трехэлектродной ячейке с 9 М водным раствором КОН в качестве электролита, Ni(OH)₂/NiOOH-противоэлектродом и Hg/HgO-электродом сравнения на потенциостате Electrochemical Instruments Р-40Х. Потенциал насыщения устанавливался максимально возможным в пределах ограничений, 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. Хроноамперометрические кривые затем пересчитывались в количественное содержание водорода с использованием постоянной Фарадея по обычной методике [26] с отнесением результата к площади поверхности насыщения:

$$H_s = \frac{1}{S} * \frac{Q}{F} * M_H, \quad (1)$$

где H_s – поглощение водорода поверхностью образца, г/см²; S – площадь образца, погруженная в раствор, см²; Q – перенесенное количество электричества, Кл; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; M_H – атомная масса водорода, г/моль.

Рассмотрение полученных данных указывает на тот факт, что увеличение содержания Ti в составе материалов (сопровождающееся в соответствии с рис. 4 увеличением содержания в их структуре Ti₂Fe и β-Ti) приводит к росту интенсивности поглощения водорода поверхностью материала при первичном гидрировании (рис. 5). При этом кривые кинетики поглощения водорода в общем случае имеют четкую тенденцию к затуханию скорости процесса с увеличением длительности его протекания.

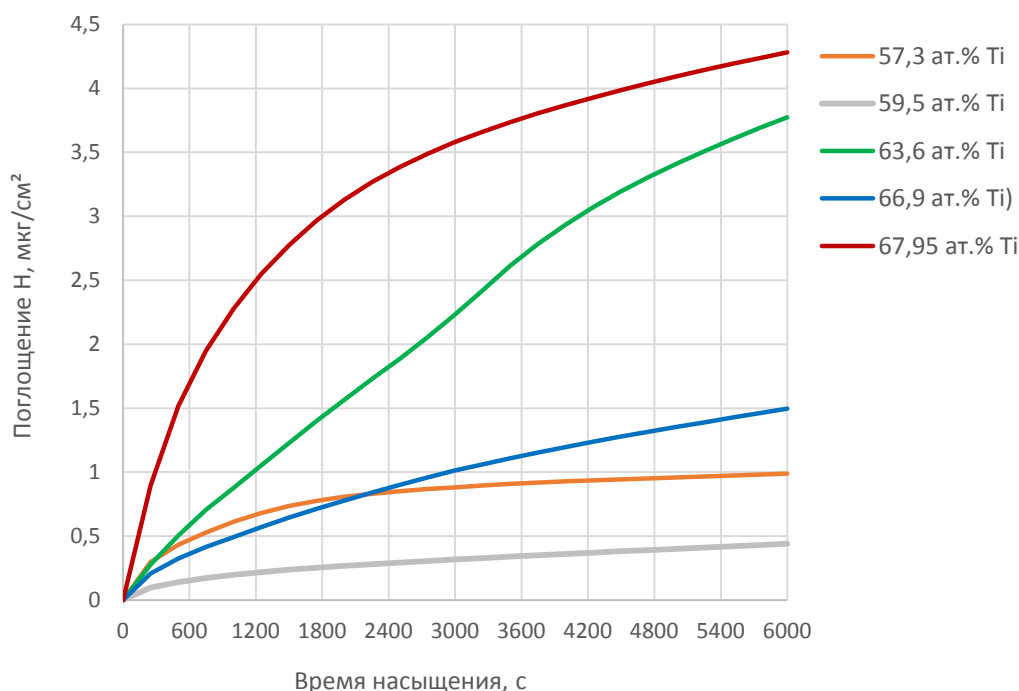


Рис. 5. Поглощение водорода поверхностью образцов материалов системы Ti-Fe при первичном гидрировании

Для оценки эффективных значений растворимости водорода в полученных материалах (емкости первичного гидрирования) кинетику поглощения водорода поверхностными слоями образцов аппроксимировали моделью, основанной на втором законе диффузии Фика и граничных условиях третьего рода:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \\ -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \beta [C_m - C(0, \tau)] \\ \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=S} = 0 \\ C(x, 0) = 0 \end{cases}, \quad (2)$$

где $C = C(x, \tau)$ – содержание водорода на расстоянии x от поверхности образца в момент времени τ от начала насыщения, кг/м^3 ; C_m – насыщающий потенциал среды, равный содержанию диффундирующего элемента в материале при бесконечной длительности насыщения и соответствующий его равновесной концентрации (емкости материала), кг/м^3 ; D – эффективное значение коэффициента диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; β – коэффициент массообмена, м/с ; S – глубина проникновения диффундирующего элемента в

материал за период времени, используемый для насыщения, м ; $x = 0$ – принятая координата точек поверхности материала.

Для отыскания численных значений этих параметров (параметрической идентификации модели) использовали алгоритм минимизации суммы квадратов разности между прогнозируемыми моделью результатами поглощения водорода и опытными данными методом обобщенного приведенного градиента (ОПГ). Результаты расчета представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты параметрической идентификации модели (2)

Содержание Ti, ат.%	C_m , кг/м^3	D , $\text{м}^2/\text{с}$	β , м/с
57,30	110,76	1,30E-18	1,00E-03
59,50	114,13	1,82E-19	1,00E-03
63,60	146,38	6,41E-18	1,00E-03
66,90	131,46	1,42E-18	1,00E-03
67,95	185,81	7,81E-18	1,00E-03

Приведенные в таблице данные подтверждают тот факт, что увеличение содержания Ti в составе полученных материалов приводит к росту их водородной емкости при первичном гидрировании (рис. 6, а). Интересно отметить, что увеличение растворимости водорода при

этом сопровождается ростом эффективного значения коэффициента диффузии водорода (рис. 6, б), а коэффициент массообмена β на поверхности раздела материалов с раствором остается постоянным.

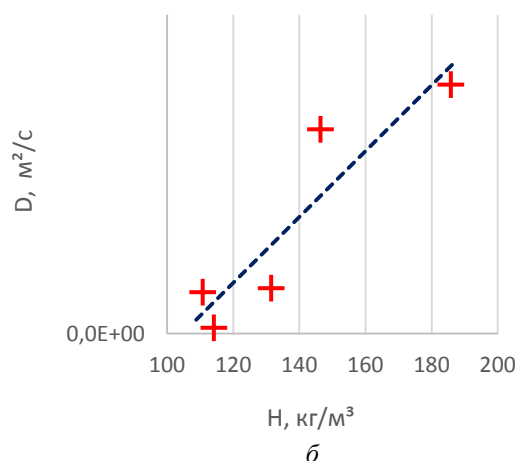
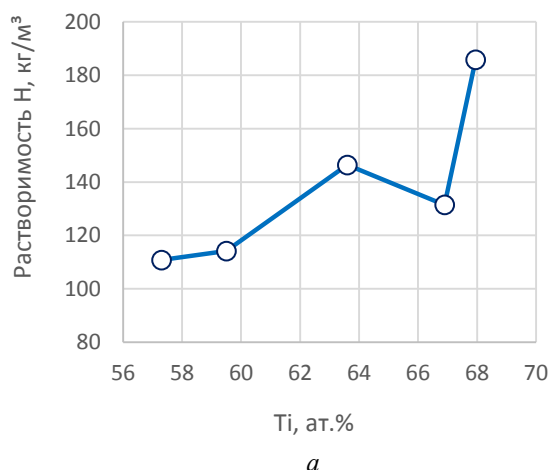


Рис. 6. Растворимость (а) и эффективный коэффициент диффузии водорода (б) в материалах системы Ti-Fe, полученных при помощи взрывного прессования и реакционного спекания

Для оценки обратимости процесса гидрирования использовали отношение обратимой водородной емкости к емкости первичного гидрирования $\frac{H_{rev}}{H}$, значение которого для полу-

ченных в работе материалов оценивали как отношение площадей вольтамперограммы циклического заряда-разряда (рис. 7), лежащих выше и ниже горизонтальной оси, соответствующей нулевому уровню силы тока.

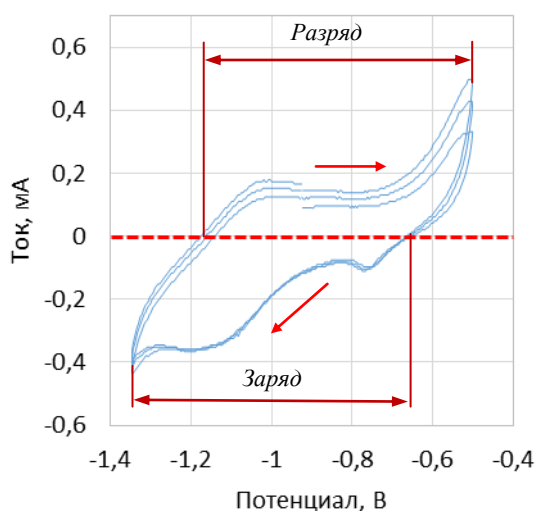
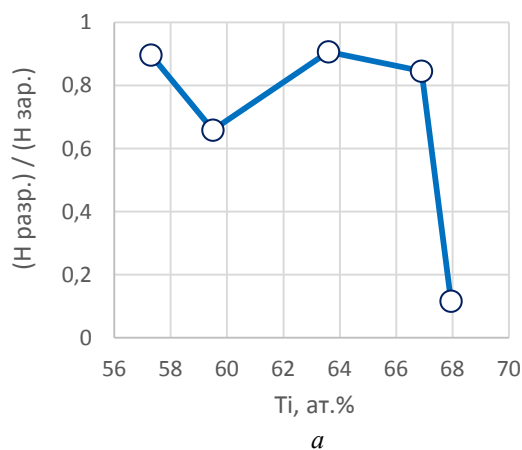
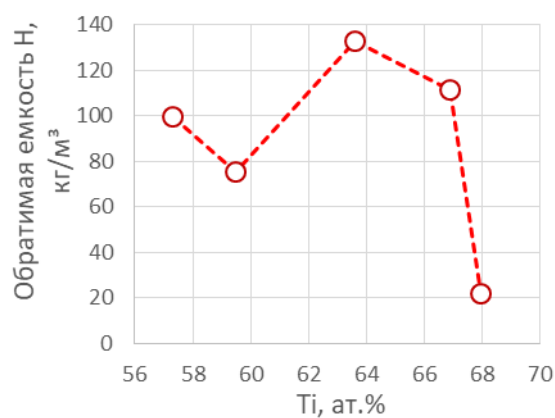


Рис. 7. Вольтамперограмма циклического заряда-разряда образцов материалов системы Ti-Fe (содержание Ti - 57,3 ат.%)



а



б

Рис. 8. Способность к обратимому гидрированию (а) и обратимая водородная емкость (б) материалов системы Ti-Fe, полученных при помощи взрывного прессования и реакционного спекания

Выводы

1. Решение проблемы активации водородсорбционных материалов на основе TiFe путем использования избытка Ti приводит к появлению в их структуре вторичных фаз – β -Ti и Ti_2Fe , что сопровождается существенным увеличением поглощения водорода при первичном гидрировании.

2. Способность к обратимому гидрированию материалы системы Ti-Fe с повышенным содержанием титана сохраняют лишь до его содержаний, не превышающих 67 ат.%.

3. Максимальное значение обратимой водородной емкости может быть достигнуто при 64 ат.% Ti и соответствует 2,16 мас.% H, что заметно выше емкости интерметаллида TiFe, являющегося основой традиционных матери-

Результаты экспериментов (рис. 8, а) показывают, что способность к обратимому гидрированию материалы системы Ti-Fe, полученные взрывным прессованием и реакционным спеканием, сохраняют лишь до содержаний титана, не превышающих 67 ат.%. При более высоких содержаниях Ti, несмотря на рост емкости первичного гидрирования (рис. 6, а), прогнозируемое значение обратимой водородной емкости материалов будет уменьшаться (рис. 8, б).

Максимальное значение обратимой водородной емкости может быть достигнуто при 64 ат.% Ti и соответствует 2,16 мас.% H, что заметно выше теоретической (и практически никогда не реализуемой) емкости классического материала, состоящего из TiFe (1,85 мас.%).

алов системы Ti-Fe, используемых в настоящее время для хранения водорода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Reilly J.J., Wiswall R.H. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorganic Chemistry*. 1974; 13(1):218–222. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic50131a042>
2. Cuevas F., Amdisen M.B., Baricco M., Buckley C.E., Cho Y.W., De Jongh P., Latroche M. Metallic and complex hydride-based electrochemical storage of energy. *Progress in Energy*. 2022; 4(3):032001. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/ac665b>
3. Tarasov B. P., Fursikov P. V., Volodin A. A., Bocharnikov M. S., Shimkus Y. Y., Kashin A. M., Lototsky M. V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. 46(25):3647–13657. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.085>

4. Shang H., Sheng P., Li J., Zhang W., Zhang X., Guo S., Li Y., Zhang Y. Characteristics of hydrogen storage of as-milled TiFe-based alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. 50(D):190–200. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.325>
5. Liu H., Zhang J., Sun P., Zhou C., Liu Y., Fang Z.Z. The mechanistic role of $Ti_4Fe_2O_{1-x}$ phases in the activation of TiFe alloys for hydrogen storage *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023.48(82):32011–32024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.016>
6. Pande, C. S., Pick, M. A., & Sabatini, R. L. The “activation” of FeTi for hydrogen absorption; An electron microscopic study. *Scripta Metallurgica*, 1980, 14(8), 899–903.
7. Schober, T. On the activation of FeTi for hydrogen storage. *Journal of the Less Common Metals*, 1983, 89(1), 63–70. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90249-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90249-7)
8. Santhosh A., Kang S., Keilbart N., Wood B.C., Klassen T., Jerabek P., Dornheim M. Influence of near-surface oxide layers on TiFe hydrogenation: mechanistic insights and implications for hydrogen storage applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023,11, 18776–18789. <https://doi.org/10.1039/D3TA02205F>
9. Guéguen A., Latroche M. 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). *Journal of Alloys and Compounds*. 2011; 509(18):5562–5566. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.036>
10. 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;46(77): 38363–38369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.077>
11. Manna J., Tougas B., Huot J. First hydrogenation kinetics of Zr and Mn doped TiFe alloy after air exposure and reactivation by mechanical treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(20):11625–11631. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.043>
12. Lv P., Liu Z. Effect of high zirconium content on hydrogenation properties and anti-poisoning ability of air-exposed TiFe alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(6):5972–5983. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.072>
13. Manna J., Tougas B., Huot J. Mechanical activation of air exposed TiFe + 4 wt% Zr alloy for hydrogenation by cold rolling and ball milling. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(45):20795–20800. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.096>
14. Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Huot J. First Hydrogenation of TiFe with addition of 20 wt.% Ti. *Hydrogen*. 2022;3:379–388. <https://doi.org/10.3390/hydrogen3040023>
15. Patel A.K., Duguay A., Tougas B., Schade C., Sharma P., Huot J. Microstructure and first hydrogenation properties of TiFe alloy with Zr and Mn as additives. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(1):787–797. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.239>
16. Dematteis E.M., Capurso G., Jepsen J., Cuevas F., Latroche M. Fundamental hydrogen storage properties of TiFe-alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;874:159925. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159925>
17. Schober T., Westlake D.G. Activation of FeTi for hydrogen storage: a different view. *Scripta Metallurgica*. 1981;15(8): 913–918. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(81\)90277-5](https://doi.org/10.1016/0036-9748(81)90277-5)
18. Silva B.H., Almeida J.M.P., Hernandez A.C., Gonçalves R.V., Zepón G. Pulsed laser activation method for hydrogen storage alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024;53:885–890. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.143>
19. Salman M.S., Lai Q., Luo X., Prathana C., Rambhujun N., Costalin M., Wang T., Sapkota P., Liu W., Grahame A., Tupe J., Aguey-Zinsou K.-F. The power of multifunctional metal hydrides: A key enabler beyond hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;920:165936. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165936>
20. Lai Q., Sun Y., Wang T., Modi P., Cazorla C., Demirci U.B., Fernandez J.R.A., Leardini F., Aguey-Zinsou K.-F. How to design hydrogen storage materials? Fundamentals, synthesis, and storage tanks. *Advanced Sustainable Systems*. 2019;3(9):1900043. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900043>
21. Lv P., Guzik M.N., Sartori S., Huot J. Effect of ball milling and cryomilling on the microstructure and first hydrogenation properties of TiFe+4 wt.% Zr alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019; 8(2):1828–1834. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.013>
22. Guo F., Namba K., Miyaoka H., Jain A., Ichikawa T. Hydrogen storage behavior of TiFe alloy activated by different methods. *Materials Letters: X*. 2021;9:100061. <https://doi.org/10.1016/j.mlblur.2021.100061>
23. Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Neumann B., Schade C., Huot J. First hydrogenation of mechanically processed TiFe-based alloy synthesized by gas atomization. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021; 46(10):7381–7389. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.237>
24. Крохалев, А. В. Анализ влияния фазового состава материалов системы «титан–железо» на водородную емкость при первичном гидрировании / А. В. Крохалев, Д. Р. Черников, В. О. Харламов, О. О. Тужиков, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 7 (278) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – (Серия «Металлургия»). – С. 7–13. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2023-7-278-7-13>
25. Крохалев, А. В. Анализ влияния фазовых составляющих на водородную емкость материалов системы «титан–железо» / А. В. Крохалев, Д. Р. Черников, В. О. Харламов, О. О. Тужиков, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 6 (277) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 47–51. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2023-6-277-47-51>
26. Володин, А. А. Корреляция между характеристиками процессов газозафазного 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.