

На правах рукописи



Черников Дмитрий Романович

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ
ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Ti-Fe
С ПОВЫШЕННОЙ ВОДОРОДНОЙ ЕМКОСТЬЮ**

Специальность: 2.6.17.

Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Волгоград – 2025

Работа выполнена на кафедре «Оборудование и технология сварочного производства» Волгоградского государственного технического университета.

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
КРОХАЛЕВ Александр Васильевич.

Официальные оппоненты: **КЛЯМКИН Семён Нисонович,**
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «МГУ имени М. В. Ломоносова»
(г. Москва), кафедра «Химической технологии и
новых материалов», профессор;

КУДИЯРОВ Виктор Николаевич,
кандидат технических наук, доцент
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (г. Томск)
Отделение экспериментальной физики Инженер-
ной школы ядерных технологий, доцент.

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»
(г. Москва)

Защита состоится «26» декабря 2025 года в 10⁰⁰ на заседании
Диссертационного совета Д 24.2.282.02 в Волгоградском государственном
техническом университете по адресу: 400005 г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина
д.28 зал заседаний ученого совета (ауд.209).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского
государственного технического университета и на сайте www.vstu.ru по ссылке:
<https://www.vstu.ru/upload/iblock/54a/54a7b1f538fbb6fff8f71b3df7342c69.pdf>

Автореферат разослан «31» октября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Хаустов Святослав Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования.

Развитие водородной энергетики требует создание недорогих, компактных, малогабаритных, безопасных и эффективных систем хранения водорода, работающих при комнатной температуре при низком давлении. Наиболее безопасным и эффективным способом решения этой задачи является использование гидридообразующих интерметаллидов, таких как $TiFe$.

Исследованиям процесса получения подобных материалов и их свойствам посвящены работы *Б. П. Тарасова, В. Ю. Задорожного, В. Н. Фокина, М. В. Лотоцкого, С. Н. Клямкина, Д. О. Оби, Е. А. Бердоносковой, Е. Улати-Колитски, Дж. Дж. Рейли, К. Б. Парка, А. К. Пателя, К. Эдалати*, и других исследователей. Ими показано, что сплавы системы $Ti-Fe$, содержащие в своем составе фазы Ti_2Fe и $\beta-Ti(Fe)$, не требуют активации для начала работы и имеют повышенную водородную емкость по сравнению со сплавами, содержащими только интерметаллид $TiFe$.

Поскольку фаза Ti_2Fe является метастабильной, представляет интерес использование для получения её повышенного содержания высокоскоростных высокоинтенсивных методов воздействия на материал, таких как обработка взрывом.

Взрывное компактирование является видом импульсного прессования, обеспечивающим расширение возможностей технологий порошковой металлургии. Нагружение порошковых смесей взрывом дает возможность достичь давлений и температур, достаточных для получения состояния, близкого к монолитному, с возможностью консолидации структурных составляющих и развитием процессов химического взаимодействия между ними. При этом время воздействия на материал оказывается крайне малым, что может оказаться перспективным для сохранения неравновесных метастабильных фаз, образующихся во время прессования.

Обработке порошковых материалов взрывом посвящено большое количество работ, выполненных такими видными отечественными и зарубежными исследователями, как *Бацанов С.С., Беляев В.И., Бондарь М.П., Ставер А. М., Дремин А.Н., Каунов А.М., Крохалев А.В., Rogozin В.Д, Смирнов Г.В., Штерцер А.А., Pruemmer R.A., Nokamoto K., Lee J. S.* и другие. Благодаря их вкладу к настоящему моменту достигнут высокий уровень теоретического понимания процессов, протекающих при взрывной обработке порошковых материалов, в том числе подтверждена возможность формирования неравновесных при нормальных условиях фаз и химических соединений.

В настоящее время, однако, остается практически не изученными возможности получения взрывом порошковых материалов на основе титана и железа с термодинамически неравновесным фазовым составом. Не исследованным остается также вопрос о перспективах сочетания взрывного прессования с последующим реакционным спеканием.

Актуальность выбранной темы диссертационного исследования подтверждается

Автор выражает глубокую благодарность академику РАН, д.т.н., проф., Заслуженному деятелю науки РФ В.И. Лысаку, определившему основную идею и стратегическое направление исследований.

ее выполнением в рамках гранта фундаментальных и прикладных научных исследований, выполняемые молодыми учеными ВолГТУ № 6/464-22.

Цель и задачи исследования.

Целью настоящей работы явилось создание технологического процесса получения водород-аккумулирующих материалов системы $Ti - Fe$ с повышенным содержанием титана с использованием взрывного нагружения порошковых смесей титана и железа на основе исследования основных закономерностей формирования их структуры и свойств при взрывном прессовании и последующей термической обработке.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи:

1. Исследованы особенности формирования интерметаллидов в порошковых смесях Ti и Fe при взрывном прессовании.
2. Исследованы общие закономерности формирования интерметаллидов в спрессованных взрывом порошковых материалах системы $Ti-Fe$ при последующей термической обработке.
3. Выявлено влияние исходного состава порошковых смесей на фазовый состав и структуру материалов системы $Ti-Fe$, полученных взрывным прессованием и последующей термической обработкой.
4. Исследованы водородсорбционные свойства полученных материалов и выявлены их оптимальные составы, обеспечивающие максимальные значения обратимой водородной емкости.
5. Исследованы особенности поведения полученных материалов при электрохимическом и газовом гидрировании, проведено сравнение их свойств со свойствами материалов на основе $TiFe$ и $LaNi_5$, используемых в настоящее время для аккумуляции водорода.

Научная новизна работы: состоит в создании научно обоснованных технических и технологических решений в области получения водородоаккумулирующих материалов на основе интерметаллидов системы $Ti-Fe$, базирующихся на выявленных общих закономерностях формирования их структуры при ударно-волновом нагружении и последующей термической обработке, и обеспечивающих возможность создания материалов с повышенной обратимой водородной емкостью, не требующих активации.

Показано, что на режимах взрывного прессования, обеспечивающих равномерную деформацию частиц порошка без струйных течений, смеси порошков Fe и Ti уплотняются до практически беспористого состояния и сохраняют фазовый состав, соответствующий составу исходной порошковой смеси.

Установлено, что при прессовании порошков Fe и Ti на режимах с локализованной пластической деформацией и струйными течениями материала частиц, наблюдается образование метастабильного интерметаллида Ti_2Fe в виде сплошных прослоек между частицами железа и титана за счет локального повышения температуры на границе между частицами, их контактного оплавления с последующей ускоренной кристаллизацией при выравнивании температуры по сечению частиц.

Показано, что прослойки Ti_2Fe сохраняют свою стабильность до температуры 500°C и растворяются при более высокой температуре за счет диффузии между сохранившимися в структуре участками Ti и Fe с образованием четырехфазных диффузионных слоев $\text{Fe}_2\text{Ti} - \text{TiFe} - \text{Ti}_2\text{Fe} - \beta\text{-Ti(Fe)}$.

Установлено, что в результате термической обработки в межкритическом интервале температур (при 1100°C) прессовок, полученных на режимах с деформацией частиц без струйных течений и состоящих из Ti и Fe , за счет контактного плавления, роста в жидкой фазе TiFe и Ti_2Fe , а также эвтектического превращения при охлаждении: $L \rightarrow \text{TiFe} + \beta\text{-Ti(Fe)}$ – исходные Ti и Fe полностью растворяются и формируются двух- ($\text{TiFe} + \text{Ti}_2\text{Fe}$) или трехфазные ($\text{TiFe} + \text{Ti}_2\text{Fe} + \beta\text{-Ti(Fe)}$) структуры.

Показано, что полученные многофазные материалы не требуют активации и имеют более высокую емкость при первичном гидрировании, чем TiFe .

Установлено, что повышенная водородная емкость интерметаллидной фазы Ti_2Fe является обратимой только при общем содержании титана в составе материалов менее 67...67,5 ат. %. Показано, что в этих условиях общий уровень Ферми фаз материала превышает уровень Ферми изолированного Ti_2Fe , что обеспечивает повышение концентрации электронного газа в решетке последнего, снижение термодинамической стабильности соответствующего гидрида и делает возможным его распад при дегидрировании.

Теоретическая значимость. Результаты проведенных в работе исследований расширяют представления о структурно-фазовых превращениях в сплавах системы титан-железо. Полученные в работе результаты объясняют характер образования стабильных и метастабильных интерметаллидов в составе материалов при ударно-волновом прессовании и последующем спекании и влияние на водород-аккумулирующие свойства сплавов содержания фаз в их структуре.

Практическая значимость. Результаты исследований легли в основу разработки способа получения материала для абсорбции и десорбции водорода (пат. РФ № 2793680, пат. РФ № 2830799). Проведенные исследования позволили разработать научно обоснованную технологию получения водород-аккумулирующих материалов системы Ti-Fe путем взрывного нагружения смеси порошков титана и железа и реакционного спекания полученных прессовок; определить содержание компонентов в составе материалов, оптимальное с точки зрения улучшения их водород-сорбционных свойств; разработать расчетную методику определения емкостных характеристик материалов, основанную на решении обратной задачи математического моделирования процесса гидрирования.

Разработанная технология обеспечивает получение сплавов с повышенной водородной емкостью и улучшенной кинетикой поглощения водорода, которая может быть рекомендована для использования в энергетическом машиностроении.

Методология и методы исследования. Исследование носит комплексный характер и основано на принципах эмпирического подхода во взаимосвязи с математическим моделированием. При решении поставленных задач применяли современное сертифицированное оборудование и комплекс взаимодополняющих методов, включающих оптическую (Carl Zeiss Axiovert 40MAT) и растровую электронную микроскопию

(FEI Versa 3D LoVac), рентгеновский фазовый анализ (Bruker D8 Advance), численное моделирование равновесия фаз (Thermo-Calc), определение водород-аккумулирующих свойств (патенциостат Р-20Х8). Полученные результаты являются воспроизводимыми, согласуются как между собой, так и с фундаментальными основами современного материаловедения и данными, приведенными в исследованиях других авторов.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработанный состав сплава для аккумулялирования водорода на основе интерметаллидов системы Ti-Fe.
2. Результаты экспериментальных исследований и численного моделирования влияния химического состава порошковых смесей Ti и Fe на формирование структуры сплавов при взрывном нагружении и последующей термической обработке.
3. Зависимость водородной емкости при первичном и повторном гидрировании от содержания фаз в структуре сплавов на основе интерметаллических соединений системы Ti-Fe.
4. Установленная связь между способностью метастабильной фазы Ti_2Fe к обратимому гидрированию и уровнем Ферми фаз материала.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов обеспечивается применением современных методов исследования, необходимым и достаточным количеством экспериментального материала для корректной статистической обработки, сопоставлением полученных результатов с данными других авторов, совпадением теоретических расчетов и экспериментально полученных результатов.

Основные положения работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VII международная школа-конференция «Перспективные многокомпонентные («высокоэнтропийные») материалы», посвященная 100-летию со дня рождения Ю.А. Скакова (г. Москва, 06-10 октября 2025г.); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (ф. т. Сириус, 7-12 октября 2024г.); IV International Conference «Hot Topics of Solid State Chemistry: Oriented Fundamental Research» (г. Новосибирск, 2-4 июля 2024г.); Всероссийская конференция «Физика взрыва: теория, эксперимент, приложения» (г. Новосибирск, 18-21 сентября 2023г.); VI International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies" (г. Новосибирск, 21-24 ноября 2022г.); XXVII Региональная конференция молодых учёных и исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 2-15 ноября 2022г.); XXVI Региональная конференция молодых ученых и исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 16–28 ноября 2021г.); а также на ежегодных научно-технических конференциях и семинарах ВолГГТУ.

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо в соавторстве при его непосредственном участии, что отражено в опубликованных работах. Автору принадлежит получение, анализ и обобщение материалов, на базе которых обоснованы научные положения и выводы по результатам диссертационной работы.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 38 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в базу Scopus, 19 статей в

российских периодических рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, получено 2 патента РФ на изобретение.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, общих выводов, списка литературных источников. Работа содержит 159 страниц основного текста, 17 таблиц, 76 рисунков. Список использованной литературы включает 152 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертационного исследования и его научная новизна, показана практическая значимость полученных результатов и перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассмотрены преимущества водородных технологий в энергетике и водорода как вида топлива. Проведено сопоставление основных способов хранения водорода, описаны свойства применяемых интерметаллических соединений, используемых в качестве гидридообразователей, проанализированы их преимущества и недостатки. Приведены основные характеристики сплавов-накопителей водорода на основе интерметаллического соединения TiFe, способы получения и модификации данных сплавов.

Проведен анализ влияния отдельных фаз на первичную и обратимую ёмкость материалов системы Ti-Fe. Показано, что увеличить водородную ёмкость сплавов, улучшить кинетику поглощения водорода и избавиться от необходимости активации можно путем увеличения содержания в их составе титана и создания условий получения материала, которые обеспечивают формирование в его структуре сопутствующего интерметаллида Ti₂Fe. На основе проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе рассмотрены основные свойства материалов, применяемых в исследовании, приведены схема и режимы взрывного прессования и других использованных методов обработки материалов, описана методика измерения скорости детонации, методика металлографических исследований, методика дифференциальной сканирующей калориметрии и методика оценки водород-аккумулирующих свойств полученных материалов.

Третья глава посвящена изучению процесса получения, фазового состава, структуры и водород-аккумулирующих свойств материалов системы Ti-Fe с повышенным содержанием титана.

С использованием регрессионного анализа имеющихся в литературе данных по фазовому составу и водородной емкости нелегированных и легированных марганцем и/или цирконием материалов системы Ti-Fe с повышенным содержанием титана, не требующих активации, было установлено, что с доверительной вероятностью $P=0,95$ емкость первичного гидрирования при нормальной температуре может быть описана уравнением, отражающим закон аддитивности накопления водорода:

$$H = 101,6 \frac{[\text{TiFe}]_v}{100} + 183,0 \frac{[\text{Ti}_2\text{Fe}]_v}{100} + 199,5 \frac{[\beta\text{-Ti}]_v}{100} \quad (1)$$

где H – водородная ёмкость материала, кг/м^3 , $[\text{TiFe}]_v$, $[\text{Ti}_2\text{Fe}]_v$ и $[\beta\text{-Ti}]_v$ – содержание в его составе фаз TiFe , Ti_2Fe и $\beta\text{-Ti}$ соответственно, об. %.

При этом зависимость от содержания фаз отношения обратимой водородной ёмкости H_{rev} к ёмкости первичного гидрирования при сохранении способности интерметаллидной фазы Ti_2Fe к обратимому гидрированию подчиняется уравнению:

$$\frac{H_{\text{rev}}}{H} = 1 - 1,27 \frac{[\beta\text{-Ti}]_v}{100} \quad (2)$$

а при необратимом насыщении Ti_2Fe водородом - уравнению:

$$\frac{H_{\text{rev}}}{H} = 1 - 1,23 \frac{[\text{Ti}_2\text{Fe}]_v}{100} - 1,07 \frac{[\beta\text{-Ti}]_v}{100} \quad (3)$$

Показано, что взрывное нагружение порошковых смесей титана с железом обеспечивает получение прессованных материалов практически в беспористом состоянии. Установлено, что в зависимости от режима нагружения возможно формирование как спрессованного материала с равномерной деформацией частиц без химического взаимодействия исходных компонентов (рис.1, а), так и материала с локализацией пластической деформации частиц в их поверхностных слоях, ведущей к ярко выраженному струйному (турбулентному) течению частиц (рис.1, б), интенсивному тепловыделению по их поверхностям и образованию слоя Ti_2Fe на их границах (рис. 1, б, в).

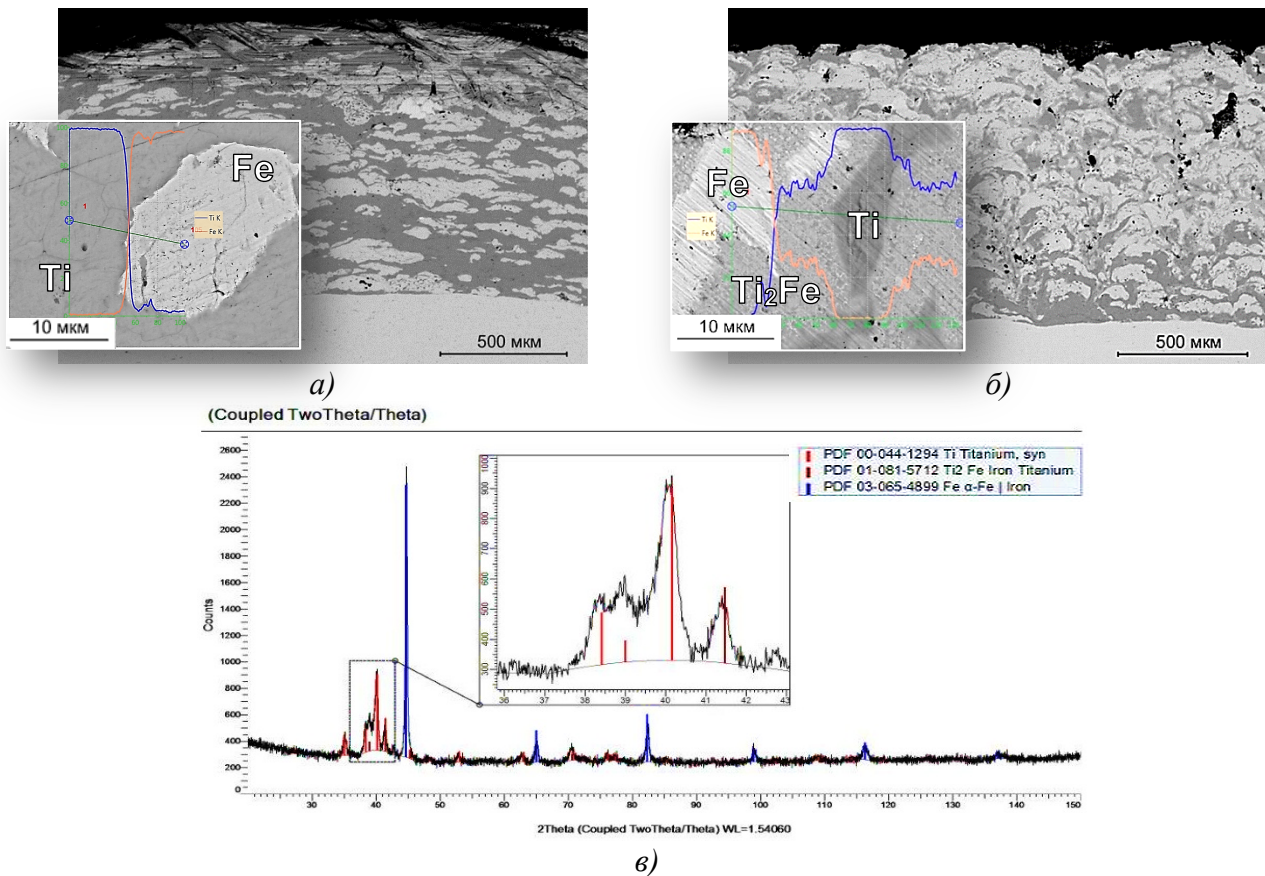


Рис.1 – Структура, химический и фазовый состав прессовок, полученных на различных режимах нагружения: а) $t = 777^\circ\text{C}$, $P = 11,5$ ГПа; б, в) $t = 830^\circ\text{C}$, $P = 12,5$ ГПа

Исследование отжига спрессованных материалов показало, что нагрев до 500 °С не приводит к изменению структуры и химического состава фаз, полученных взрывным нагружением (рис. 2, а, г).

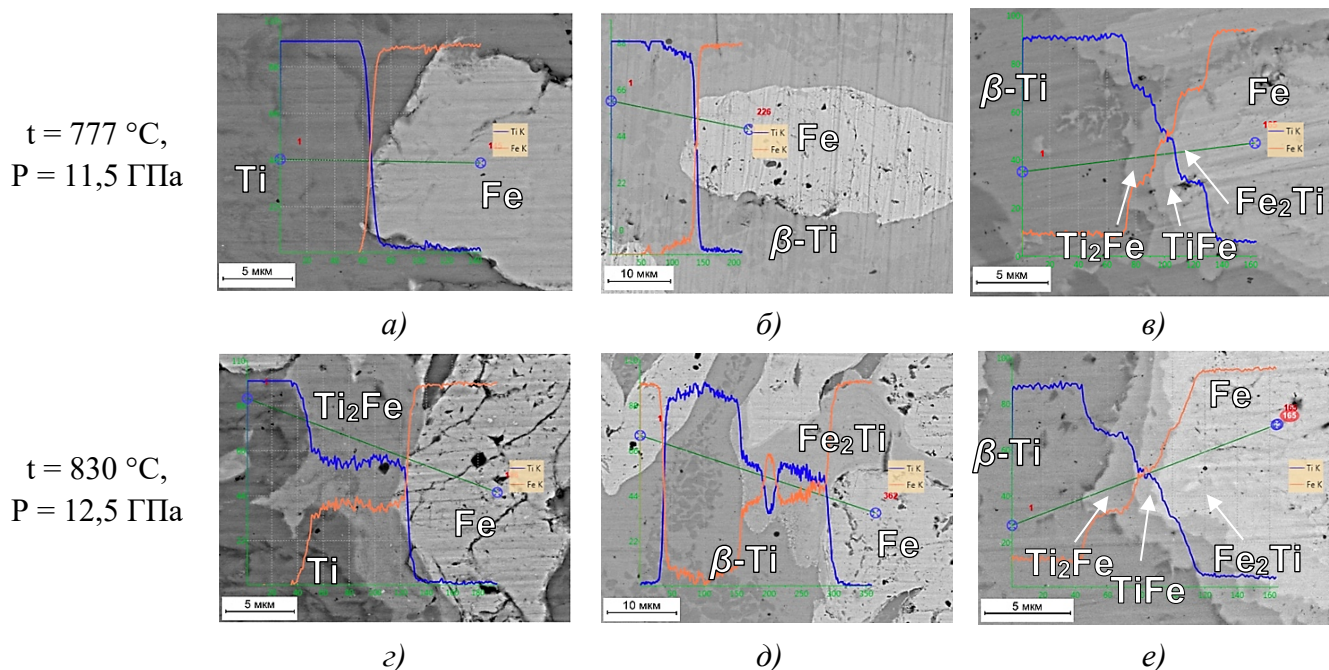


Рис. 2 - Структура и химический состав фаз после отжига пресовок при 500 °С (а, г), 700 °С (б, д), 900 °С (в, е) полученных на различных режимах нагружения

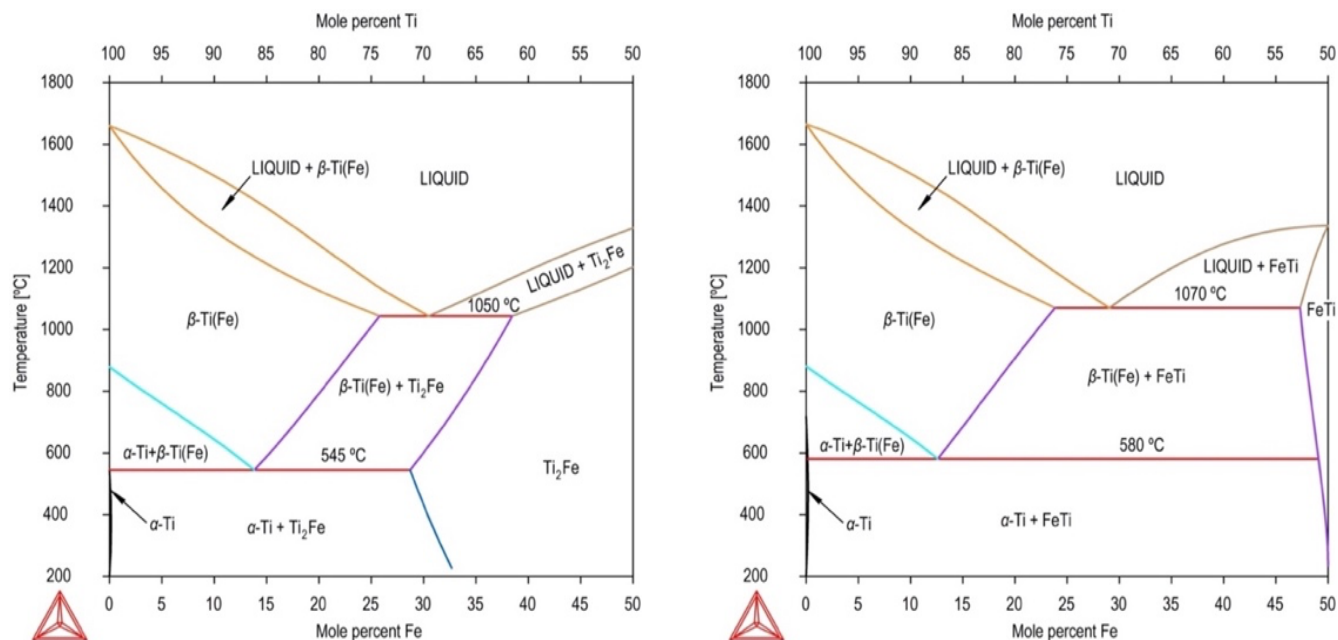
Повышение температуры термической обработки спрессованного материала до 700 °С приводит к частичному растворению в титане исходного железа (для образцов, полученных на режимах с давлением прессования 11,5 ГПа) или образовавшегося в ходе прессования интерметаллида Ti_2Fe (для образцов, полученных на режимах с давлением прессования 12,5 ГПа), в результате чего исходный титан заменяется β -твердым раствором железа в титане (ИМС Ti_4Fe) (рис. 2, б, д).

При температуре 900 °С за счет ускорения диффузии растворение сформировавшейся в процессе взрывного прессования интерметаллидной фазы Ti_2Fe протекает практически полностью и на поверхности частиц железа формируются многослойные диффузионные слои интерметаллидов Fe_2Ti , TiFe и Ti_2Fe , что вполне соответствует существующим классическим представлениям о реакционной диффузии (рис. 2, в, е).

Проведенные исследования позволяют заключить, что при кратковременном (2 часа – нагрев, 1 час – выдержка, охлаждение на воздухе) твердофазном спекании пресовок, полученных взрывным нагружением, как в случае использования режимов, не ведущих к протеканию процессов химического взаимодействия компонентов порошковой смеси, так и при использовании режимов с локализацией пластической деформации частиц в их поверхностных слоях и формированием слоев интерметаллида Ti_2Fe , полного растворения исходных частиц железа и образования достаточного количества фаз Ti_2Fe или TiFe не происходит, что указывает на необходимость проведе-

ния спекания в интервале температур, обеспечивающих присутствие в спекаемом материале жидкой фазы, способной существенно ускорить диффузионное взаимодействие между исходными титаном и железом.

Было проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в двухкомпонентной системе Ti-Fe, выполненное при помощи программного комплекса Thermo-Calc (рис. 3). Согласно расчетам, минимальная температура существования жидкой фазы в случае стабильного равновесия равна 1070 °C (рис. 3, б), что достаточно близко к приводимому в литературе значению в 1085 °C. При метастабильном равновесии эта температура оказывается ниже и соответствует 1050 °C (рис. 3, а).



а) б)
Рис. 3 - Диаграммы состояния системы Ti-Fe, для:
 а – метастабильного и б – стабильного равновесия

Для экспериментального определения температуры, необходимой для формирования структуры с участием жидкой фазы, были проведены опыты по спеканию при 1050, 1085 и 1100 °C.

Нагрев и выдержка при температуре 1070 °C и 1085 °C привели к формированию структуры (рис. 4, а, б), аналогичной структуре, полученной при 900 °C (рис. 2, в, е) и состоящей из β -твердого раствора железа в титане (Ti_4Fe) и нерастворившихся зерен Fe, на поверхности которых образовались четко чередующиеся слои Fe_2Ti , $TiFe$ и Ti_2Fe . Толщина слоев интерметаллических соединений составляла 3-5 мкм при 1070 °C и 5-10 мкм при 1085 °C. К принципиальным изменениям структуры, свидетельствующим о появлении жидкой фазы и образованию в ней интерметаллидов $TiFe$ и Ti_2Fe , привело использование отжига материала при температуре 1100 °C, соответствующей температуре существования жидкой фазы и для метастабильного и для стабильного состояния системы (рис. 4, в).

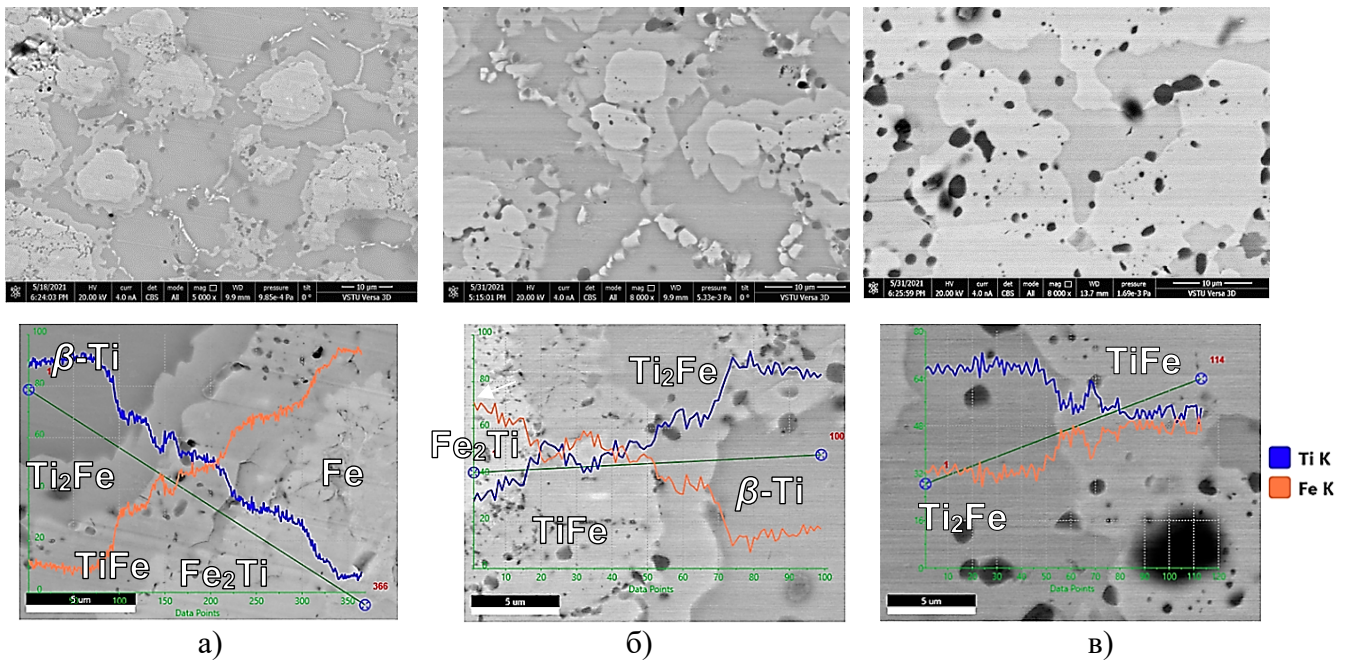


Рис. 4 - Структура и химический состав фаз материала прессовок после отжига
а - 1050 °C; б - 1085 °C; в - 1100 °C

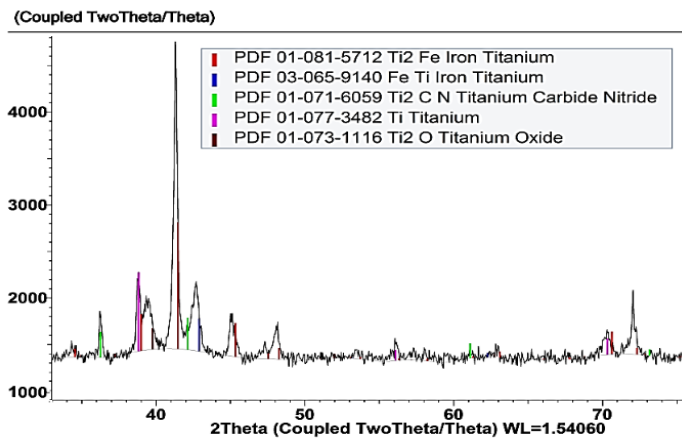


Рис. 5 – Фазовый состав прессовок после спекания при температуре 1100 °C

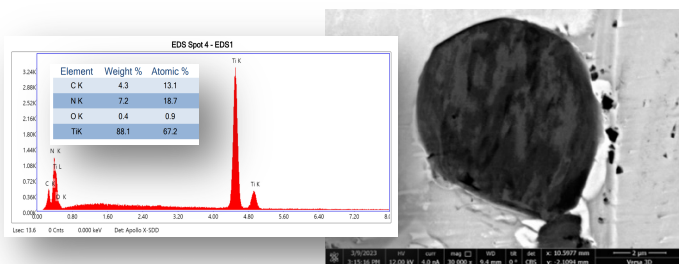


Рис. 6 - Химический состав и вид неметаллических включений в прессовках после спекания при температуре 1100 °C

Исследование влияния содержания титана на результаты реакционного спекания при 1100 °C материалов, полученных на режимах взрывного нагружения, соответствующих равномерному сжатию частиц порошка без струйных течений и химического взаимодействия компонентов, показало, что в спекенных материалах исходные титан и железо полностью растворяются и образуются β -твердый раствор железа в титане (Ti_4Fe) и интерметаллидные фазы $TiFe$ и Ti_2Fe (рис. 5). Присутствующие в структуре неметаллические включения (рис. 6) состоят из оксида и карбонитрида титана Ti_2O и $Ti(N,C)$.

В зависимости от исходного состава порошковой смеси возможно формирование трех типов структуры спекенных сплавов: двухфазной с ИМС $TiFe$ и Ti_2Fe , образующейся, в случае исчезновения жидкой фазы

на высокотемпературной стадии процесса до начала охлаждения (рис. 7, а); трехфазной, состоящей из зерен Ti_2Fe и нормальной эвтектики ($FeTi + Ti_4Fe$), образующейся из жидкой фазы на стадии охлаждения (рис. 7, в) в случае, когда при высокотемпературной выдержке в жидкости зарождаются и растут преимущественно зерна интерметаллида Ti_2Fe , а также трехфазной, состоящей из $TiFe$, Ti_2Fe и Ti_4Fe с разделенной эвтектикой ($FeTi + Ti_4Fe$), образующейся в случае формирования в жидкой фазе при температуре выдержки двух интерметаллидов – $TiFe$ и Ti_2Fe , первый из которых выполняет роль подложки при протекании эвтектической реакции $L \rightarrow TiFe + \beta-Ti$ (рис. 7, б).

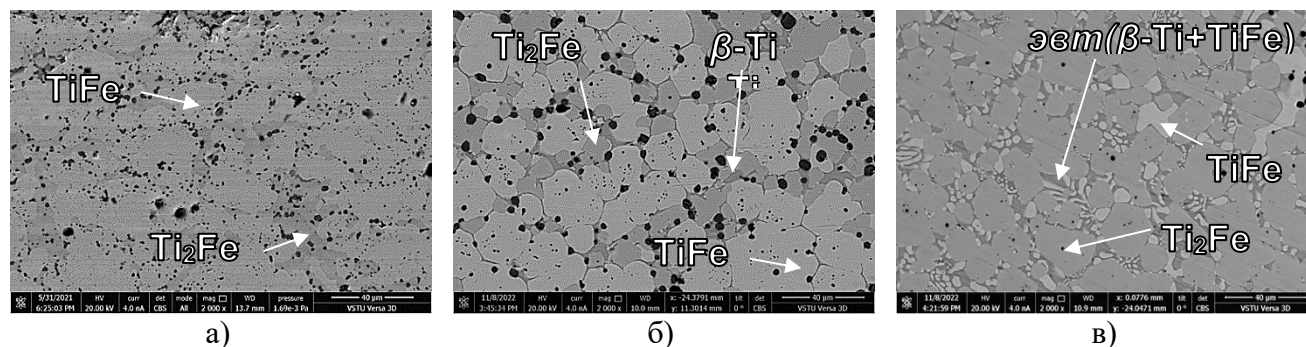


Рис. 7 - Структура материалов после спекания (x2000)

а – двухфазная, б – трехфазная, в – трехфазная с эвтектикой ($TiFe + \beta-Ti$)

Проведенные с применением дифференциальной сканирующей калориметрии исследования изменения тепловых потоков при термической обработке со временем нагрева 2 часа, выдержкой при температуре 1100 °С в течение 1 часа и охлаждением со скоростью, близкой к скорости охлаждения на воздухе, показали, что формирование фаз $TiFe$ и Ti_2Fe в исследуемых материалах при появлении жидкой фазы происходит достаточно быстро – в течение 10-15 минут – и в случае не полного перехода жидкости в интерметаллидные фазы сопровождается её эвтектическим распадом на $FeTi$ и $\beta-Ti$ в процессе охлаждения при температуре, близкой к 1085 °С, что в целом полностью согласуется с описанными выше особенностями влияния содержания титана на тип структуры материалов.

Полученные в результате ДСК-анализа данные указывают на возможность сокращения времени выдержки прессовок при максимальной температуре реакционного спекания. Для проверки этого вывода была произведена термическая обработка с выдержкой при температуре 1100 °С в течении 0,5 часа. Результаты количественной металлографии полученных образцов показали, что содержание основных фаз в структуре сплавов в этом случае совпадает с их содержанием в структуре образцов, полученных при выдержке длительностью 1 час (рис. 8).

Приведенные на рис. 8 данные позволяют указать границы содержаний титана в составе материалов, переход через которые изменяет тип получаемой в результате спекания структуры и особенности процесса её формирования.

Так при содержании титана 57-59 ат.% образуется двухфазная структура на основе интерметаллидов $TiFe$ и Ti_2Fe . Рост данных фаз начинается и продолжается до

исчезновения Ti, Fe и жидкости. β -Ti в структуре отсутствует, так как эвтектическое превращение $L \rightarrow TiFe + \beta-Ti$ не происходит.

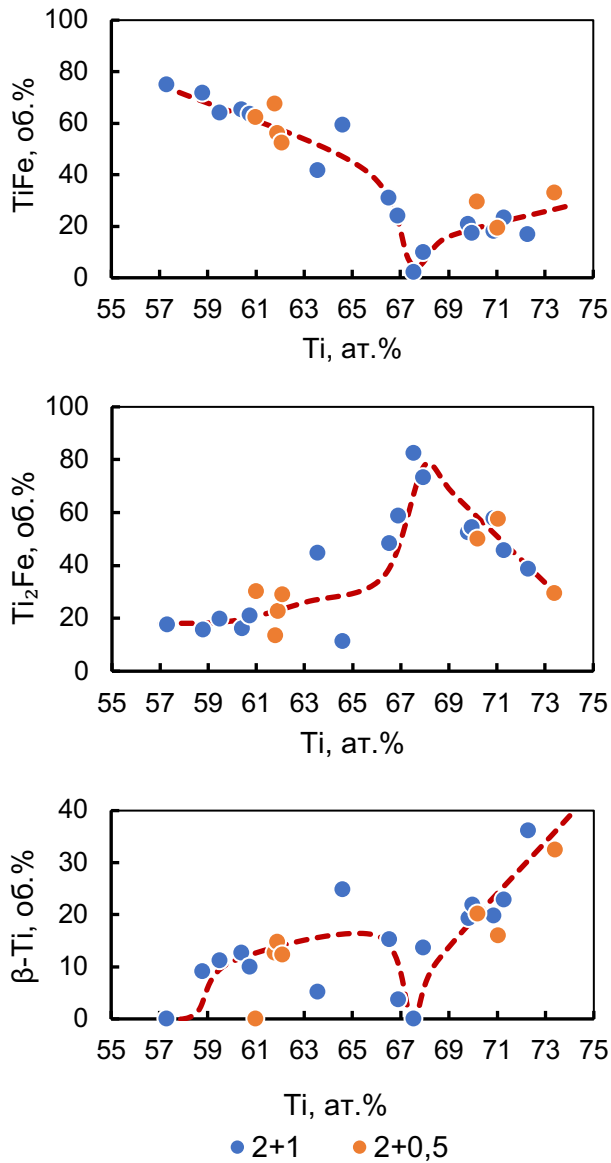


Рис.8 – Содержание фаз в структуре сплавов после спекания с нагревом в течение 2 ч. и выдержкой в течении 1,0 или 0,5 ч. в зависимости от исходного содержания Ti

При содержании Ti более 59 ат.% после растворения исходных Ti и Fe и выделения интерметаллидов TiFe и Ti₂Fe жидкая фаза полностью не исчезает и при охлаждении претерпевает эвтектический распад на TiFe и β -Ti, с формированием трехфазных структур TiFe+Ti₂Fe+ β -Ti(Fe).

С увеличением исходного содержания Ti вплоть до 67,5-68 ат.% наблюдается рост содержания Ti₂Fe и снижение содержания TiFe в структуре сплавов. При содержании титана 67,5 - 68 ат.%, что близко (с учетом частичного связывания Ti в неметаллических включениях) к стехиометрическому составу для Ti₂Fe, содержание TiFe и β -Ti(Fe) в структуре близко к нулю, что обеспечивает получение материала практически полностью состоящего из метастабильного интерметаллида Ti₂Fe. Причиной этого эффекта, по-видимому, является близость состава жидкой фазы к составу Ti₂Fe, что увеличивает скорость его образования и приводит к практически полному исчезновению жидкости на стадии изотермической выдержки.

Роль скорости охлаждения и атмосферы спекания была проверена путем проведения термической обработки в вакуумной печи при высоком вакууме (10^{-6} Па) с прямым охлаждением образцов в потоке аргона. Влияния применения высокого вакуума на количество неметаллических включений в структуре сплавов обнаружено не было, что указывает на их эндогенный характер. Как и при охлаждении на воздухе, при содержании титана от 57 до 60 ат.% в образцах формировалась двухфазная структура из ИМС TiFe и Ti₂Fe (рис 9, а).

Вместе с тем было обнаружено, что охлаждение продувкой аргона со скоростью 210-215 °C/мин. при содержании титана, равном 71 ат. %, дает возможность избежать

эвтектического распада жидкой фазы, образовавшейся при контактном плавлении на TiFe и $\beta\text{-Ti(Fe)}$, что позволяет получить структуру, полностью состоящую из ИМС Ti_2Fe (рис. 9, б). Дальнейшее повышение содержания титана (до 73 ат.%) приводит, однако, к образованию некоторого количества TiFe и $\beta\text{-Ti(Fe)}$, что в соответствии с диаграммой состояния метастабильного равновесия системы Ti-Fe (рис. 3, а) связано с превышением предела растворимости Ti в Ti_2Fe при температуре, близкой к эвтектической, и неполному переходом жидкой фазы в интерметаллид Ti_2Fe в процессе выдержки при спекании.

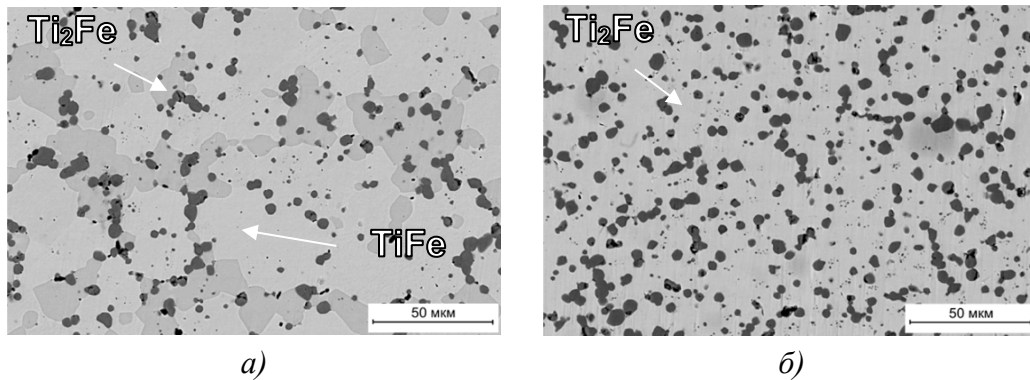


Рис. 9 - Структура сплавов после реакционного спекания в условиях высокого вакуума и охлаждения в потоке аргона

а - $\text{Ti}_{60}\text{Fe}_{40}$; б - $\text{Ti}_{71}\text{Fe}_{29}$

Водородсорбционные свойства образцов полученных материалов определяли электрохимическим методом при атмосферном давлении и температуре 20°C на потенциостате Р-20Х8 (Electrochemical Instruments, Россия) в трехэлектродной ячейке с 9М или 6М водным раствором KOH в качестве электролита, $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ - противозлектродом и Hg/HgO - электродом сравнения.

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

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

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 .

Результаты расчетов по параметрической идентификации полученных экспериментальных данных принятой моделью, выполненные с использованием алгоритма

минимизации суммы квадратов разности между прогнозируемыми моделью результатами поглощения водорода и опытными данными методом обобщенного приведенного градиента, показали, что повышение содержания в составе материала титана приводит к росту емкости первичного гидрирования (рис. 10), связанному с более высоким содержанием Ti_2Fe и $\beta-Ti(Fe)$ в его структуре. Сравнение найденных значений водородной емкости с результатами расчета по формуле (1), построенной по литературным данным, показало хорошее соответствие между ними.

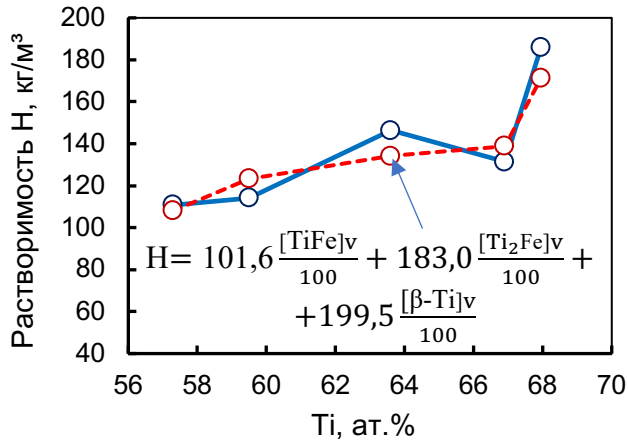


Рис. 10 - Влияние содержания Ti на емкость материалов при первичном гидрировании

зоне $-1,35 \dots -0,5$ В и для материала с 67,95 ат.% Ti при циклировании в диапазоне $-1,35 \dots +0,1$ В результаты опытов практически совпадают с результатами прогноза по уравнению (2), а для материалов с 66,9 и 67,95 ат.% Ti при циклировании в диапазоне $-1,35 \dots -0,5$ В - с результатами прогноза по уравнению (3). Это с высокой степенью вероятности позволяет утверждать, что в первом случае склонность к необратимому гидрированию проявляет только $\beta-Ti$, а во втором – и $\beta-Ti$, и Ti_2Fe (рис.11).

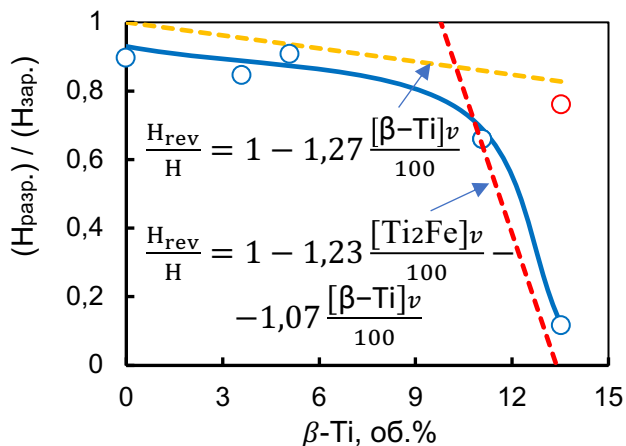


Рис. 11 - Влияние содержания $\beta-Ti$ в сплавах системы Ti-Fe на обратимую водородную емкость при циклировании в диапазоне:

○ – $-1,35 \dots -0,5$ В; ○ – $-1,35 \dots +0,1$ В

Для оценки обратимости процесса гидрирования использовали отношение обратимой водородной ёмкости к ёмкости первичного гидрирования, значение которого для полученных в работе материалов оценивали как отношение площадей вольтамперограммы циклического заряда-разряда, лежащих выше и ниже горизонтальной оси, соответствующей нулевому уровню силы тока.

Проведённые исследования показали, что для материалов с 57,3...59,5 и 63,6 ат.% Ti при циклировании в диапазоне $-1,35 \dots -0,5$ В и для материала с 67,95 ат.% Ti при циклировании в диапазоне $-1,35 \dots +0,1$ В результаты опытов практически совпадают с результатами прогноза по уравнению (2), а для материалов с 66,9 и 67,95 ат.% Ti при циклировании в диапазоне $-1,35 \dots -0,5$ В - с результатами прогноза по уравнению (3). Это с высокой степенью вероятности позволяет утверждать, что в первом случае склонность к необратимому гидрированию проявляет только $\beta-Ti$, а во втором – и $\beta-Ti$, и Ti_2Fe (рис.11).

Потеря фазой Ti_2Fe способности к обратимому гидрированию при переходе содержание титана в сплаве через значение, равное 67 ат.%, является достаточно неожиданным синергетическим эффектом. Наиболее вероятной его причиной является перераспределение электронов проводимости между контактирующими фазами многофазного материала, которое протекает до выравнивания уровня Ферми во всех фазах.

На рис. 12 приведена графическая зависимость влияния содержания титана на значение энергии Ферми в фазах подвергнувшегося наводороживанию

материала, вычисленное в рамках классической теории электронного газа Зоммерфельда.

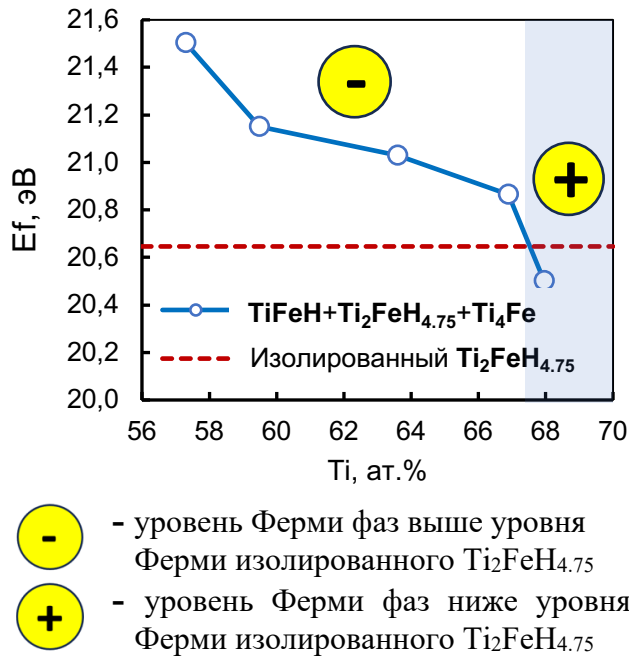


Рис. 12. Влияние исходного содержания Ti в сплавах на энергию Ферми фаз после гидрирования

$\frac{H_{разр}}{H_{зар}}$, найденных по циклическим вольтамперограммам наших материалов, со значениями $\frac{H_{rev}}{H}$, соответствующими экспериментам по многократной полной зарядке/разрядке подобных материалов других авторов, позволяет использовать данные, приведенные на рис. 10 и рис. 11, для нахождения обратимой водородной емкости и оптимизации состава исследуемых материалов.

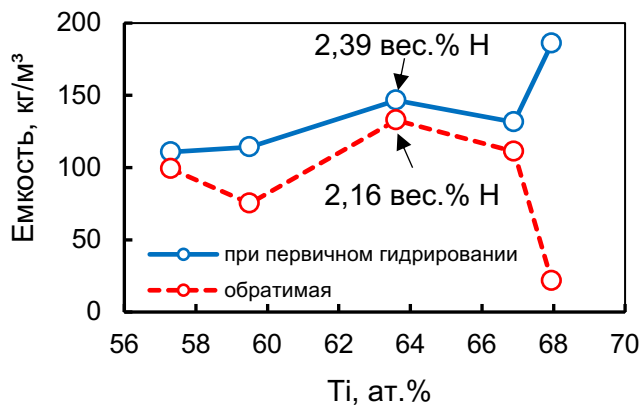


Рис. 13. Влияние содержания Ti на водородную емкость разработанных материалов

Сравнение уровня Ферми в сплавах с уровнем Ферми изолированного гидрида интерметаллида Ti_2Fe (т.е. однофазного материала $Ti_2FeH_{4.75}$), показывает, что они практически совпадают при содержании титана в сплавах, близком к 67 ат.%. Это позволяет связать обратимость гидрирования фазы Ti_2Fe при содержаниях титана, меньших 67 ат.%, с избытком электронов, повышающим энтальпию гидрида и оказывающим дестабилизирующее влияние на него, облегчающее дегидрирование. Потеря способности Ti_2Fe к обратимому гидрированию при содержании титана, превышающем 67 ат.%, с этих позиций связана с уменьшением содержания электронов в $Ti_2FeH_{4.75}$ и его стабилизацией, затрудняющей дегидрирование.

Совпадение на рис. 11 значений

На рисунке 13 видно, что максимальное значение обратимой водородной ёмкости может быть достигнуто при 64 ат.% Ti и соответствует 2,16 мас.% H, что заметно выше теоретической (и практически трудно реализуемой) ёмкости классического материала, состоящего только из $TiFe$ (1,85 мас.%). Интересно отметить, что в структуре материалов оптимального состава содержится примерно одинаковое количество интерметаллидных фаз $TiFe$ и Ti_2Fe , близкое к 42 об. %.

В четвёртой главе приведён пример изготовления анодных элементов Ni-MH аккумуляторов и дан сравнительный анализ свойств разработанного материала при различных вариантах его использования.

Разрядная ёмкость разработанного материала в условиях, соответствующих условиям работы Ni-MH аккумуляторов, уже для первого цикла заряда/разряда (рис. 14), является максимальной, что подтверждает отсутствие необходимости в его предварительной активации и положительное влияние на процесс гидрирования/дегидрирования наличия в структуре материала Ti_2Fe , образующего оксидные плёнки, не препятствующие проникновению водорода внутрь него при насыщении водородом и в обратном направлении при разрядке. На втором и последующих циклах заряда/разряда значение ёмкости сохраняет стабильное, практически столь же высокое значение, что свидетельствует об отсутствии заметной пассивации поверхности материала при работе.

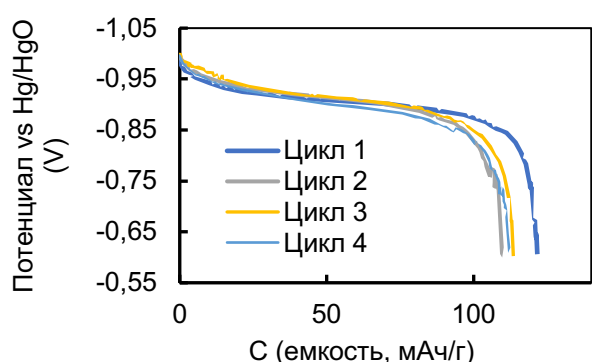


Рис. 14. Кривые разрядного потенциала сплава $Ti_{67}Fe_{33}$ в 6М растворе КОН

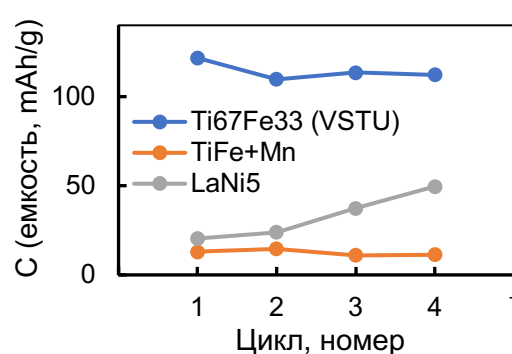


Рис. 15. Эволюция разрядной способности с ростом числа циклов заряда/разряда

На рис. 15 приведена полученная экспериментально зависимость разрядной ёмкости разработанного и двух наиболее известных традиционных материалов для хранения водорода от числа циклов заряда/разряда. Причиной низких ёмкостных характеристик сплава $TiFe+Mn$ является отсутствие в его структуре Ti_2Fe и неспособность пропускать водород оксидными пленками на поверхности $TiFe$ и $\beta-Ti$. $LaNi_5$ с нарастанием числа циклов демонстрирует тенденцию к увеличению разрядной ёмкости. Это говорит о протекании процессов его активации при циклическом гидрировании/дегидрировании в растворе КОН, но для выхода на рабочий режим этому материалу требуется существенно больше циклов заряда/разряда, чем в проведённых испытаниях.

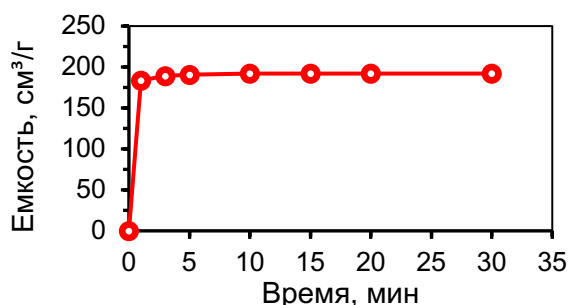


Рис. 16. Поглощение водорода сплавом $Ti_{64}Fe_{36}$ при реактивном шаровом помоле

Определение водородной ёмкости и способности работать без активации в условиях газового насыщения было проведено методом реактивного шарового помола в атмосфере водорода на планетарной шаровой мельнице МП4/0.5 при давлении 30-31 атм. Исследование пока-

зало, что поглощение водорода разработанным материалом начинается без инкубационного периода. Максимальная ёмкость достигается в течение 2,5 мин. и составляет $190 \text{ см}^3/\text{г}$ (рис. 16).

На основании результатов проведенных исследований были даны практические рекомендации по выбору состава и получению водород-аккумулирующих сплавов системы Ti-Fe с повышенным содержанием Ti. Предложенный состав и технология позволяют устранить необходимость активации материала с одновременным увеличением его емкости на 44% и уменьшением стоимости сырья для производства в 3,6 раза (по сравнению с LaNi_5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наиболее перспективным путем увеличения общей водородной емкости материалов системы Ti-Fe, проявляющейся при первичном гидрировании, является использование существенного избытка Ti по сравнению со стехиометрическим значением (50 ат.%), что приводит к появлению в структуре вторичных фаз - $\beta\text{-Ti}$ и Ti_2Fe , водородная емкость которых является существенно более высокой, чем водородная емкость основной фазы TiFe.

2. Насыщение водородом $\beta\text{-Ti}$ является необратимым. Увеличение содержания данной фазы в структуре материалов приводит к увеличению емкости первичного гидрирования материалов системы Ti-Fe, но уменьшает их обратимую водородную емкость. Эффективным способом одновременного увеличения и емкости первичного гидрирования и обратимой водородной ёмкости является увеличение содержания в структуре материала метастабильной интерметаллидной фазы Ti_2Fe .

3. Эффективным методом получения высоких содержаний Ti_2Fe в структуре материалов системы Ti-Fe является использование взрывного прессования смесей порошков титана и железа. Для обеспечения полного протекания реакционного взаимодействия исходных компонентов порошковой смеси и формирования структуры с максимальным содержанием Ti_2Fe при минимальном содержании $\beta\text{-Ti}$ необходимо использовать режимы взрывного прессования, обеспечивающие равномерную деформацию частиц порошка без струйных течений, при которых смеси порошков Fe и Ti уплотняются до практически беспористого состояния и сохраняют исходный фазовый состав, и последующее реакционное спекание в межкритическом интервале температур (реакционное спекание в присутствии жидкой фазы).

4. Оптимальной температурой спекания является температура 1100°C , при которой жидкая фаза является одной из равновесных фаз на диаграмме состояния системы Ti – Fe. В результате контактного плавления по границам частиц титана и железа и роста в жидкой фазе интерметаллидов TiFe и Ti_2Fe , а также протекающего при охлаждении (при содержании титана более 59 ат.%) эвтектического превращения: $L \rightarrow \text{TiFe} + \beta\text{-Ti(Fe)}$ – исходные Ti и Fe полностью растворяются и формируются двух- ($\text{TiFe} + \text{Ti}_2\text{Fe}$) или трехфазные ($\text{TiFe} + \text{Ti}_2\text{Fe} + \beta\text{-Ti(Fe)}$) структуры.

5. Полученные многофазные материалы системы Ti-Fe не требуют активации и имеют более высокую ёмкость при первичном гидрировании, чем TiFe. При этом повышенная водородная ёмкость интерметаллидной фазы Ti_2Fe является обратимой

только при общем содержании титана в составе материалов менее 67...67,5 ат. %. В этих условиях общий уровень Ферми фаз материала превышает уровень Ферми изолированного Ti_2Fe , что обеспечивает повышение концентрации электронного газа в решётке последнего, снижение термодинамической стабильности соответствующего гидрида и делает возможным его распад при дегидрировании.

6. Максимальное значение обратимой водородной емкости может быть достигнуто при 64 ат.% Ti и соответствует 2,16 мас.% H, что заметно выше теоретической (и практически трудно реализуемой) ёмкости классического материала, состоящего только из TiFe (1,85 мас.%). При этом в структуре материалов оптимального состава содержится примерно одинаковое количество интерметаллидных фаз TiFe и Ti_2Fe , близкое к 42 об. %

7. Отсутствие необходимости активации, высокие показатели обратимой водородной ёмкости, а также упрощение технологии получения материала наряду с доступностью и невысокой стоимостью необходимых для этого исходных компонентов свидетельствуют о перспективности применения разработанного сплава в установках водородной энергетики в качестве аккумулятора водорода, способного работать как в условиях газового, так и в условиях электро-химического гидрирования/дегидрирования.

Перспективы дальнейшей разработки темы:

- оптимизация технологии получения сплавов с целью уменьшения содержания в их структуре необратимо гидрируемого β -Ti(Fe) для увеличения обратимой водородной ёмкости;
- исследование влияния легирования на водород-аккумулирующие свойства фаз сплавов с целью повышения возможностей обратимого гидрирования Ti_2Fe для повышения обратимой водородной ёмкости и улучшения кинетики поглощения водорода.

Основные положения диссертационного исследования опубликованы в 41 работе, наиболее значительные из которых приведены ниже:

Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

1. Использование взрывного прессования и термической обработки для получения материалов на основе метастабильной фазы Ti_2Fe / А.В. Крохалев, Д.Р. Черников, Д.В. Россеин, Ю.А. Мукменев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Известия ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. - Волгоград, 2024. - № 11 (294). - С. 57-65.

2. Микроструктура и фазовый состав материалов системы "титан-железо", полученных взрывным прессованием и реакционным спеканием / А.А. Крохалев, Д.Р. Черников, В.О. Харламов, Д.В. Россеин, Ю.А. Мукменев, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Известия ВолгГТУ. Сер. Metallurgy. - Волгоград, 2024. - № 7 (290). - С. 7-10.

3. 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. Сер. Metallurgy. - Волгоград, 2023. - № 7 (278). - С. 7-13.

4. 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. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. - Волгоград, 2023. - № 6 (277). - С. 47-51.

5. Влияние способа уплотнения и состава порошковых смесей титана и железа на содержание фаз в реакционноспеченных материалах для хранения водорода / Д.Р. Черников, А.В. Крохалев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. - Волгоград, 2023. - № 2 (273). - С. 27-32.

6. Влияние фазового состава материалов системы титан-железо на водородную емкость / А.В. Крохалев, Д.Р. Черников, В.О. Харламов, Д.В. Россеин, Ю.А. Мукменев, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Известия ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. - Волгоград, 2023. - № 11 (282). - С. 58-66.

7. Исследования возможности получения при помощи МІМ технологии водород-аккумулирующих материалов системы Ti-Fe / Д.Р. Черников, Е.С. Бочкарев, А.В. Крохалев, В.О. Харламов, О.О. Тужиков, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. - Волгоград, 2023. - № 10 (281). - С. 29-32.

8. Исследование влияния содержания титана на водородсорбционные свойства материалов системы «титан-железо» / А.В. Крохалев, В.О. Харламов, Д.Р. Черников, О.О. Тужиков, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Известия ВолгГТУ. Сер. Metallurgy. - Волгоград, 2022. - № 7 (266). - С. 7-12.

9. Исследование возможности получения многофазных водород-аккумулирующих материалов на основе Ti_2Fe / Д.Р. Черников, А.В. Крохалев, В.О. Харламов, Д.В. Россеин, О.О. Тужиков, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Известия ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. - Волгоград, 2022. - № 11 (270). - С. 76-81.

Статьи в журналах, индексируемых в Scopus/WoS:

1. Cermets Produced by Explosive Pressing of Carbide and Titanium Powder Mixtures / A. V. Krokhalev, V. O. Kharlamov, D. R. Chernikov [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). – 2024. – Vol. 2024, No. 8. – P. 1803-1807.

2. 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. - 17-25.

Изобретения:

1. Пат. 2793680 Российская Федерация, МПК В22F 3/08 Способ получения материала для абсорбции и десорбции водорода / Д.Р. Черников, А.В. Крохалев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2023.

2. Пат. 2830799 Российская Федерация, МПК В22F 3/23 Способ получения материала для абсорбции и десорбции водорода / Д.Р. Черников, А.В. Крохалев, В.О. Харламов, Д.В. Россеин, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.

Подписано в печать _10.2025 Заказ № Тираж 100 экз. Печ. л. 1,0

Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Отпечатано в типографии Издательства

Волгоградского государственного технического университета

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корпус 7.