

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

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)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, доцент

Крохалев Александр Васильевич

Волгоград - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЩИЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА	14
1.1 Способы хранения водородной энергии.....	14
1.2 Сплавы, используемые для хранения водорода.....	26
1.2.1 Классификация сплавов и требования к их свойствам	26
1.2.2 Практически значимые сплавы: преимущества и недостатки	27
1.3 Сплавы на основе Ti и Fe	31
1.3.1 Фазовый состав сплавов.....	31
1.3.2 Основные характеристики интерметаллидов TiFe и Ti ₂ Fe	35
1.3.3 Модификация фазового состава сплавов.....	40
1.4 Взрывное прессование порошковых материалов	44
1.5 Цель и задачи исследования	48
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	50
2.1 Материалы и взрывчатые вещества, используемые в работе	50
2.2 Схема нагружения и методика расчета физических условий сжатия..	55
2.3 Экспериментальные методы контроля скорости детонации	57
2.4 Методики исследования структуры материалов.....	59
2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	61
2.6 Оценка водородной емкости материалов	61
Выводы	65
ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ВОДОРОДНАЯ ЕМКОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Fe	66
3.1 Требования к оптимальному фазовому составу материалов	66
3.2 Структура материалов после взрывного прессования	74
3.3 Влияние нагрева на структуру материалов	79
3.4 Спекание в межкритическом интервале температур.....	84
3.5 Влияние состава и длительности спекания на структуру материалов	89
3.6 Содержание фаз в структуре материалов после спекания.....	95
3.7 Влияние состава материалов на их водородную емкость.....	105

3.8	Обратимость процесса гидрирования материалов	109
	Выводы	116
ГЛАВА 4. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ		
ИССЛЕДОВАНИЯ.....		119
4.1	Изготовление прототипа аккумулятора	119
4.2	Сравнительные испытания материалов.....	123
4.3	Рекомендации по получению материалов и их апробация	131
	Выводы	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		137
Список использованных источников		139

ВВЕДЕНИЕ

Развитие водородной энергетики выдвигает постоянно возрастающие требования к системам аккумуляции водорода. Наиболее перспективным способом хранения водорода считается использование гидридообразующих интерметаллидов.

Хранение водорода в форме гидрида является безопасным и эффективным способом. Чтобы водород стал конкурентноспособным носителем энергии, потребуется усовершенствование систем хранения водорода. Более компактные, малогабаритные, недорогие, безопасные и эффективные системы хранения, работающие при комнатной температуре при низком давлении, по сути, должны быть разработаны для автомобильных и стационарных применений, которые могут удовлетворить все потребности в отношении бортового хранения водорода.

В настоящее время, однако, остается практически не изученными возможности получения материалов на основе титана и железа с повышенным (по сравнению со стехиометрическим для TiFe) содержанием титана, фазовый состав которых отличается наличием сопутствующих фаз, которые принципиально изменяют водород-аккумулирующие свойства материала.

Исследованиям процесса получения подобных материалов и их свойствам посвящены работы *Б. П. Тарасова, В. Ю. Задорожного, В. Н. Фокина, М. В. Лотоцкого, В. А. Дяхтыренко, Д. О. Оби, Е. А. Бердоносковой, Е. Джанковска, Е. Улати-Колитски, Дж. Дж. Рейли, К. Б. Парка, А. К. Пателя, К. Эдалати, А. А. Лаврентьева, С. Л. Исаака, А. Зейтера, Е. М. Дематьеса, Ю. С. Линга, Х. Шанга, М. В. Давидса* и других исследователей. Ими было установлено, что сплавы системы Ti-Fe, на основе интерметаллического соединения TiFe, содержащие в своем составе соединения Ti₂Fe и Ti₄Fe, не требуют активации для начала работы и имеют повышенную водородную емкость по сравнению со стандартными сплавами.

Поскольку фазы Ti₂Fe и Ti₄Fe являются термодинамически неравновесными, интерес представляет использование для управления их формированием 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.; Букин В.М., Волочков В.М., Дремин А.Н., Каунов А.М., Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин Г.Е., Rogozin В.Д., Роман О.В., Смирнов Г.В., Штерцер А.А., Pruemmer R.A., Hokamoto K., Lee J.S., Korth G.E., Williamson R.L., Mc Carter M.K., Shield J.E.* 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 ее выполнением в рамках гранта фундаментальных и прикладных научных исследований, выполняемые молодыми учеными ВолГТУ № 6/464-22.

Цель и задачи работы создание технологического процесса получения водородаккумулирующих 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 диссертационной 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 гидрировании и гидрировании в атмосфере водорода, 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 $500^{\circ}C$ и растворяются при более высокой температуре за счет диффузии между сохранившимися в структуре участками Ti и Fe с образованием четырехфазных диффузионных слоев $Fe_2Ti - TiFe - Ti_2Fe - \beta-Ti(Fe)$.

Установлено, что в результате термической обработки в межкритическом интервале температур (при $1100^{\circ}C$) 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: $L \rightarrow TiFe + \beta-Ti(Fe)$ – исходные Ti и Fe полностью растворяются и формируются двух- ($TiFe + Ti_2Fe$) или трехфазные ($TiFe + Ti_2Fe + \beta-Ti(Fe)$) 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.

Достоверность результатов проведенных исследований и методы исследования. Достоверность результатов исследований подтверждается использованием при их проведении современного сертифицированного оборудования и комплекса взаимодополняющих методов исследования.

Для изучения микроструктуры и химического состава фаз применялась электронная микроскопия и энерго-дисперсионный рентгеновский анализ на сканирующем электронном микроскопе Versa 3D DualBeam. Рентгено-структурный фазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Численное моделирование равновесия фаз проводилось программным комплексом для термодинамического моделирования Thermo-Calc. Определение водород-аккумулирующих свойств осуществлялось электрохимическим способом по трехэлектродной схеме с использованием электрода сравнения Hg/HgO на потенциостате Р-20Х8, с обработкой данных на ПО ES8. Термогравиметрический анализ полученных материалов, проводился на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH STA 449 F3 Jupiter с обработкой данных при помощи программного обеспечения NETZSCH Proteus® software. Количественный фазовый анализ производился в программе ImageJ.

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 не требующих активации водородо-аккумулирующих материалов системы Ti-Fe с повышенной обратимой водородной емкостью путем взрывного нагружения смеси порошков титана и железа и реакционного спекания прессовок для применения в качестве отрицательного элемента электрохимических энергетических установок.

Публикации. По теме диссертации опубликовано: 38 печатных работ, в том числе 19 статьи в российских периодических рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 3 статьи в изданиях, индексируемых в БД Scopus, 2 патента РФ.

Основные положения диссертационного исследования опубликованы в 29 работах, наиболее значительные из которых приведены ниже:

1. 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.

2. 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.

3. 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. Металлургия. - Волгоград, 2024. - № 7 (290). - С. 7-10.

4. 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. Металлургия. - Волгоград, 2023. - № 7 (278). - С. 7-13.

5. 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.

6. 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.

7. Влияние фазового состава материалов системы титан-железо на водородную емкость / А. В. Крохале, **Д. Р. Черников**, В. О. Харламов, Д. В. Россейн, 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.

8. 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.

9. 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. Металлургия. - Волгоград, 2022. - № 7 (266). - С. 7-12.

10. Исследование возможности получения многофазных водород-аккумулирующих материалов на основе Ti_2Fe / **Д. Р. Черников**, А. В. Крохалев, В. О. Харламов, Д. В. Россейн, 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.

11. Исследование межфазного взаимодействия в материалах системы «титан-железо» при взрывном прессовании и последующем нагреве / А. В. Крохалев, **Д. Р. Черников**, В. О. Харламов, Д. В. Россейн, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак // Известия ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. - Волгоград, 2022. - № 11 (270). - С. 82-86.

12. Исследование структуры и химического взаимодействия в материалах системы «титан-железо» при взрывном прессовании / **Д. Р. Черников**, А. В. Крохалев, В. О. Харламов, Д. В. Россейн, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак // Известия

ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. - Волгоград, 2022. - № 10 (269). - С. 42-46.

13. Исследование кинетики первичного гидрирования материала на основе $TiFe+Ti_2Fe$, полученного путем взрывного нагружения смеси порошков титана и железа / А. В. Крохалев, В. О. Харламов, **Д. Р. Черников**, О. О. Тужиков, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак // Известия ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. - Волгоград, 2021. - № 11 (258). - С. 61-68.

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

Апробация работы. Основные положения работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (ф. т. Сириус, 7-12 октября 2024 г.); 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 2023 г.); VI International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies"(г. Новосибирск, 21-24 ноября 2022 г.); XXVII Региональная конференция молодых учёных и исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 2-15 ноября 2022 г.); XXVI Региональная конференция молодых ученых и исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 16–28 ноября 2021 г.);, а также на ежегодных научно-технических конференциях и семинарах ВолгГТУ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов и списка использованной литературы, включающего 152 источника и приложения. Основная часть работы содержит 159 страниц, 76 рисунков, 17 таблиц.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована научная новизна, определены цель и задачи исследования. Дана общая характеристика содержания диссертации по главам.

В *первой главе* рассмотрены проблемы и особенности материалов на основе интерметаллических соединений, используемых для хранения и передачи энергии водорода, описан опыт применения материалов системы Ti-Fe в качестве сорбционных материалов, рассмотрены перспективы использования для их получения взрывного прессования.

Во *второй главе* рассмотрены свойства материалов, применяемых в исследовании, приведены схемы взрывного прессования и других использованных методов обработки материалов, описана методика измерения скорости детонации, методика металлографических исследований и методика оценки водородо-аккумулирующих свойств полученных материалов.

Третья глава посвящена изучению возможности получения материалов на основе Ti-Fe путем взрывного нагружения порошковых смесей титана и железа. Показано, что взрывное нагружение обеспечивает получение прессованных материалов с практически нулевой пористостью. Установлено, что в зависимости от режима нагружения возможно получение как спрессованного материала с равномерной деформацией частиц без химического взаимодействия исходных компонентов, так и материала с локализацией пластической деформации частиц в их поверхностных слоях, ведущей к ярко выраженному струйному (турбулентному) течению частиц, интенсивному трению по их поверхностям и образованию слоя интерметаллического соединения на их границах.

Исследованы общие закономерности формирования интерметаллидов в спрессованных взрывом порошковых материалах системы Ti-Fe при последующей термической обработке. Показано влияние температур, временных режимов нагрева и скорости охлаждения на фазовый состав и структуру термообработанных прессовок.

Выявлено влияние исходного состава порошковых смесей на фазовый состав и структуру материалов системы Ti-Fe, полученных взрывным прессованием и последующей термической обработкой.

Исследованы водородсорбционные свойства и кинетика поглощения водорода сплавами, определены оптимальные составы, позволяющие обеспечить максимальное значение обратимой водородной емкости материала.

В *четвертой главе* приведены результаты исследования эксплуатационных свойств материалов системы Ti-Fe, полученных взрывным нагружением с последующей термической обработкой. Проведены сравнительные испытания используемых в настоящее время для аккумуляции водорода интерметаллидов LaNi_5 и TiFe. Даны практические рекомендации по получению отрицательных элементов устройств, использующих водород в электрохимических процессах.

В заключении представлены общие выводы по работе.

В приложении приведены копия актов о проведении испытаний полученных сплавов в ЦЗЛ АО «РУСАЛ Волгоград» и в АО «Гиредмет», а также копии патентов РФ.

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

Автор выражает благодарность академику РАН, д.т.н., проф. РАН Лысаку Владимиру Ильичу и чл.-корр. РАН, профессору, Кузьмину Сергею Викторовичу за участие в формировании направления и методологической подготовке исследований, оказанную помощь при анализе и обсуждении полученных результатов и д.т.н., доц. Крохалеву Александру Васильевичу за конкретизацию основных положений исследования и помощь в подготовке диссертации.

Автор также выражает благодарность к.т.н., доц. В.О. Харламову, к.т.н., заведующему лабораторией П.П. Красикову, к.т.н. М.П. Королеву за помощь в проведении исследований, а также всему коллективу кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» ВолгГТУ за участие в обсуждении результатов и содействие в ходе работы над диссертацией.

ГЛАВА 1. ОБЩИЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИЛОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

1.1 Способы хранения водородной энергии

Водородная энергетика – направление предполагающее использование водорода для выработки и потребления энергии, используемой с высокой эффективностью, экологическим и экономическим преимуществом.

Развитие промышленных секторов требует ежедневного непрерывного потребления энергии. Традиционные методы получения энергии вряд ли смогут удовлетворить растущие потребности, основанные на использовании невозобновляемых источниках энергии.

Для перехода на водородную энергетику, требуются не только масштабное производство самого водорода, но и развитие способов его хранения и выработки энергии. В настоящее время, потребность водорода испытывает не только химическая промышленность, но и в металлургии, пищевой промышленности, транспорте и т.д. Водородная энергетика все активнее и масштабнее развивается, говоря о высоком интересе цивилизации в таком виде получения энергии.

Развитие водородных энергетических систем включает три основных этапа: производство, хранение и утилизация водорода [1]. Чтобы в будущем транспорт на основе водородного топлива стал нормой, необходимо спроектировать и разработать системы хранения водорода, которые будут экономичными, безопасными, эффективными и практичными для бортовых транспортных средств. Это требует передовых исследований, которые охватывают различные области науки и техники для создания таких систем. [2].

Для интеграции технологий хранения возобновляемых источников энергии необходимы [3]: крупномасштабное хранение обеспечивающие стабильность сети, которая имеет основополагающее значение для надежных энергетических систем, и балансировку энергии в диапазоне от нескольких часов до недель, чтобы соответствовать спросу и предложению.

Обзор различных типов хранения, как показано на рисунок 1.1 указывает на то, что водород может покрывать энергетические потребности вплоть до очень больших мощностей и предлагает широкий временной диапазон хранения [5].

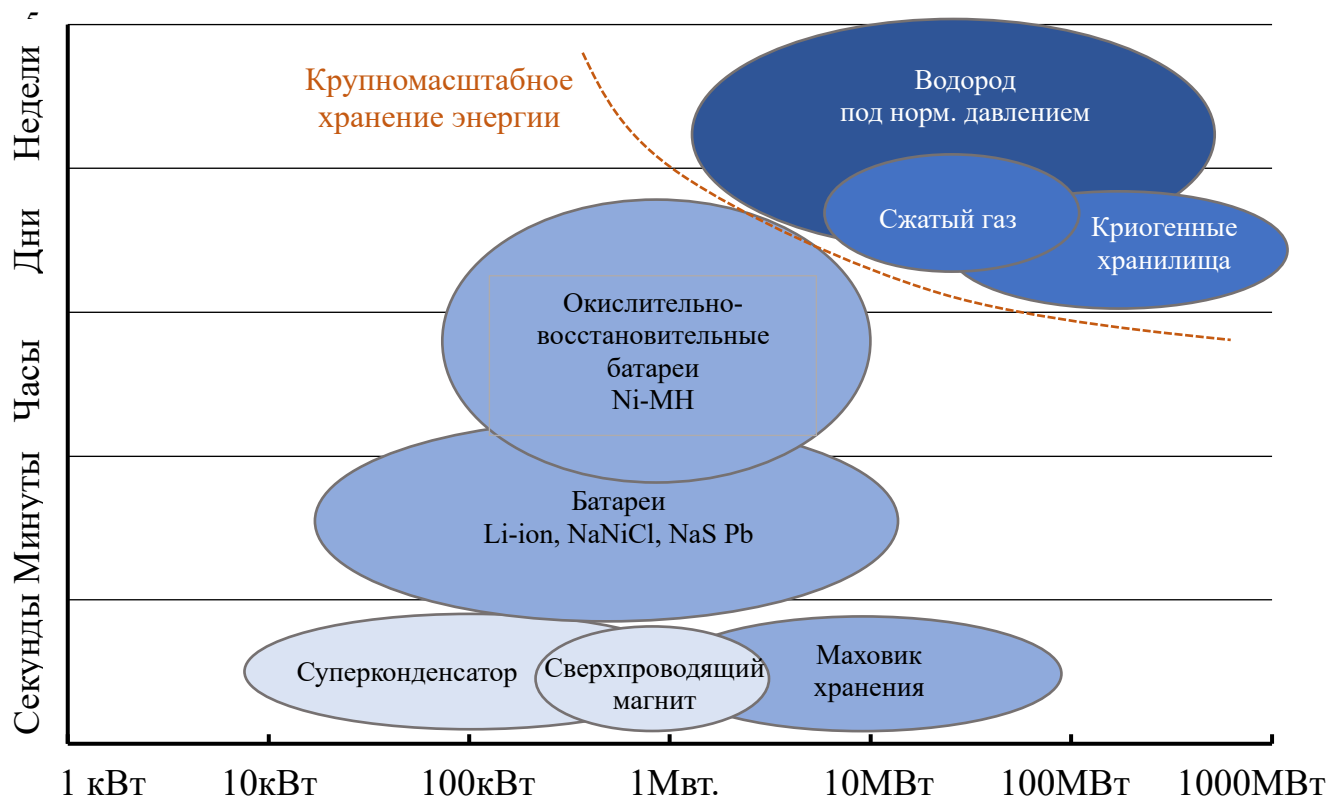


Рисунок 1.1. Обзор технологий хранения и их типовых диапазонов мощности и емкости [5]

В настоящее время принципиально возможны следующие способы бортового аккумулирования водорода [8]:

- а) в газообразном состоянии под давлением в емкостях различных типов;
- б) в химически связанном состоянии в жидких средах;
- в) в жидком состоянии в криогенных емкостях;
- г) в твердофазном связанном состоянии в гидридах металлов.

Более широкое применение нашли физические методы хранения, а именно в баллонах высокого давления и криогенного хранения.

Различие методов хранения заключается в плотности хранимого водорода и условиях его хранения. Для автомобильного транспорта, мелкой техники приоритетным является низкая общая масса и высокая объемная плотность

хранимого водорода в то время, как для стационарного хранения важны массивные системы хранения.

Самым простым методом хранения водорода является хранение при атмосферном давлении и хранение при повышенном давлении (1-1,5 МПа) [5]. Применяются следующие системы для данного вида хранения: подземные резервуары, хранение в трубопроводах, хранение в стеклянных микросферах. Особенности этих систем, позволяют достигнуть большой общей емкости, в миллионы кубометров, с продолжительным циклом заправки хранилищ и отбора водорода из них. [4]

Основным способом улучшения характеристик хранения водорода в баллонах является снижение веса баллона за счет использования более легких металлов или композитных материалов и повышение рабочего давления [57]. Основными преимуществами хранилища сжатого газа являются надежность, неограниченный срок хранения, простота использования и доступность по цене [5].

На сегодняшний день, несмотря на многообещающие варианты, относительно низкая плотность водорода, чрезвычайно высокое давление газа, стоимость и проблемы с безопасностью системы по-прежнему являются значительными препятствиями для этой технически простой и полностью отработанной технологии [6].

Другой метод физического хранения водорода — в виде криогенной жидкости [28]. Хранение в виде жидкости имеет более высокую плотность. Жидкий водород имеет плотность около 71 г/л при нормальной температуре кипения 20 К, что примерно в 1,8 раза больше плотности водорода, находящегося под давлением до 70 МПа при 288 К [4]. Из-за низкой температуры кипения жидкого водорода его охлаждение технология требует очень низких температур, которые потребляют около 30% от общего содержания энергии. Однако постоянное выкипание водорода и слишком много энергии, необходимой для сжижения, ограничивают потенциальное использование систем хранения жидкого водорода. Кроме того, воздействие жидкого водорода в воздушной атмосфере приведет к конденсации кислорода в воздухе в жидкий водород, что представляет высокий риск взрыва [57].

Использование водорода в качестве энергоносителя в будущем будет зависеть от разработки сорбирующих водород сред с привлекательными характеристиками, такими как быстрая кинетика поглощения и выделения водорода, устойчивость к отравлениям и стабильность цикла [14]. Материалы, которые взаимодействуют с атомарным или молекулярным водородом посредством физико-химических процессов, могут быть определены как привлекательные сорбционные среды для водорода. Литература по материалам для хранения водорода показала, что наилучшей конкурентной позицией в будущем для хранения водорода было бы сочетание физических и химических методов [15].

Альтернативным способом хранения и транспортировки водорода является металлгидридный способ [3,6,7]. Он основан на способности металлов или интерметаллических соединений поглощать значительное количество водорода путем образования гидридов. Данный способ хранения позволяет достигнуть высоких объемных плотностей атомов водорода в матрице материала, получаемых различными способами и при различных условиях.

Было доказано, что твердотельное хранение водорода с использованием гидридов металлов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими традиционными и альтернативными методами [8].

Хранение водорода в форме гидрида является безопасным и эффективным способом хранения водорода. Чтобы водород стал жизнеспособным носителем энергии, потребуется усовершенствованная система хранения водорода [9]. Более компактные, малогабаритные, недорогие, безопасные и эффективные системы хранения, работающие при комнатной температуре при низком давлении [10], по сути, должны быть разработаны для автомобильных и стационарных применений, которые могут удовлетворить все требуемые цели в отношении бортового хранения водорода [3-5].

Хорошо известно, что водород может образовывать соединения с большинством известных элементов. В таких соединениях можно наблюдать несколько различных химических связей и взаимодействий с различными элементами. Среди элементов периодической таблицы металлы и несколько

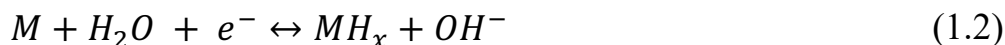
металлоидов имеют высокое сродство к водороду. Это высокое сродство приводит к разрыву связей Н-Н молекул H_2 и образованию гидридных фаз, содержащих М-Н связи (где М - металл/металлоид) [4].

Таблица 1.1

Характеристики способов хранения водорода [6,8,16,26].

Способ хранения	Рабочие давления в системе, МПа	Характеристики системы		Потери H_2 , %	Безопасность
		Массовые % H_2	Плотность атомов водорода		
Газобаллонный	15,0	20	2,3	-	Низкая
Криогенный	0,1-0,15	12	4,2	1-3	Средняя
Гидриды $LaNi_5$	0,1-2,5	1,4	7,6	-	Высокая
Гидриды $TiFe$	0,1-2,5	1,89	6	-	Высокая

Процесс обратимого образования металлогидридов может быть осуществлен методом взаимодействия гидридообразующего материала (М) с газообразным водородом или электрохимическим методом по реакциям:



Процесс абсорбции газообразного водорода представлен на рисунке 1.2.

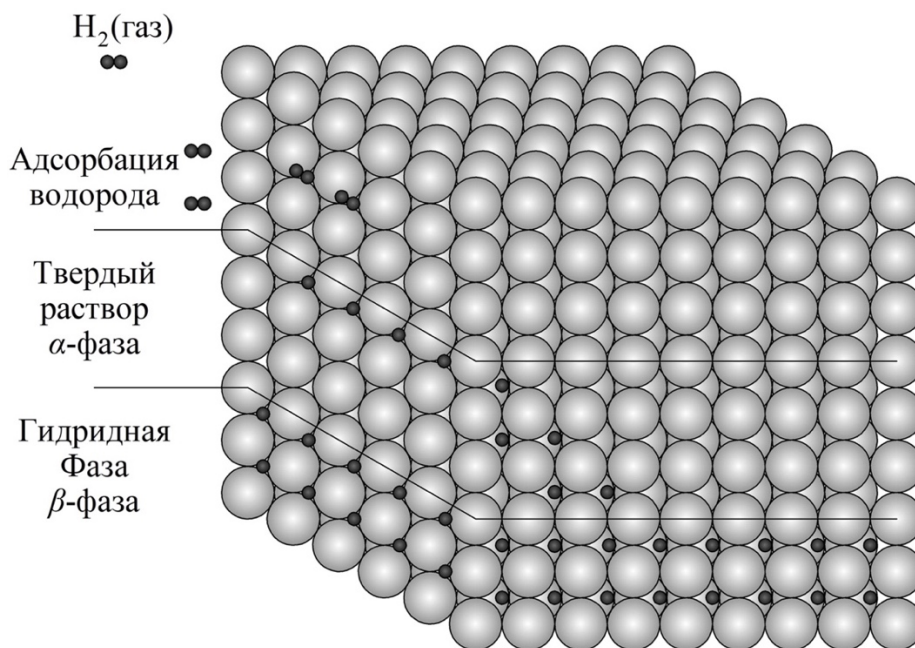


Рисунок 1.2. Упрощенная модель металлогидридного хранилища водорода

Данный процесс абсорбции/десорбции можно разделить на несколько этапов: (1) транспорт молекул H_2 к поверхности металла, которые испытывают силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса [3,9,34]), которые ограничивают его пространством, прилегающим к поверхности металла (физоборция), (2) молекулы водорода диссоциируют на поверхности металла и образуют металл-водородную связь (хемсорбция) [3,34], (3) водород диффундирует в участки объемной решетки и образует твердый раствор (α -фаза, рис. 1.3), (4) при достижении определенной концентрации водорода в определенном объеме кристаллической решетки, начинает формироваться новая фаза, характеризующаяся конкретным атомным соотношением металл-водородом (β -фаза, гидрид металла) за счет α -фазы; (5) рост β -фазы на α/β -поверхности продолжается до завершения формирования β -фазы [147]. Описанный выше процесс может быть измерен и проанализирован с помощью изотерм давления и состава (РСТ), как показано на рисунке 1.3 для типичного интерметаллидного соединения. В идеале этот процесс должен происходить в изобарических условиях. В большинстве реальных случаев давления перехода α - β (и наоборот) не является постоянным, а изменяется в небольшом диапазоне, и график показывает наклон переходного процесса. Это явление обычно объясняется неоднородностью состава исходного материала и/или наличием следов загрязняющих веществ. Кроме того, был обнаружен гистерезис, т.е. явление, при котором давление перехода в изотерме зависимости давления от состава выше для абсорбции, чем для десорбции. Появление данного явления приписывают модификации стабильности вовлеченных фаз как следствия явлений деформации и релаксации, которые металлические и/или гидридные решетки испытывают во время гидрирования и дегидрирования [16].

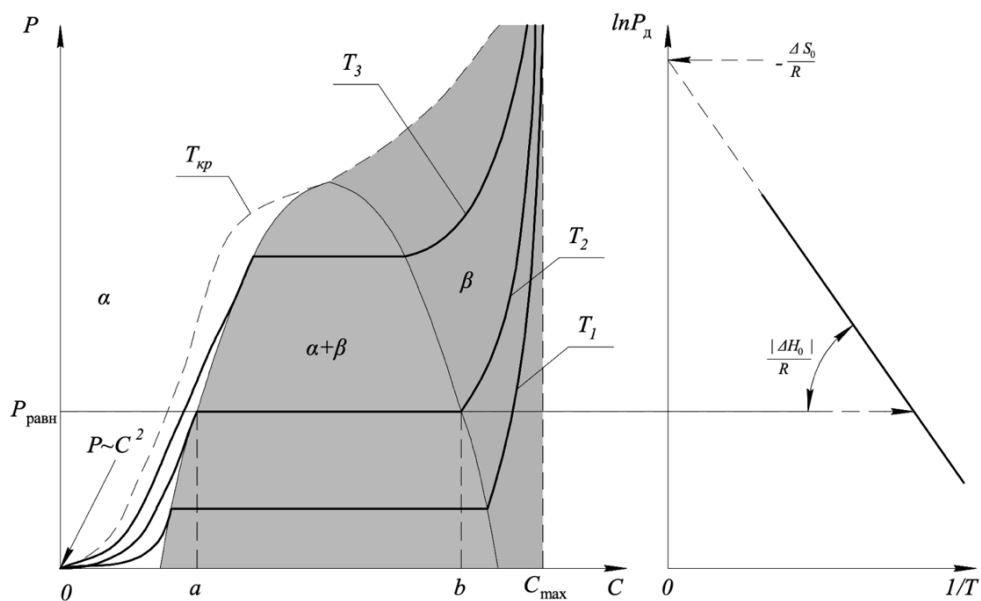


Рисунок 1.3. РСТ-диаграмма системы «металл-водород»:

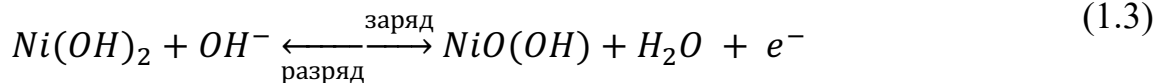
a – изотермы «давление-концентрация; *б* – температурная зависимость давления десорбции [6]

Описанный способ получения металлгидридов для хранения и передачи водородной энергии часто ограничен необходимостью поддержания высоких давлений, а зачастую и повышенных температур, в то время как для текущих применений топливных элементов требуется, чтобы водород находился под давлением от 35 МПа до 70 МПа.

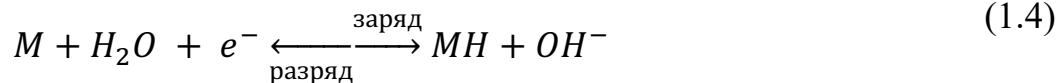
Метод электрохимического получения водородной энергии реализуется в никель-металлогидридных (Ni-MH) батареях, которые считаются безопасными и надежными батареями с низкими производственными затратами, высокой энергоэффективностью и экологичностью [69].

Аккумулятор Ni-MH содержит отрицательный электрод из гидридообразующего металла или сплава (М), положительный электрод из $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и щелочной электролит (КОН). Рисунок 1.4 (а) показывает принципы работы Ni-MH батареи. Электрохимические реакции, происходящие в процессе заряда-разряда в Ni-MH аккумуляторе, могут быть записаны как [12]:

Положительный электрод:



Отрицательный электрод:



Общая реакция:

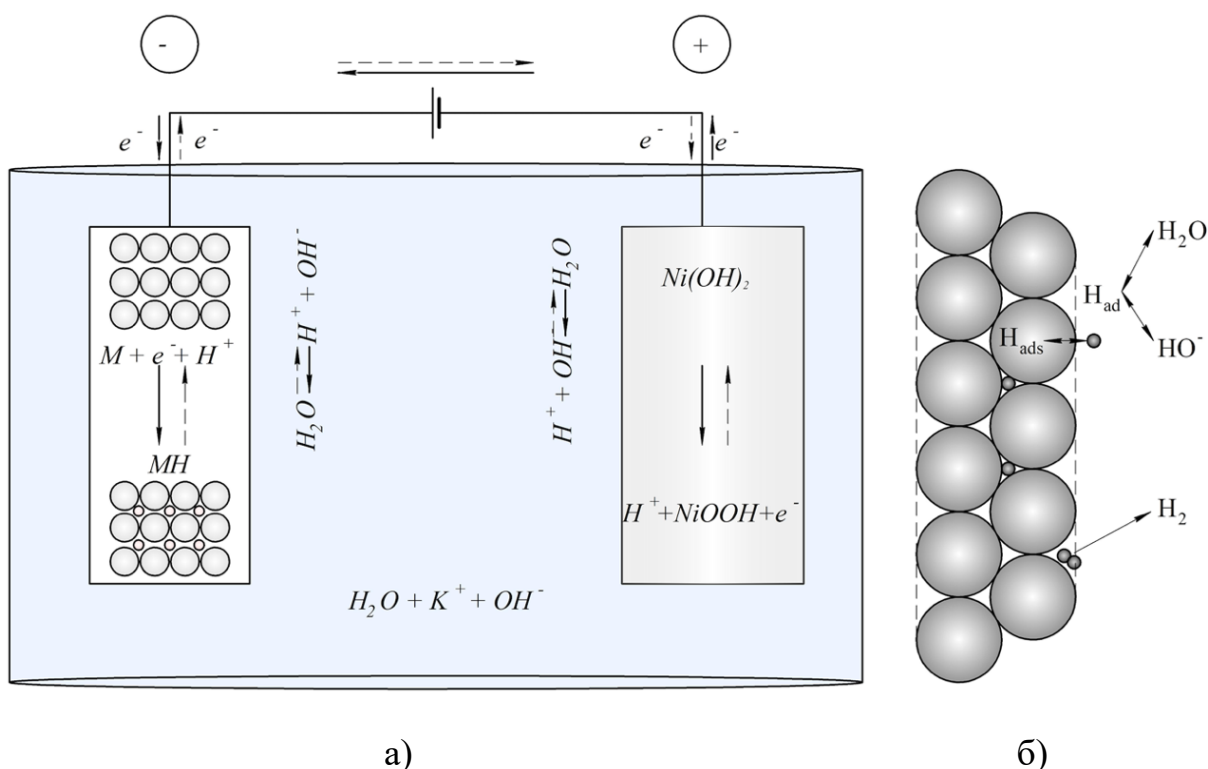
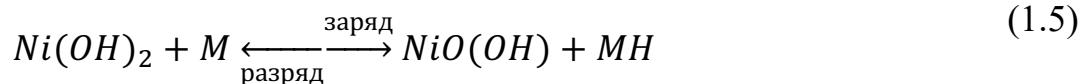


Рисунок 1.4. Схематическая диаграмма процесса электрохимической реакции Ni-MH аккумулятора (а) и процесса образования/разложения гидроксида, происходящего в результате электрохимической реакции переноса заряда (б) [12]

Гидрирование и дегидрирование электродов включает ряд реакций и массопереноса [18], как показано на рисунке 1.4 (б). Очевидно, что водород подается из электролита. H₂O диссоциирует на H и OH⁻ на границе твердого тела, а затем H соединяется со сплавами для хранения водорода с образованием MH, а адсорбированный водород диффундирует в объем сплавов, образуя фазу твердого раствора (α-фазы). Наконец α-фазы переходит в гидридную фазу с дальнейшим

увеличением концентрации Н. Обратные реакции протекают во время реакции электрохимического дегидрирования.

В соответствии с принципами работы Ni-MH аккумуляторов и условиями их эксплуатации сплав электродов для хранения водорода должен удовлетворять следующим основным требованиям [12,19]:

- а) высокая способность к обратимому накоплению водорода и подходящее давление плато абсорбции/ десорбции;
- б) хороший электрохимический катализ для абсорбции и десорбции водорода и отличная электрохимическая стабильность в щелочном электролите;
- в) хорошая кинетика заряда/разряда для эффективной работы и длительного срок службы;
- г) широкий диапазон рабочих температур;
- д) ресурсоемкость, дешевизна и простота промышленного производства.

Известно, что электрохимические реакции внутри электродов из сплава-накопителя водорода связаны с процессами массопереноса, переноса заряда и диффузии водорода. Перенос заряда и диффузия водорода происходят одновременно во время процессов зарядки/разрядки электрода из сплава, и оба они ограничивают скорость электродных реакций [12]. Кинетика может контролироваться как процессом переноса заряда на границе раздела электрод/электролит, так и коэффициентом диффузии водорода в объеме сплава [126].

Несмотря на то, что водородная емкость образующего гидрид соединения сплава должна давать сходные данные при взаимодействии металл-газ и при электрохимическом насыщении, обычно наблюдаются различия, поскольку диаграммы РСТ измеряются в равновесных условиях, а электрохимические характеристики получают динамически во время разряда в открытых ячейках [142]. Более высокая движущая сила, вызывающая гидрирование сплава во время электрохимической зарядки, приводит к более высокой поглощающей способности металлгидридного анода по сравнению с экспериментами, проведенными при изучении взаимодействия газообразного металла и водорода; в результате наклон

кривых РСТ и наклон зависимости емкости от напряжения; гистерезис и перенапряжение; диапазоны однородности для α -твердого раствора и β -гидридной фазы будут несколько отличаться друг от друга (см. рис. 1.5).

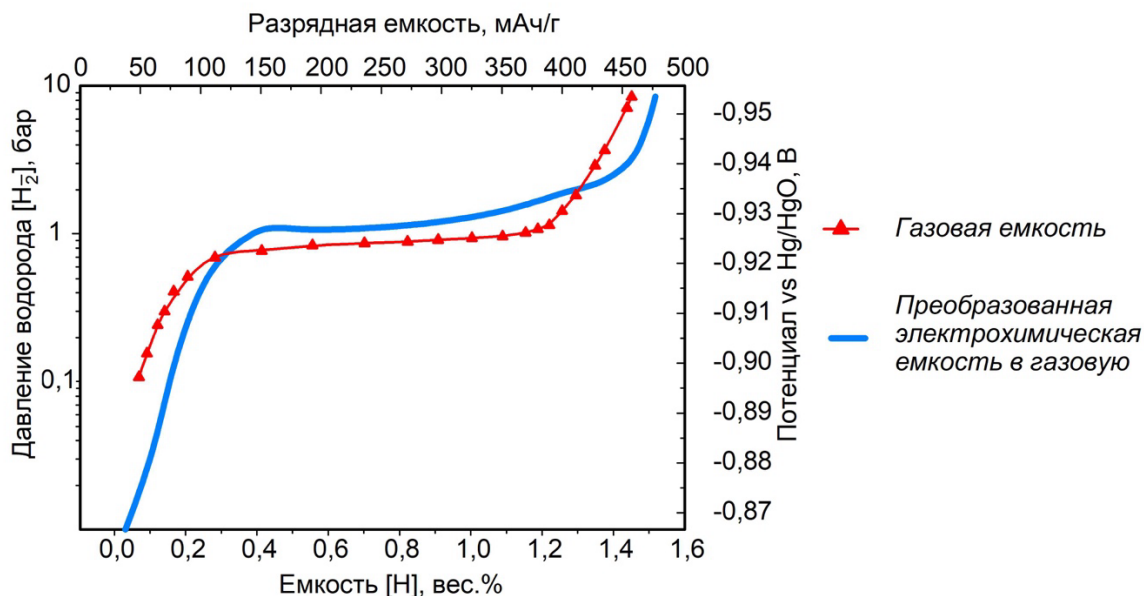


Рисунок 1.5. Сравнение газовой емкости и электрохимической емкости для сплава Ti-Zr-Ni-Mn типа AB₂ [152]

Водородная емкость большинства интерметаллических соединений, способных образовывать гидриды, была исследована с применением и газового и электрохимического методов насыщения. Анализ имеющихся данных [74,75,106,136,143] показывает хорошее совпадение значений емкости, что указывает на возможность использования обоих этих методов и свидетельствует о том, что при глубоком насыщении его кинетика в большей степени лимитируется процессами диффузии и фазообразования, а не процессами, происходящими на поверхности раздела материала с насыщающей средой.

На диффузию водорода в реакции заряда-разряда влияет как микро-, так и макроструктура сплава. Показано, что коэффициент диффузии атомарного водорода в твердой фазе зависит от силы взаимодействия металл-водород и концентрации водорода в объеме, поскольку это является характеристикой массопереноса в металлогидридных электродах [127].

Состояние заряда определяется как соотношение между величиной заряда в электроде и экспериментально измеренным максимально возможным зарядом в электроде.

Существует три основные фазы уровня заряда электродов, аналогичные протеканию процессам при газовом насыщении (рис. 1.6) [69,126,127]. Первая фаза, когда степень заряда электродов составляет менее 20%, равновесный потенциал электрода быстро изменяется в зависимости от содержания водорода. Эта область, так называемая α -фаза, представляет собой фазу образования твердого раствора. Когда содержание водорода продолжает увеличиваться, равновесный потенциал более или менее остается постоянным. Эта область плато указывает на образование β -фазы (гидридной фазы), и в этой области сосуществуют две фазы (α и β). Наконец, когда содержание водорода увеличивается примерно до 90% от состояния заряда, возникает другой, более крутой склон, который указывает на β -фазу.

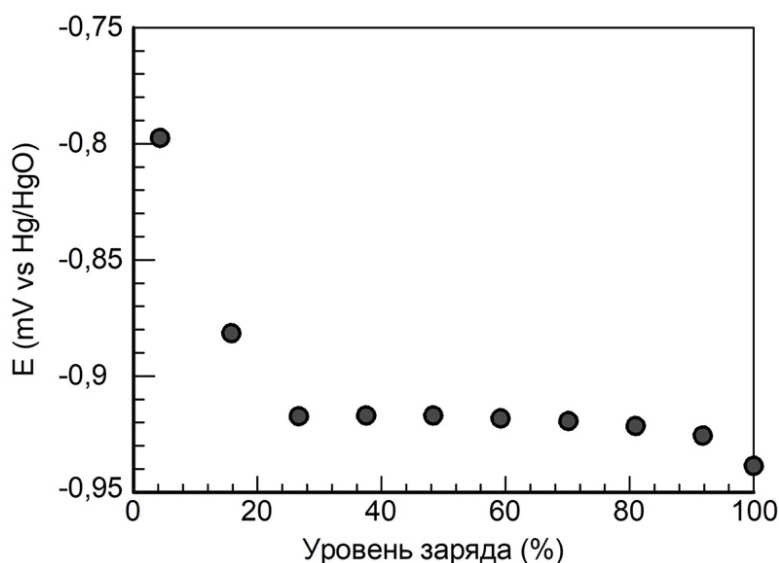


Рисунок 1.6. Равновесный потенциал отрицательного электрода в зависимости от состояния заряда [127]

Для иллюстрации процессов, происходящих при заряде и разряде электрода, проводят циклическое вольтамперометрическое исследование при различных скоростях развертки в диапазоне от -0,5 до -1,25 В относительно электрода сравнения Hg/HgO . Как показано на рисунке 1.5, широкие пики тока разряда

наблюдаются примерно при -1 В по сравнению с электродом сравнения Hg/HgO при скоростях развертки $0,5$ мВ/с или менее, что соответствует десорбции водорода из гидрида металла. Пик десорбции водорода для стандартных ИМС не наблюдается при высоких скоростях развертки (100 и 10 мВ/с), что указывает на то, что образование гидрида в ходе катодного цикла является незначительным из-за очень короткого времени заряда (10 и 100 с соответственно). Десорбция водорода начинает происходить при скорости развертки 1 мВ/с, причем пики десорбции становятся большими при использовании меньших скоростей развертки ($v = 0,5, 0,2, 0,1$ и $0,07$ мВ/с). Эти явления можно объяснить, приняв во внимание:

- 1) при малых скоростях развертки концентрация водорода на поверхности увеличивается из-за большей поляризации в катодном направлении;
- 2) концентрация водорода приближается к значению, благоприятствующему образованию гидрида металла. В сплаве происходит накопление водорода при высоких скоростях развертки (100 и 10 мВ/с).

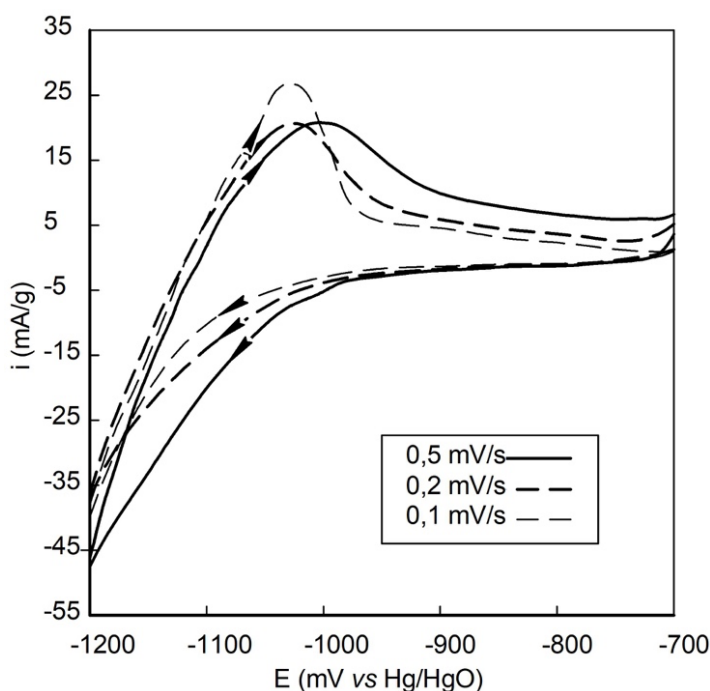


Рисунок 1.7. Циклическая вольтамперограмма ИМС TiFe [127]

1.2 Сплавы, используемые для хранения водорода

1.2.1 Классификация сплавов и требования к их свойствам

Гидриды для хранения водорода могут быть сгруппированы на основе стехиометрии как AB_5 -тип (например, $LaNi_5$), AB_2 -тип (например, Ti-Zr сплавы), A_2B -тип (например, Mg_2Ni , Ti_2Fe) и тип AB (например $TiFe$), где «А» представляют собой элементы с высоким сродством к водороду, обычно редкоземельные или щелочноземельные металлы (например, Ca, Ti, Y, Zr, Hf, La, Ce и т. д.), а «В» представляют собой элементы с низким сродством к водороду (например, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), для которых совокупная емкость хранения водорода относительно низка (менее 2 мас.%) из-за кристаллической структуры и ограничения объема элементарной ячейки [6].

Существует ряд важных понятий и требований к свойствам сплавов, образующих гидриды, для оценки их применимости в различных производственных целях.

Активация — это процедура, необходимая для протекания процесса гидрирования материала в первый раз и доведения его до максимальной H-емкости и кинетики гидрирования/дегидрирования [31]. Активация интерметаллических соединений обычно сводится к образованию на их поверхности активных каталитических центров; эти центры обеспечивают диссоциацию молекул водорода для последующего гидрирования [33]. Так, сорбционная активность $LaNi$ связана с появлением на его поверхности никелевых центров [6], а активация $TiFe$ обусловлена образованием каталитически активных центров $TiFeO$, $n-TiO$, образующихся за счет присутствия на поверхности «островков» богатых железом и области вокруг, богатой титаном [56,59].

Кинетика гидрирования и дегидрирования основывается на способности сплава принимать и отдавать водород при различных температурах, давлениях, способах насыщения. В зависимости от термодинамики реакции для получения различных гидридов металлов применяются разные температуры.

Циклическая стабильность является важным свойством интерметаллидного сплава (ИМС) и широко варьируется от сплава к сплаву. Гидриды интерметаллидов часто метастабильны и склонны к диспропорции - металлургическому распаду с образованием стабильных, трудно обратимых гидридов [58].

Также к важным свойствам ИМС относятся *безопасность* и *стоимость материалов* [57,58].

1.2.2 Практически значимые сплавы: преимущества и недостатки

Ключевым фактором, способствующим широкому использованию гидридов металлов в области хранения водорода, является их способность поглощать и отдавать значительное количество водорода [3]. В металл, образующий гидридную решетку, можно упаковать больше атомов водорода, чем в тот же объем жидкого водорода [68].

Металлогидридный способ хранения, имеет преимущество перед традиционными методами хранения водорода в высокой плотности расположения атомов водорода, что показывает преимущество в компактности, но уступает им по массогабаритным показателям [6] (рис 1.8).

Широкое использование большинства гидридов проблематично, возможно образование необратимых гидридов (BeH_2 , LiBH_4), работа (образование/разложение) некоторых гидридов (MgNiH_4 , Mg_2NiH_4 , MgH_2) затруднена требованием к высоким температурам процесса [3-7].

Самые распространенные интерметаллические соединения, используемые в качестве гидридообразователей и их свойства представлены в таблице 1.2.

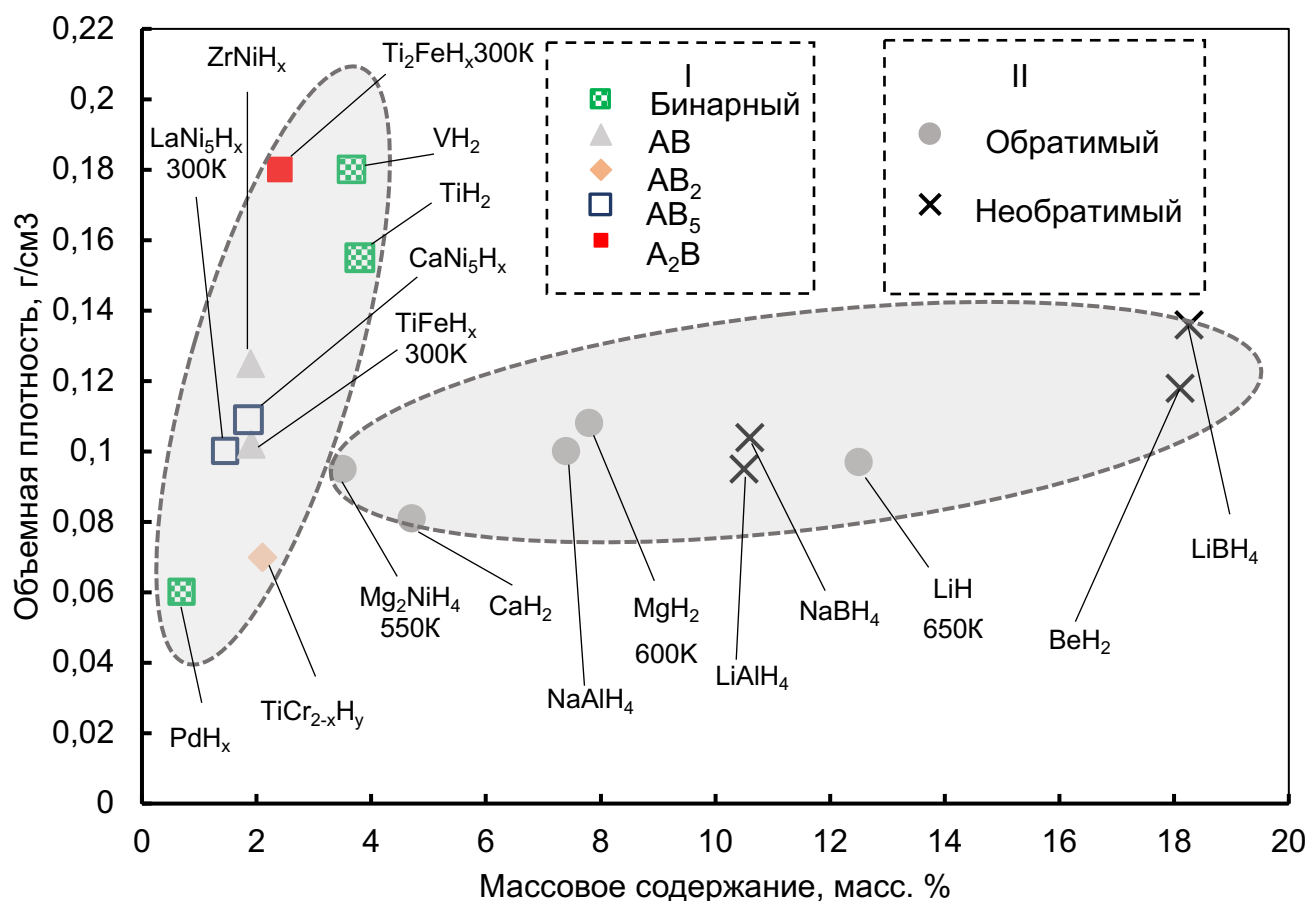


Рисунок 1.8. Соотношение между массовым содержанием и объемной плотностью водорода, для ИМС, I – переходных металлов, II – бинарных и комплексных гидридов легких элементов [3-7]

Все обратимые гидриды, работающие при комнатной температуре и атмосферном давлении, состоят из переходных металлов. Наиболее реакционноспособными являются электроположительные элементы, такие как лантаноиды, актиниды и представители групп титана и ванадия [3].

Главным принципом образования гидридов интерметаллических соединений является размер тетраэдрических пустот более 0,4 Å, которые занимают атомы водорода [67].

Одним из наиболее изученных материалов, используемых в металлогидридном методе хранения водорода, является сплав типа AB₅ - LaNi₅. Сплавы на основе этого соединения демонстрируют хорошие характеристики абсорбции и десорбции водорода. Однако при умеренной температуре способность

LaNi_5 аккумулировать водород довольно низка и составляет около 1,4 мас.%, что ограничивает применение данного соединения [21,22].

Сплавы-аккумуляторы водорода типа AB_5 обладают низкой электрохимической емкостью. Элементарная ячейка интерметаллида представляет собой гексагональную структуру и может поглотить шесть атомов водорода, чтобы сформировать гидрид - LaNi_5H_6 . В практическом применении были выявлены недостатки, связанные с разрушением материала при работе в качестве отрицательного электрода Ni-MH батареи.

Были проведены значительные исследования для улучшения общих характеристик и снижения стоимости этого типа сплава. Сторона А (La) была заменена мишметаллом (с высоким содержанием церия (Mm) или мишметаллом с высоким содержанием лантана (Ml)) и сторона В (Ni) была частично заменена Co, Mn, Al, Sn, Fe, Cr или Cu. Емкость сплавов типа AB_5 находятся в диапазоне 250-350 мАч/г.

AB_2 -сплавы на основе TiMn_2 или Mg_2Ni , аккумулирующие водород, обладают более высокой электрохимической емкостью. Типичные репрезентативные фазы AB_2 -сплавов представляют собой гексагональную C14 (типа MgZn_2) и кубическую C15 (типа MgCu_2) фазы Лавеса. Однако бинарные AB_2 -соединения типа проявляют плохие электрохимические свойства в щелочных электролитах из-за высокой стабильности их гидридов. Оптимизация содержания фаз C14/C15 и формирование третьих фаз мультиэлементами, а также оптимизация состава могут улучшить их характеристики.

Определенный интерес представляют многоэлементные псевдобинарные интерметаллиды с измененной стехиометрией A/B. Базовая многоэлементная система сплавов типа AB_2 в основном содержат Ti, Zr, V, Ni, Cr, Co, Al и Fe. Ti, Zr и V являются гидридообразующими элементами, Co и Mn обеспечивают поверхностную активность, а Cr, Al и Fe повышают коррозионную стойкость.

Следует подчеркнуть, что Ni является ключевым элементом во всех материалах Ni-MH аккумуляторов, включая AB_5 , $\text{AB}_{3-3,5}$, AB_2 и AB. В случае соединений AB_2 , добавление Ni позволяет повысить каталитическую активность

окислительно-восстановительной реакции. Разрядная емкость многоэлементной АВ₂-тип сплавов колеблется от 370 до 450 мАч/г, что намного выше, чем у АВ₅-тип сплавов, но с медленной активацией и плохим ресурсом цикла.

Кроме наиболее распространенного в настоящее время интерметаллида LaNi₅ одним из наиболее привлекательных материалов для хранения водорода считается АВ-интерметаллид TiFe, отличительными особенностями которого являются высокая (до 1,86 масс. %, таб. 1.2) обратимая водородная емкость, большой ресурс работы и в 5 раз более низкая стоимость по сравнению с LaNi₅.

Таблица 1.2

Характеристики сплавов, используемых в обратимом хранении водорода

ИМС (гидрид)	Параметр ячейки ИМС, Å	Параметры насыщения, °C (Мпа/мАг)	Максимальная емкость Н, ω%	Максимальная емкость Н, mAg/h	Недостатки	Ссылка
TiFe (TiFeH)	2,97	25 (1МПа)	1,4-1,55	264	Необходимость жесткой активации	71,74
TiFe (TiFeH ₂)		25 (1МПа)	2	515		75
Ti ₂ Fe (Ti ₂ FeH ₄)	11,328	25 (2МПа)	2,6	-	Метастабильное ИМС	64
LaNi ₅ (LaNi ₅ H ₆)	5,09	25 (25 бар)	1,4	320	Низкая емкость	8,58
TiMn ₂ (TiMn ₂ H ₂)	4,88	150 (>5 МПа)	2,06	440	Плохая производительность, стоимость	72,73
Mg ₂ Ni (Mg ₂ NiH ₄)	0,52	300 (4МПа)	3,6	450	Плохая стабильность	76,78

Однако, не смотря на огромное число исследований, посвященных материалам на основе TiFe, им предстоит еще пройти долгий путь от лабораторных

испытаний до широкого коммерческого использования. Основным препятствием на этом пути является высокая чувствительность TiFe к воздуху, которая приводит к образованию на их поверхности пассивирующего оксидного слоя, препятствующего поглощению водорода и делает необходимым проведение активации материала.

1.3 Сплавы на основе Ti и Fe

1.3.1 Фазовый состав сплавов

В соответствии с общепринятой в настоящее время фазовой диаграммой системы Ti-Fe (рис. 1.9. а) в бинарных сплавах Ti и Fe могут существовать два стабильных интерметаллических соединения: TiFe и TiFe₂ [22].

Фаза Лавеса TiFe₂ образуется при затвердевании расплава при $T < 1427$ °C и имеет довольно широкую область гомогенности (от 27,9 до 35,2 ат.% Ti при $T = 1300$ °C). Интерметаллидная фаза TiFe отличается узкой областью гомогенности и при 50 ат.% Ti образуется из расплава по перитектической реакции $L + \text{TiFe}_2 \rightarrow \text{TiFe}$ при $T = 1317$ °C, а при более высоких содержаниях Ti (до 71 ат.%) – выпадает из жидкой фазы по мере ее охлаждения за счет снижения растворимости Fe в расплаве с уменьшением температуры. При температуре $T = 1085$ °C в системе возможно протекание эвтектического превращения $L \rightarrow \text{эвт.}(\text{TiFe} + \beta\text{-Ti})$.

Система Ti-Fe также характеризуется широким диапазоном концентраций твердых растворов на основе Fe и Ti при высоких температурах, включая раствор Ti в α -Fe (до 9,8 ат. % Ti при $T = 1289$ °C) и раствор Fe в высокотемпературной β -модификации Ti (до 22 ат.% Fe при $T = 1085$ °C).

Что касается интерметаллидной фазы Ti₂Fe, условия её формирования на настоящий момент малоизвестны (см. рис. 1.9, а). В литературе [137] можно найти вариант диаграммы состояния Ti-Fe (рис. 1.9, б), содержащий Ti₂Fe, однако он используется крайне редко и в базе данных SGTE отсутствует. Интерметаллид Ti₂Fe

был описан Донг [105], как фаза со структурным типом Ti_2Ni . Однако в настоящее время в справочниках по фазовым диаграммам [107] он не упоминается.

Рейли и др. [106] были первыми, кто попытался экспериментально получить Ti_2Fe для изучения поглощения водорода. Однако эти попытки закончились неудачей, что привело к формированию у научного сообщества устойчивого мнения, что это невозможно.

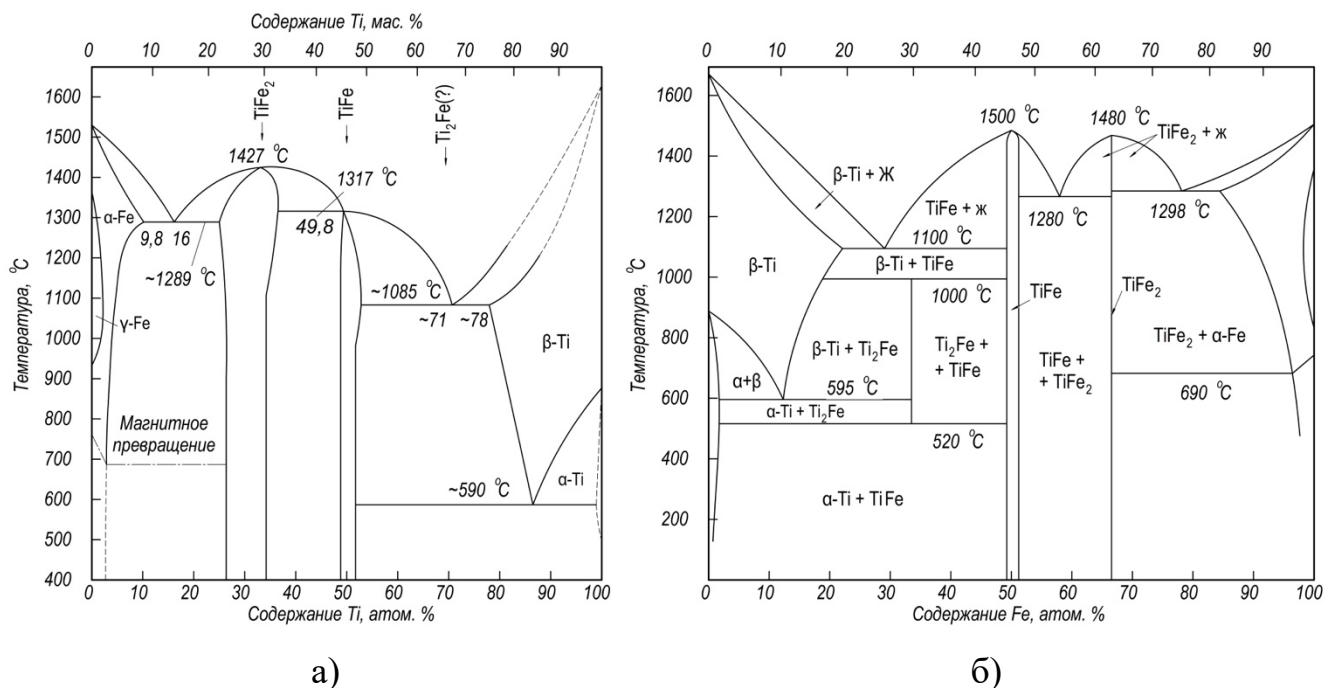


Рисунок 1.9. Диаграмма состояния системы Ti-Fe [107,137,142]

Интерметаллид $TiFe$, соединение типа АВ, был представлен в середине 70-х годов как первый практический носитель для обратимого хранения водорода, поскольку он обладает способностью поглощать/выделять водород при температуре окружающей среды или близкой к ней ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) и низком давлении (1-2 МПа) [25], демонстрируя высокую водородную емкость (1,86 % по массе) [21,23,149]. Преимуществами $TiFe$ являются не токсичность, отличная циклическая стабильность, низкая стоимость, естественное изобилие сырья (Fe и Ti являются четвертым и девятым наиболее распространенными элементами на земле соответственно) и высокая объемная емкость ($0,096\text{ кг H}_2/\text{л}$) [27]. Эти

характеристики TiFe и его производных подходят для стационарного хранения водорода и применения в топливных элементах [37].

Кристаллическая структура TiFe была впервые идентифицирована как кубическая, но в отличие от решетки ОЦК- твердых растворов, отличается четко упорядоченным расположением атомов в вершинах куба. Сообщается, что постоянная решетки стехиометрического соединения составляет 2,9763 Å [32].

Синтез сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe может проводиться различными методами, такими как механическое легирование [24], методы аддитивного производства [25], дуговая плавка [26] или реакционное спекание [27]. Способ получения играет важную роль в характеристиках поглощения и десорбции водорода синтезированными материалами.

Известно, что размещение водорода в твердых металлах происходит в междоузлиях. В ОЦК металлах водород преимущественно занимает тетраэдрические позиции [17]. Железо и титан следуют этой тенденции, о чем свидетельствуют кристаллографический и термодинамический анализы [30].

Анализ рентгеноэмиссионных спектров [71] моно- и дигидридной фаз TiFeH и TiFeH_{1.8} (рис.1.10) указывает на то, что в образовании химической связи с водородом участвуют как р-электроны титана, так и р-электроны железа.

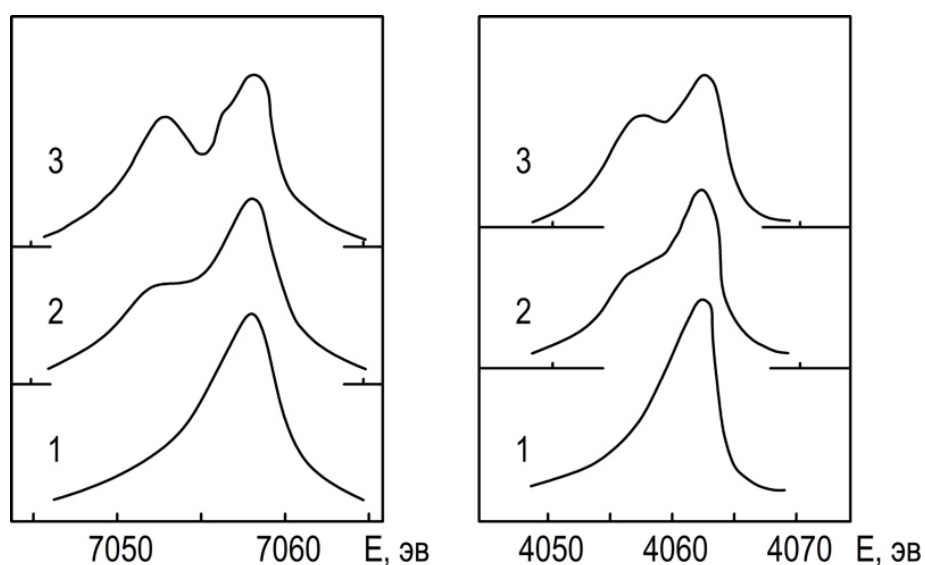


Рисунок 1.10. FeK β (а) и TiK β (б) эмиссионные спектры TiFe (1), β -TiFeH (2) и γ -TiFeH_{1.9} [3]

Когда Fe и Ti смешиваются в эквимольных количествах, энергия системы снижается за счет упорядочения разнородных атомов в ОЦК-подобной структуре, где атомы Ti расположены в углах, а атом Fe в центре куба, как взаиморасположение двух примитивных кубических подрешеток Fe и Ti (структура типа CsCl).

Упорядочивание металлических элементов приводит к двум различающимся конфигурациям октаэдрических междоузлий, Ti_2Fe (Ti_4Fe_2) и TiFe_2 (Ti_2Fe_4), с Fe и Ti в качестве ближайших соседей соответственно (рис. 1.10) [17,30]. Поскольку Ti имеет больший атомный радиус по сравнению с Fe, Ti_4Fe_2 междоузлия ($\approx 0,31$ Å) заметно увеличены по сравнению с Ti_2Fe_4 ($\approx 0,09$ Å) [137].

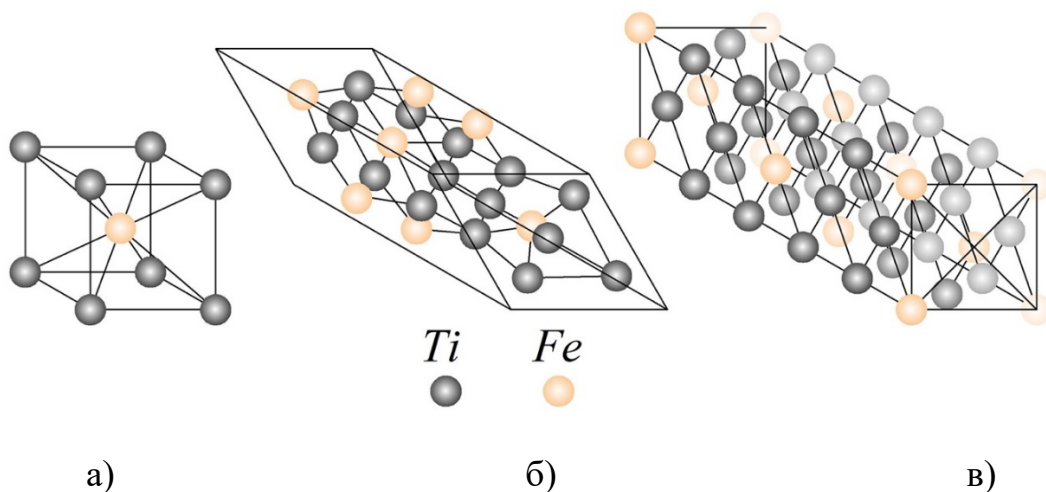


Рисунок 1.11. Кристаллическая структура соединений:
 $a - \text{TiFe}$; $b - \text{Ti}_2\text{Fe}$; $в - \text{Ti}_4\text{Fe}$

Способность сплавов на основе интерметаллических соединений системы Ti-Fe удерживать водород строго связана с составом и наличием вторичных фаз. Фактически, в диапазоне составов, в котором возможно модификация фазового состава стехиометрического TiFe, богатые титаном сплавы с высоким содержанием Ti₂Fe и β-Ti (Ti₄Fe) обеспечивают более высокую сорбцию водорода при первичном гидрировании и не требуют активации [26,30,33].

Водородосорбционные характеристики интерметаллического материала TiFe существенно зависят от наличия в сплаве примесей, в первую очередь кислорода и углерода, которые могут быть введены в сплав в процессе его приготовления или переходят в материал из загрязненных исходных компонентов. В следствие высокой

реакционной способности титана он взаимодействует с этими примесями при высоких температурах с образованием оксидов, карбидов или каких либо других титан содержащих фаз внедрения [144].

В процессе получения сплавов на основе ИМС TiFe, за счет взаимодействия с примесями титан фактически удаляется из двойной системы Ti–Fe, что способствует образованию стабильного ИМС Fe₂Ti, которое не поглощает водород при нормальных условиях [17,29].

Приведенные факты показывают, что изучение сплавов системы Ti–Fe с многофазной структурой и поиск условий, при которых ее образование приведет к улучшению свойств материала, является необходимой предпосылкой для широкого использования ИМС в водородной энергетике.

1.3.2 Основные характеристики интерметаллидов TiFe и Ti₂Fe

Основным препятствием для широкого практического применения TiFe является необходимость проведения после синтеза материала его активации - достаточно трудоемкой обработки, способствующей первому поглощению водорода [22].

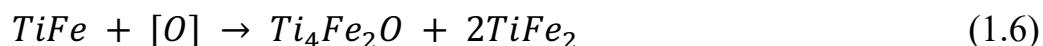
Тот факт, что TiFe плохо поглощает водород при комнатной температуре, объясняется собственным пассивирующим слоем, который образуется на его поверхности (рис. 1.12, а) [26,30,33]. Стехиометрический TiFe чувствителен к влаге воздуха и может реагировать с ней, образуя оксиды и гидроксиды. Образование данного слоя на поверхности материала не позволяет воспроизвести поглощение (де)сорбцию максимального количества водорода, требуя проведения процесса при высокой температуре и высоком давлении водорода [28,29]. Необходимо применять жесткие условия, чтобы вызвать проникновение водорода внутрь сплава, разрушить пассивирующий поверхностный слой или избежать его образования на поверхности сплава (рис. 1.12, б). [46,56].

Препятствием для поглощения водорода являются поверхностные оксиды TiO₂, TiFeO_x и фаза TiFe₂ [22,30]. Состав поверхностного слоя сильно зависит от

условий отжига и количества кислорода, который может присутствовать в сырье, атмосфере синтеза или атмосфере термической обработки. Это наблюдение частично объясняет разногласия в литературе, являющиеся следствием того, что каждая исследовательская группа применяла разные способы устранения поверхностных слоев, затрудняющих работу материала.

При высоких температурах TiFe обладает чрезвычайно высоким сродством к кислороду, в том числе химически связанному. Замечено, однако, что введение кислорода в систему Ti-Fe часто способствует улучшению кинетики поглощения водорода. Легированный кислородом TiFe обычно образует фазу $Ti_4Fe_2O_{1-x}$ [41]. Оксидная фаза $Ti_4Fe_2O_{1-x}$ распределяется в фазе TiFe и приводит к ее охрупчиванию. Это ведет к растрескиванию и образованию поверхностей разрушения фазы TiFe, незагрязненных воздухом, что позволяет водороду продвигаться вглубь материала (рис. 1.12, в). Оксидная фаза $Ti_4Fe_2O_{1-x}$ действует как катализатор и способствует реакции между водородом и фазой TiFe на поверхности [56].

С другой стороны, введение кислорода в TiFe приводит к следующей побочной реакции:



Первым продуктом побочной реакции (1.6) является смешанный оксид Ti_4Fe_2O , который может поглощать водород, но образовавшийся в результате гидрид слишком стабилен и требует высоких температур/низких давлений для обратного выделения водорода. Второй продукт, $TiFe_2$, не поглощает водород при разумных условиях давления/температуры. В случаях, когда весь сплав подвергнется побочной реакции (1.6), что соответствует содержанию в нем всего ~2,5 мас.% кислорода, его способность к обратимому накоплению водорода будет полностью утрачена [76].

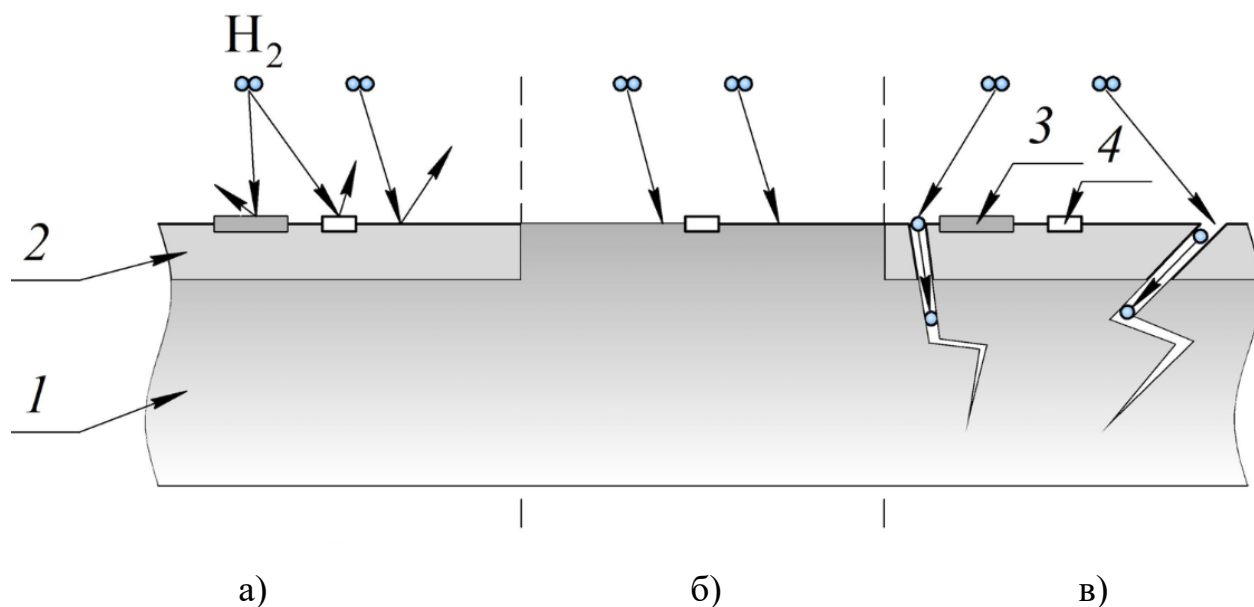


Рисунок 1.12. Схема активации поверхности TiFe [34,59]

а - Не активированная поверхность; *б* - Активация после термической обработки/материал не требующий активации; *в* - Активация механическим воздействием
1 – сплав TiFe; *2* – оксидный слой TiFeO_x; *3* – TiO₂; *4* - островки соединения Fe₂Ti

Гомогенизация путем нагрева до 300 °С и выдержке в вакууме [35,36] или при высоком атмосферном давлении [34], обычно проводится для образования свежей поверхности материала по мере разрушения оксидного слоя [31], что прокладывает путь для проникновения атомов водорода в объем материала на первой стадии активации. На этой стадии активации поверхность TiFe становится каталитически активной по отношению к Fe и сегрегируется на оксиды Ti, которые облегчают диссоциацию физосорбированных молекул водорода, что приводит к облегчению поверхностного проникновения атомов водорода в объем. Однако, материал дезактивируется, как только он подвергается воздействию воздуха [34].

В последнее время при улучшении процесса первичного гидрирования широко изучалась микроструктурная модификация основной TiFe с помощью методов измельчения зерна или механической активации.

При применении кручения под высоким давлением [82] и прокатки в канавке [40] образуются островки, богатые железом, которые могут действовать как катализаторы диссоциации водорода, а границы зерен и трещины служат путями для переноса водорода с поверхности внутрь образцов через оксидный слой

[59]. Как только атомы водорода достигают свежего материала (металлического TiFe) и образуются гидриды, материал фрагментируется и образуется высокая плотность трещин из-за объемного расширения на 10–19%, что позволяет абсорбции протекать быстрее [83].

Активация путем измельчения материалов системы Ti-Fe в шаровых мельницах [29, 46], приводит к образованию нанозёрен, при этом образуется мало трещин или дислокаций, в отличие от обработки методами кручения под высоким давлением и интенсивной пластической деформации [84], улучшая свойства материала, за счет увеличения удельной площади поверхности [74].

Процесс активации также может проходить для сплавов, измельчённых в порошок и подвергнутых воздействию воздуха, при запуске циклов поглощения/десорбции водорода TiFe при повышенных температурах (400-450 °C), что вызывает растрескивание пассивирующего слоя [35]. Обнажаются свежие и чистые поверхности TiFe, на которых может быстро поглощаться водород. Однако, в сравнении с другими методами активации, этот способ является более время затратным (рис. 1.13) [46]

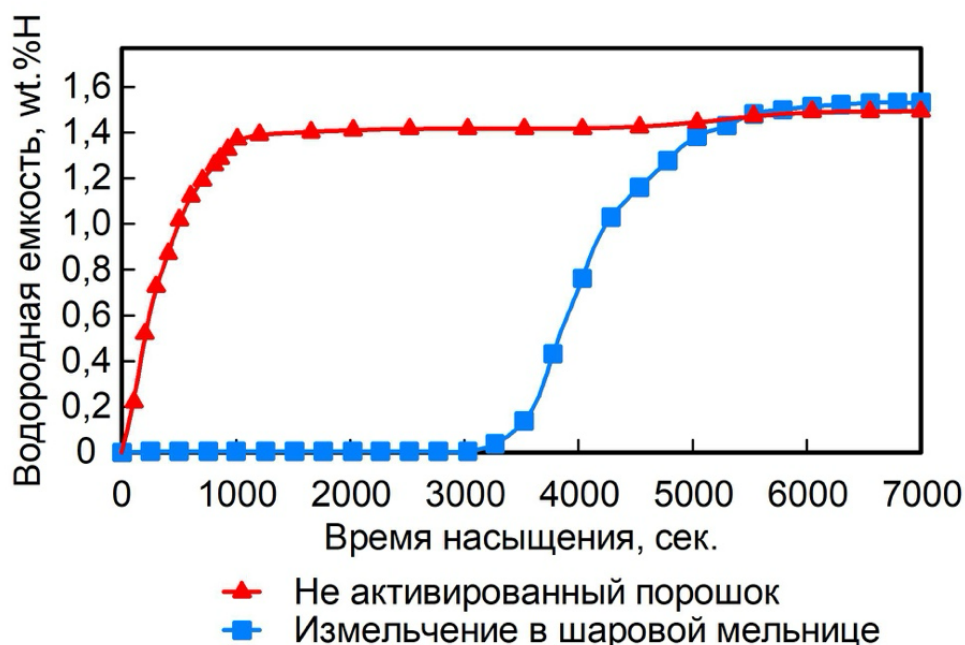


Рисунок 1.13. Процесс начала поглощения водорода для активации в шаровой мельнице в атмосфере аргона и не активированный порошок [46]

В последние несколько лет проведено большое количество исследований [26,30,49], посвященных влиянию на улучшение кинетики гидрирования и повышение максимальной водородной производимой емкости материалов на системы Ti-Fe интерметаллида Ti_2Fe . Данное соединение описывается как метастабильное, о его получении в однофазном состоянии ранее не сообщалось, а для получения данной фазы в составе многофазного материала требуется изменения его состава или применения специальных технологических операций.

Наиболее часто упоминание о формировании Ti_2Fe можно встретить в работах, посвященных получению сплавов на основе Ti и Fe из порошковых материалов (рис.1.14, а) [61] и в исследованиях, посвященных термической обработке подобных сварных соединений (рис.1.14, б) [62,63].

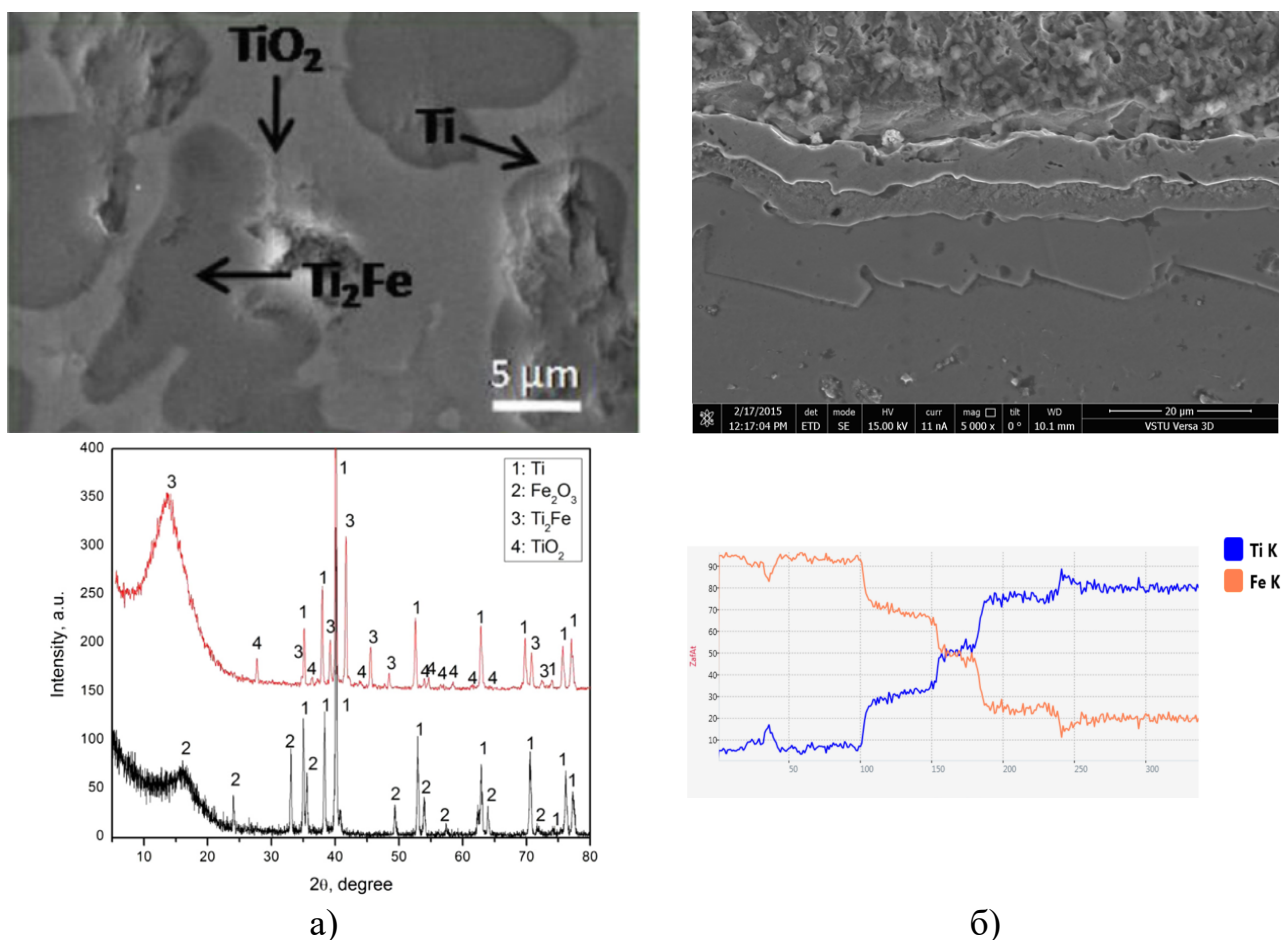


Рисунок 1.14. Образование Ti_2Fe из порошковых материалов (а) [61] и при отжиге сваренных взрывом биметаллических соединений титан-сталь (б) [63]

Самым распространённым вариантом получения многофазных сплавов на основе Ti-Fe является добавление излишка титана или частичная замена Fe или Ti на другой компонент (например, Mn или Zr). При получении сплавов с наличием вторичных фаз в их составе наблюдались выделения типа Ti_2Fe и Ti_4Fe (β -Ti), способствующие повышению емкостных свойств и активации сплава без какой-либо термической обработки [52-56,60].

Каждая из фаз многофазных сплавов при насыщении образуют свойственные своему составу гидриды. Одними из самых распространённых являются гидриды ИМС TiFe – $TiFeH_2$ и $TiFeH$. Для соединения Ti_2Fe возможно образование гидридов $Ti_2FeH_{3-4,75}$ [12,55], Ti_2FeH_5 [64].

Однако, чрезмерное повышение в составе материалов титана, приводит к избыточному образованию β -Ti, гидрирование которого происходит по реакции получения $(Ti, Fe)H_2$, TiH_2 . Такие соединения показывают высокую водородную емкость, однако, процесс их образования затруднен кинетически - требует высоких температуры и давления [65].

Получения материалов, в составе которых наблюдалось интерметаллическое соединение Ti_2Fe , показало его положительное влияние на емкость материала [26,139] и отсутствие необходимости проведения активации за счет образования оксидов с большим содержанием титана [51,56]. В этой связи выяснение особенностей образования интерметаллида Ti_2Fe в системе Ti-Fe является актуальной задачей как с теоретической, так и с практической точек зрения [37].

1.3.3 Модификация фазового состава сплавов

Необходимым условием для повышения интереса к ИМС системы Ti-Fe, является устранение необходимости их активации и повышение емкостных характеристик материала.

Были проведены обширные исследования по синтезу легированных интерметаллических соединений TiFe со многими элементами с целью улучшения

гидрирования TiFe. Их анализ показывает, что в настоящее время доминирующим способом легирования является замещение Fe легирующими элементами [30].

Первостепенное значение при разработке сплавов на основе TiFe для крупномасштабного хранения водорода имеет введение в их состав Mn [46]. Замена Fe марганцем позволяет сорбировать водород при более низком давлении за счет увеличения объема ячейки TiFe (увеличения параметра ячейки до $a = 0,2977$ нм против $0,2969$ нм для TiFe) [42]. Чем выше содержание Mn, тем ниже давление сорбции водорода для обоих плато [43]. Улучшение кинетики при введении Mn также связано с образованием небольших количеств сопутствующих фаз в составе сплава (например, фазы Лавеса C14 и ИМС Ti_2Fe) [146].

Согласно полученным данным, добавление Mn уменьшает гистерезис гидрирования/дегидрирования [44], вызывает эффект измельчения структуры, который способствует легкой активации [45] и улучшенной кинетике гидрирования [46], создавая наклонное плато, которое стабилизируется при более низком давлении по сравнению с исходным сплавом.

Система Ti-Fe без существенных изменений микроструктуры может быть получена с заменой части железа на никель, который улучшает активацию, за счет образования кластеров поверхностных оксидов никеля, являющимися менее стабильными [45]. При замещении железа никелем наблюдается улучшение кинетики из-за усиленной поверхностной сорбции [48]. Фактически скорость сорбции водорода при этом лимитируется скоростью диффузии водорода вглубь материала.

С увеличением содержания Ni параметр ячейки TiFe увеличивается, снижая давление плато, уменьшая емкость и увеличивая температуру разложения и энергию когезии гидрида. [78]. Сообщалось также об модифицированной термодинамике с более низкими значениями энтальпии и энтропии для Ni-замещенного TiFe [79]. Добавление Ni стабилизирует моногидрид, как это наблюдается в монозамещенном $TiFe_{1-x}Ni_x$ [48]. Это улучшает циклируемость материала до 65 000 циклов, а уменьшение потери емкости связано с возможным

захватом водорода или дезактивацией реакционного центра в материале ($\text{TiFe}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}$) [80].

Использование поверхностных катализаторов, таких как наночастицы никеля на поверхности TiFe значительно увеличивает скорость процесса гидрирования, даже если его нельзя рассматривать в качестве заместителя [30].

Замещение железа в составе TiFe хромом ($\text{TiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}$, $\text{TiFe}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}$), формируют вторичную фазу TiCr_2 , которая способствует ускорению процесса активации сплавов [81,87]. Введение Cr также стабилизировало первое плато, но уменьшило длину второго. Сплавы TiFe , легированные Cr, имеют более высокую твердость, более хрупкие и легче измельчаются в порошок по сравнению с исходным соединением. Это также может быть причиной улучшения кинетики и уменьшения гистерезиса при введении Cr [87]. Последний вывод противоречит заявленному более высокому уровню напряжений в решетке из-за растворения Cr. На самом деле, обычно гистерезис создается либо упругой деформацией, либо пластической деформацией (дислокациями, полосами скольжения) и увеличивается по мере упрочнения [88]. При помощи шаровой мельницы и легирования хромом в TiFe можно включить до 6 ат. % Cr, одновременно увеличивая параметр ячейки при небольшом увеличении её объема, уменьшая размер кристаллитов и упрощая процесс активации [89]. Эта особенность связана с меньшим удлинением кристаллической решетки при образовании β -гидридной фазы [89].

Изучение взаимодействия с водородом многофазных сплавов системы Ti-Fe, легированных такими элементами как V, Al, Ni, Co, позволяет систематизировать влияние легирующих элементов на водородосорбционные свойства TiFe (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Влияние основных легирующих элементов на свойства TiFe [30,47,51-56,81]

Элемент	Заместитель	Активация	Кинетика насыщения	Стойкость к повторному появлению пассивирующего слоя	Водородная емкость
Ni	Fe	+	+		↑
Mn	Fe			+	↑
Zr	Ti			+	↓
V	Ti-Fe			×	↓
Cr	Fe				↓
Многокомпонентное легирование					
MnZr	Ti-Fe	+	+	+	↓
MnNi	Fe	+			↓
NiZr	Ti-Fe				↓
MnMm	Fe	+		+	↑

↑ - повышение характеристик; ↓ - понижение характеристик;

+ - положительное влияние; × - отрицательное влияние.

Анализ приведенных в таблице данных позволяет заключить, что характер сорбции водорода и разложения гидридов образованных ИМС определяется их составом. При этом эффект влияния элементов, снижающих водородную емкость, и элементов, повышающих ее, не является аддитивным, что связано, по-видимому, со сложным и неаддитивным характером влияния легирующих элементов на количество фаз в структуре материалов и тем, что каждая из них ведет себя независимо от наличия других [71]. Вследствие этого сорбционные и термодинамические свойства системы изменяются пропорционально изменению количества той или иной фазы, а не изменению химического состава фаз.

1.4 Взрывное прессование порошковых материалов

Получение интерметаллических соединений, возможно различными способами, суть которых заключается в механическом или термическом воздействии на исходные компоненты материала. С учетом метастабильности фазы Ti_2Fe особый интерес вызывает такой нетрадиционный способ получения материалов из порошковых смесей как метод импульсного прессования за счет энергии, выделяемой при детонации взрывчатых веществ, который, как показали работы [90,91], позволяет достичь монолитного состояния спрессованного материала, обеспечить получение необходимой для протекания диффузии между компонентами связи между составляющими порошковой смеси на стадии прессования [92] и обладает значительным потенциалом для синтеза новых материалов [93].

Получение консолидированных материалов из смесей порошков взрывным (как, впрочем, и любым другим) методом предполагает формирование прочного соединения его компонентов [95].

В соответствии с теорией топохимических реакций активация контактных поверхностей есть необходимое и достаточное условие образования соединения в твердой фазе. При сварке с высокоинтенсивным силовым воздействием, к числу которой относится как сварка взрывом, так и взрывное прессование порошков, основным (наиболее вероятным) каналом активации поверхностных атомов является дислокационный, приводящий к образованию межатомных связей между взаимодействующими металлами (схватыванию) на активных центрах (рис. 1.15) [91, 113].

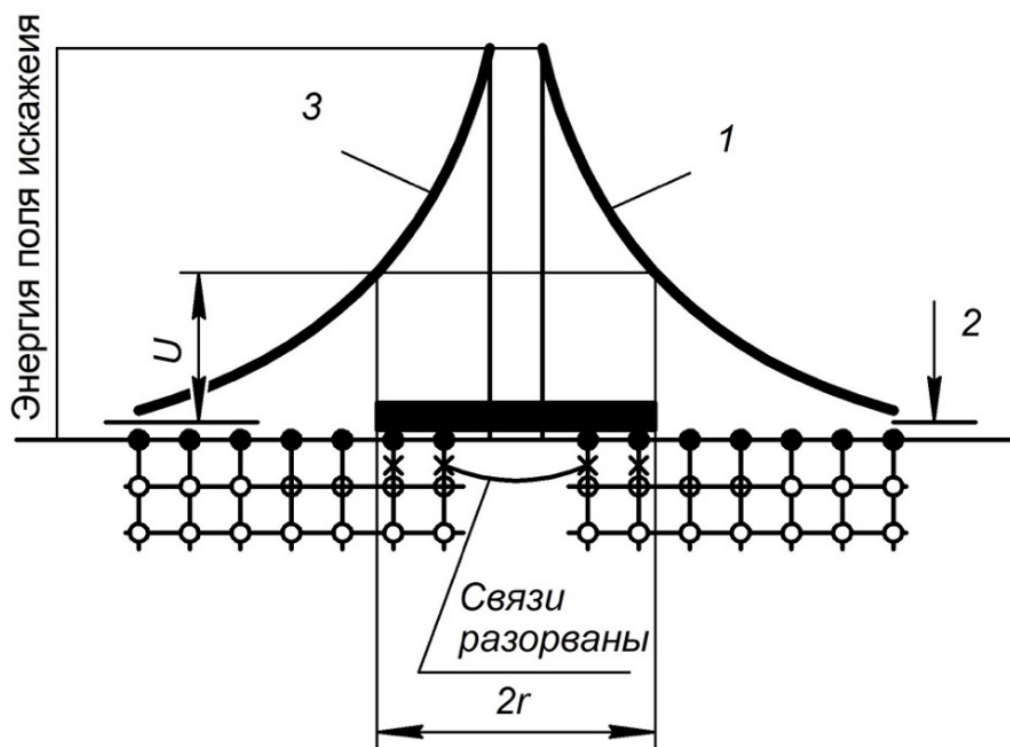


Рисунок 1.15. Модель активного центра, образовавшегося при выходе дислокации в зону физического контакта [130, 138]:

1 – поле искажений вокруг дислокации; 2 – средний энергетический уровень атомов; 3 – ядро дислокации; 4 – атомы кислорода; 5 – атомы металла;
 $2r$ – диаметр активного центра

Этими центрами являются участки поля упругих искажений вокруг вышедших в зону физического контакта отдельных дислокаций или их скоплений, в пределах которых энергетическое состояние атомов соответствует уровню, необходимому для разрыва старых и образования новых химических связей [114].

Для решения различных технологических проблем предложено множество схем взрывного нагружения порошковых материалов. [91,92,96], выбираемых в зависимости от требуемых размеров и формы прессовок. Для получения материалов наиболее привлекательны схемы нагружения скользящей и нормально падающей детонационной волной на стальных подложках, благодаря возможности достижения высоких давлений прессования простыми технологическими методами.

При этом скользящее нагружение является более удобным, чем нагружение нормально падающей детонационной волной, прежде всего потому, что не требует

применения громоздких генераторов плоской детонационной волны [97]. Однако, использование скользящего нагружения, может вызывать снос порошкового материала [98-100].

Для получения покрытий из порошковых смесей предпочтительней использование нормально падающей волны, Использование плоской схемы взрывного прессования приводит к получению спрессованного материала на металлической подложке. При этом опасность сноса материала в процессе ударно-волновой обработки отсутствует [101,103].

Имеется большой опыт применения взрывного прессования для получения толстых (3-5 мм) антифрикционных покрытий из смесей порошков карбида и связки, в роли которой, чаще всего выступает титан [94,97,100]. Установлено, что на режимах, обеспечивающих разогрев порошковой смеси в диапазоне $(0,35...0,4)T_{пл}$, происходит образование прочного соединения между металлической и керамической фазами, которое начинается в местах выхода дислокаций в керамической фазе на поверхность ее раздела с металлом за счет пластической деформации [91,94].

Применение такого метода первичной обработки порошковой смеси привлекательно для получения сплавов системы Ti-Fe, прежде всего из-за простоты получения материала, а также из-за возможности реализации межфазного взаимодействия [97], которая не может быть достигнута при прессовании в пресс-форме. С высокой долей вероятности под действием взрыва можно ожидать реакции между компонентами первоначальной порошковой смеси [104] и образования, как минимум, граничных прослоек между ними [102].

Взрывное нагружение порошковых материалов на металлической подложке по схеме с плоским фронтом ударной волны может привести к отделению спрессованного слоя от подложки либо в волнах разгрузки, либо при охлаждении, либо при механической обработке двухслойной заготовки [94] за счет внутренних напряжений, релаксирующих путем образования и развития трещины между слоем спрессованного материала и основой [97]. Однако, для изготовления водородсорбционных сплавов на основе Ti-Fe, в отличии от деталей с покрытиями,

применяемых в узлах трения, это не является проблемой, так как металлическая подложка хотя и является необходимым элементом для формирования прессовки, но не нужна в дальнейшем.

1.5 Цель и задачи исследования

Из проведенного обзора литературы следует, что увеличить водородную емкость сплавов на основе TiFe, улучшить кинетики поглощения ими водорода и избавиться от необходимости их активации можно путем увеличения содержания в их составе титана и создания условий получения материала, которые обеспечивают формирование в их структуре сопутствующего интерметаллического соединения Ti₂Fe.

Приходится констатировать, однако, отсутствие исследований по получению многофазных сплавов системы Ti-Fe, в которых подобраны оптимальные составы и технологические параметры для формирования структур с максимальным содержанием TiFe и Ti₂Fe. Это обстоятельство осложняется трудностями получения Ti₂Fe в составе сплава в большом количестве, связанными с метастабильностью данного соединения. Остается также не ясной возможность применения таких составов для сорбции водорода.

На основе вышеизложенного **целью** данной работы является создание технологического процесса получения водородаккумулирующих 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 диссертационной 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.

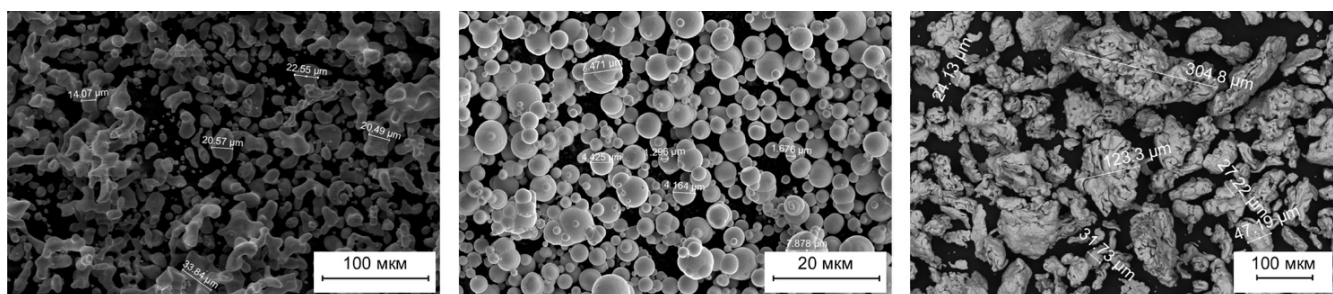
3. Выявлено влияние исходного состава порошковых смесей на фазовый состав и структуру материалов системы Ti-Fe, полученных взрывным прессованием и последующей термической обработкой.
4. Исследованы водородсорбционные свойства полученных материалов и выявлены их оптимальные составы, обеспечивающие максимальные значения обратимой водородной емкости.
5. Исследованы особенности поведения полученных материалов при электрохимическом гидрировании и гидрировании в атмосфере водорода, проведено сравнение их свойств со свойствами материалов на основе TiFe и LaNi₅, используемых в настоящее время для аккумуляции водорода.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы и взрывчатые вещества, используемые в работе

В настоящей работе исследованы сплавы на основе интерметаллических соединений Ti-Fe. Для получения данных сплавов использовались порошки титана и железа.

Порошковые материалы. В работе использовались смеси порошка железа ПЖВ1 (ГОСТ 9849-86, чистота, 99,8%) и порошок титана ПТК-1 (ТУ 14-22-57-92, чистота 99,9%). Химический состав порошков приведен в табл. 2.1.



а)

б)

Рисунок 2.1. Исходные порошковые материалы
а – порошок титана; б и в – порошки железа

Таблица 2.1

Химический состав порошковых материалов

Порошковый материал	Содержание химических элементов, %								
	Fe	Ti	C	N	H	Si	S	P	Ca
ПЖВ1	Основа	-	0,02	-	-	0,08	0,015	0,15	-
ПТК1	0,35	Основа	0,05	0,07	0,35	0,10	-	-	0,08

Титан, является химически активным элементом. Кислород внедряется в октаэдрические пустоты решетки α -титана, сильно искажает ее и поэтому существенно повышает пределы прочности σ_b , текучести σ_t и твердость, но при этом снижает пластичность титана. При содержании кислорода более 0,8 % титан

полностью теряет способность к пластическому деформированию и становится настолько хрупким, что происходит падение σ_v и σ_T [115].

Известно, что толщина газонасыщенных слоев зависит от температуры и формируются тонкая (~3 нм.) защитная пленка, по составу близкая к TiO_2 [118]. длительности нагрева [116]. Взаимодействие титана с кислородом приводит к образованию: твердых растворов (до 16,67 мас. % O, включают структуры упорядочения Ti_6O , Ti_3O , Ti_2O); низших оксидов TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ; многочисленных смешанных оксидных фаз состава Ti_nO_{2n-1} ; высшего оксида при - TiO_2 [117]. При температуре ~20 °C, на поверхности титана Возрастание скорости диффузии кислорода происходят при повышении температуры, при этом его концентрация в поверхностных слоях металла увеличивается, а на границе металл/оксид - уменьшается. Вследствие этого в оксидном слое в зависимости от температуры и продолжительности нагрева фиксируются низшие оксиды.

Толщина газанасыщенного слоя при температуре 800 °C длительностью выдержки 25-500 часов составляет 75-660 мкм. [116].

Железо - элементы с низким сродством к водороду, представляет собой переходный металл, который образует только нестабильные гидриды, но совокупная емкость стехиометрического ИМС с титаном по хранению водорода относительно низка (менее 2 мас.%) из-за ограничения кристаллической структуры и объема элементарной ячейки [119].

Применение порошка железа разных фракций, влияет на процессы уплотнения смесей порошков. Нанодисперсные порошки обладают высокой степенью искаженности кристаллической структуры и низкой плотностью дислокаций, вследствие чего процессы пластического течения в них при прессовании затруднены. Во-вторых, порошки в нанодисперсном состоянии содержат значительные количества адсорбированных примесей, которые при прессовании остаются в образце: их содержание может составлять 3 – 4 масс.% [120].

При прессовании порошков дисперсностью выше 100 нм. не существенны потери усилия прессования на преодоление внутреннего трения, поскольку данные

порошки обладают высокой удельной поверхностью [120]. Железный порошок ПЖВ1 имеет хорошую прессуемость во всем диапазоне исследованных давлений прессования, не имеет склонности к расслоению. Большой интерес представляет использование размеров частиц железа для получения формуемых сплавов до величин порядка 20-100 мкм, что позволило бы применять обычные железные порошки, полученные распылением.

При подготовке опытов, исходные порошки подвергались просеиванию через металлическое сито, размером 100 мкм, а затем смешивались в пропорциях (таб. 2.2), для получения заданного состава. Достижение однородности порошковой смеси достигалось сухим перемешиванием в барабанном смесителе без размольных тел.

Насыпная плотность порошковых смесей, измерялась измерении массы образца вещества, помещённого в чашку с известным объёмом.

Измерение значений насыпного веса используемых в работе смесей порошков титана и железа в состоянии свободной засыпки приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Насыпная плотность порошковых смесей титана и железа

Состав смеси	Содержание элементов, %		Насыпная плотность, г/см ³
	По объёму	По массе	
Ti-Fe	45/55	41,2/58,8	6,013
	50/50	46,2/53,8	5,85
	62/38	58,3/41,7	5,47
	67/33	63,5/66,5	5,34
	72/28	68,8/31,2	5,19
	80/20	77,4/22,6	5,11

Взрывчатые вещества. Для осуществления взрывного нагружения порошковых смесей в работе применялись наиболее широко используемые в сварке взрывом промышленные аммиачно-селитренные взрывчатые вещества: аммонит №6ЖВ (ГОСТ 21984-76) сварочных аммонитов типа А или АТ [121]. Применение смесей аммонита №6ЖВ с кварцевым песком в различных соотношениях

позволяют обеспечить широкий диапазон скоростей детонации (от 2,5 до 4,2 км/с) [122] и, следовательно, большой набор сочетаний параметров сжатия порошковых смесей. Основные физико-химические и взрывчатые характеристики ВВ применяемого в работе, представлены в таб. 2.3

Аммонит 6ЖВ является смесевым ВВ (тротил 21 об. % + аммиачная селитра 79 об. %) [99, 100], поэтому параметры его взрывного превращения сильно зависят от целого ряда факторов. При детонации промышленных смесевых ВВ химические реакции проходят в две стадии [113]:

- 1) разложение в детонационной волне исходных компонентов (первичные реакции);
- 2) взаимодействие продуктов разложения между собой (вторичные реакции).

Таблица 2.3

Основные физико-химические и взрывчатые характеристики

Характеристики	Значение
Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,20
Температура взрыва, °С	2960
Объем газов, л/кг	895
Тротиловый эквивалент по теплоте взрыва	1,03
Скорость детонации, м/с	3600-4800
Критический диаметр детонации, мм	10...13
Содержание селитры аммиачной, % ГОСТ14702-79	79 ±1,5
Содержание тротила, % ГОСТ 4117-78	21±1,5

Металлические материалы. В качестве материалов основных и промежуточных прокладок между взрывчатым веществом и подвергаемым ударно-волновой обработке порошковым материалом использовались стали 09Г2С (ГОСТ 19281-89) и ВСтЗсп (ГОСТ 380-94) соответственно, как наиболее часто

применяемые для различных деталей и элементов металлоконструкций, работающих при переменных нагрузках в интервале температур от -40 до +425°C.

Химический состав, основные физические свойства и механические характеристики применяемых материалов приведены в таблицах 2.4, 2.5 и 2.6 соответственно.

Таблица 2.4

Химический состав применяемых сталей

Сталь	Содержание элементов, %								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S	Fe
09Г2С	Менее 0,12	0,5-0,8	1,3-1,7	0,3	0,3	0,3	0,35	0,4	ост.
ВСт3сп	0,14-0,22	0,12-0,3	0,4-0,65	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	ост.

Таблица 2.5

Основные механические характеристики используемых в работе материалов

Материал	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU, Дж/см ²	E, ГПа	HB, МПа (HV, ГПа)
09Г2С	Не менее 470	245	19	42	54-59	-	130-160
ВСт3сп	422-520	206-343	28-37	56-68	-	194	130-160
Титан	1150-1500		25	55	70	108	700
Железо	960-1150	-	30	38	-	-	126-133

Таблица 2.6

Основные физические свойства применяемых материалов

материал	Свойства						
	Температура плавления, °C	Удельная теплоемкость при 0 °C, Дж/кг·°C (Дж/моль К)	Скорость звука при 20 °C, м/с		Плотность при 20 °C, г/см ³	Коэффициент линейного расширения при 25 °C, 1/°C·10 ⁻⁶	Теплопроводность при 20 °C, Вт/м·°C
			продольных волн	поперечных волн			
09Г2С	1530	486	4900	3000	7,85	11,4	41,5
ВСт3сп	1530	486	5100	3100	7,85	12,5	55,6
Титан	1668	540	5990	2960	4,5	8,5	21,9
Железо	1535	450	5950	3240	7,86	11,7	71

2.2 Схема нагружения и методика расчета физических условий сжатия

Взрывное прессование осуществлялось с использованием схемы нагружения, предусматривающей размещение исходной смеси порошков на поверхности стального основания и ее нагружение плоской нормально падающей детонационной волной через промежуточную пластину, отделяющую продукты детонации от порошка (рис.2.2).

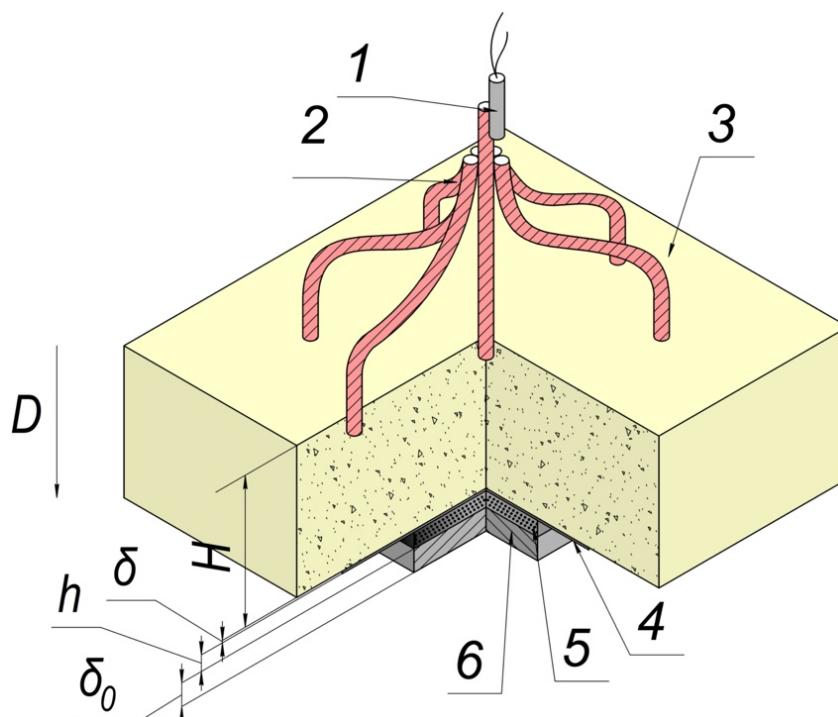


Рисунок 2.2. Схема взрывного нагружения

1 – электродетонатор; 2 – отрезки ДШ; 3 – контейнер ВВ;
4 – промежуточная пластинка; 5 – прессуемый порошок; 6 – стальная
подложка; H – высота заряда ВВ; δ – толщина прокладки; h – слой порошка;
 δ_0 – толщина подложки

В момент детонации заряда взрывчатого вещества продукты взрыва, передают усилие сжатия на порошковые смеси через прокладку-поршень, вызывая появление в нем ударной волны, с движением, направленным к основанию. Ударная волна, идущая в сторону металлического основания, отражается от него и движется вверх, достигая внутренней (нижней) поверхности промежуточной прокладки-поршня и после отраженной от последнего, движется вниз. Параллельно в прокладке

возникает ударная волна, которая при выходе на внешнюю поверхность прокладки превращается в волну разгрузки, проходящую последовательно через прокладку и спрессованный порошок, снимая давление в последнем (длительность основного импульса давления, таким образом, остается постоянной по высоте слоя порошка и будет определяться толщиной промежуточной прокладки и скоростью ударной волны в ней) [91].

В качестве ВВ применялся аммонит №6 ЖВ. Использование стальной подложки обеспечивало повышение давления прессования за счет отражения падающей ударной волны в порошке от поверхности подложки. Расчет физических параметров сжатия, реализуемых в опытах, производился методом (P, u) – диаграмм. Ударные адиабаты продуктов детонации для соответствующих моментов времени рассчитывали с учетом их разлета по формуле [33]:

$$P = \frac{64}{27} P_H \left(\frac{h}{D_\tau} - \frac{u}{D} \right)^3 \quad (2.1)$$

где P_H – давление продуктов взрыва в плоскости Чепмена-Жуге; h – высота заряда взрывчатого вещества; D – скорость детонации; τ – время, отсчитываемое от момента инициирования детонации на свободной поверхности заряда.

Для построения адиабат металлических основания и промежуточной прокладки использовали акустическое приближение:

$$P = \rho_0 c_0 u \quad (2.2)$$

где P и u – давление и массовая скорость вещества за фронтом ударной волны; ρ_0 и c_0 – плотность и скорость объемных звуковых волн для металлов прокладки или подложки при нормальных условиях.

Ударную адиабату порошковых смесей строили, исходя из допущения [34] о равенстве плотности ударно-сжатого порошка плотности соответствующего монолитного материала:

$$P = \rho_0 \frac{u^2}{1 - \frac{\rho_k}{\rho_0}} \quad (2.3)$$

где ρ_0 , - исходная плотность порошковой смеси и ρ_k , - расчетная по составу порошка плотность соответствующего монолитного материала.

Прирост температуры порошка при сжатии ΔT находили, исходя из предположения о том, что, его разогрев происходит в первой ударной волне [33], по формуле:

$$\Delta T = \frac{u_1^2}{2C_V} \quad (2.4)$$

где u_1 – массовая скорость частиц порошка за фронтом первой ударной волны и C_V – среднее значение удельной теплоемкости порошка в интервале температур его разогрева.

При этом теплоемкость порошковой смеси C_V рассчитывали по правилу аддитивности, исходя из весового содержания каждого из ее компонентов и их теплоемкостей в предположении о том, что температура разогрева в ударной волне превышает температуру Дебая соответствующих материалов и значение теплоемкости остается постоянным.

2.3 Экспериментальные методы контроля скорости детонации

Скорость детонации является одним основных параметров процесса компактирования порошков взрывом, лежащим в основе расчетов реализуемых физических условий сжатия, вследствие чего ее экспериментальное определение имеет важное значение.

В настоящей работе экспериментальное определение скорости детонации D осуществлялось с помощью широко известного электроконтактного метода [113,116], суть которого заключается в следующем (рис. 2.3).

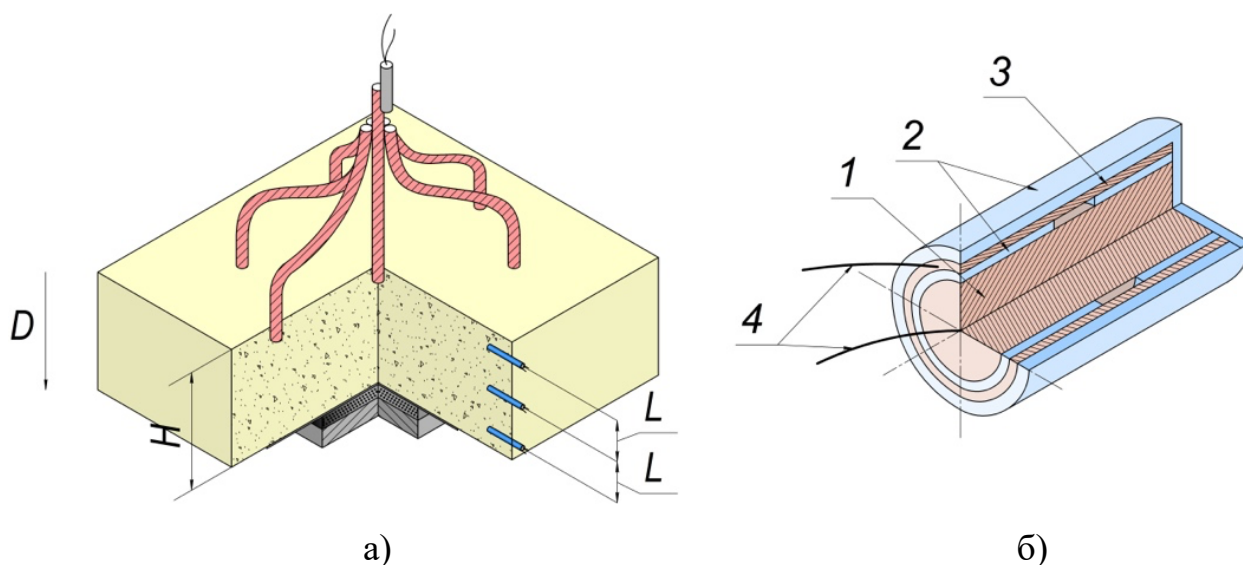


Рисунок 2.3. Схема определения скорости детонации электроконтактным методом (а) и схема электроконтактного датчика:

1 – медный стержень; 2 – изоляция; 3 – медная фольга; 4 – провода

В короб с ВВ высотой H , вставлялись электроконтактные датчики, на точно измеренном расстоянии друг от друга L . Электроконтактные датчики, представляли собой центральный медный стержень с припаянным проводом, частично изолированный, который, обматывался медной фольгой с проводом, с условием наличия зазора и изолировался снаружи. Датчики подключаются ко входам блока формирования прямоугольных импульсов (БФПИ). При подходе фронта детонационной волны к первому датчику продукты детонации способствуют замыканию контактов и передачи импульса на вход БФПИ, в результате чего последний генерирует «стартовый» импульсный сигнал прямоугольной формы, сигнал которого фиксируется на осциллографе в режиме измерения периода следования импульсов.

При срабатывании второго датчика передний фронт сгенерированного импульса останавливает ее, тем самым фиксируется промежуток времени t между импульсами. Зная это время t и исходное (базовое) расстояние между датчиками L , несложно определить среднее значение скорости детонации D на этой базе L .

2.4 Методики исследования структуры материалов

Для изучения структуры полученных материалов и сплавов из порошковых смесей применяли металлографические методы исследования, позволяющие установить влияние качественных и количественных характеристик микроструктуры, на водород-аккумулирующие свойства.

Образцы для металлографических исследований подготавливались путем шлифования и полирования в следующей последовательности:

- 1) Обработка на абразивной бумаге различной зернистости;
- 2) Обработка на алмазных пастах различной зернистости в течении 2...5 минут;
- 3) Полировка на алмазной суспензии с мелкой зернистостью на полировочном сукне в течении 5...10 минут.

Подготовка образцов происходила на полуавтоматическом шлифовально-полировальном станке TegraPol-11.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) — это универсальный метод визуализации, позволяющий получать изображения поверхностей материалов. СЭМ сегодня является одним из наиболее часто используемых инструментов в исследованиях материалов благодаря сочетанию высокого увеличения, большой глубины фокусировки, более высокого разрешения и простоты наблюдения за образцами.

Исследования микроструктуры производили на электронном микроскопе FEI Versa 3D DualBeam, с помощью которого также изучали химический состав отдельных структурных компонентов и распределение химических элементов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Количественный анализ фазовых составляющих, производился в программном обеспечении с открытым программным кодом ImageJ, путем выделения цветности фаз, на снимках полученных на электронном микроскопе.

Дифракция рентгеновских лучей (РФА) является одним из наиболее важных неразрушающих инструментов для анализа кристаллических материалов, начиная

от тонких пленок и жидкостей и заканчивая порошками и кристаллами. РФА - незаменимый метод определения характеристик материалов. Рентгенография является мощным инструментом в изучении кристалличности и атомной структуры материалов и является неотъемлемой частью комплексного исследования характеристик гидридообразующих материалов на основе титана.

При рентгенографии кристаллические твердые тела подвергаются воздействию коллимированного рентгеновского луча, который заставляет плоские атомы кристалла, служащие дифракционными решетками, преломлять рентгеновские лучи под разными углами. Каждый набор кристаллических плоскостей с расстоянием между плоскостями может вызывать дифракцию только под одним углом. Угол дифракции определяется по закону Брэгга ($n\lambda = 2d\sin\theta$), где интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения измеряются и сопоставляются с соответствующими углами Брэгга (2θ) для получения дифрактограммы.

Для проведения рентгеноструктурного фазового анализа использовали дифрактометр Bruker D8 Advance. Рентгенографический дифракционный анализ включает качественный и количественный фазовый анализ, прецизионное определение параметров решетки, расчет субструктуры - областей когерентного рассеяния и среднеквадратичных остаточных микродеформаций, а также определение вероятности образования дефектов упаковки в кристаллической решетке исследуемых образцов. При проведении рентгеноструктурного анализа металлгидридные сплавы на основе Ti помещали в держатель для образцов и выравнивали поверхность, чтобы обеспечить максимальное воздействие рентгеновских лучей.

Механические свойства полученных материалов определяли путем измерения твердости по Виккерсу.

2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термогравиметрический анализ полученных материалов, проводили на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Нагрев до 1100 °С, со скоростью 10 °С/мин и последующее охлаждение до комнатной температуры проводились в печи с родиевым нагревательным элементом в атмосфере синтетического воздуха со скоростью 10 °С/мин. Управление процессом нагрева, выполнение измерений и обработка полученных данных осуществлялись с использованием программы Proteus® software.

Суть метода ДСК заключается в процессе создания в рабочем пространстве калориметра однородного температурного поля и измерении тепловых потоков, направленных к образцу и эталону. Различие теплоемкости исследуемого образца и эталона, приводит к изменению тепловых потоков, фиксируемых сенсором, и отображается на кривой ДСК в виде кривых и используется для последующих расчетов.

2.6 Оценка водородной емкости материалов

Растворимость водорода в полученных материалах определяли электрохимическим методом [139]. Гидрирование проводили при атмосферном давлении и температуре 20°С на потенциостате Р-20Х8 (Electrochemical Instruments, Россия) в трехэлектродной ячейке с 9М или 6М водным раствором КОН в качестве электролита, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ - противозлектродом и Hg/HgO - электродом сравнения (рис. 2.4).

Напряжения заряда и разряда представляли собой разность потенциалов между электродом сравнения и отрицательным электродом. Для изучения характеристик материалов применялись методы:

- 1) Циклической вольтамперометрии, заключающейся в активации образца путем изменения напряжения по времени;

- 2) Потенциометрированием. Заряд и разряд материала при напряжениях, выбираемых по циклическим вольтамперограммам и литературным данным;
- 3) Гальваностатически. Заряд разряд при определенной плотности тока (mA/g).

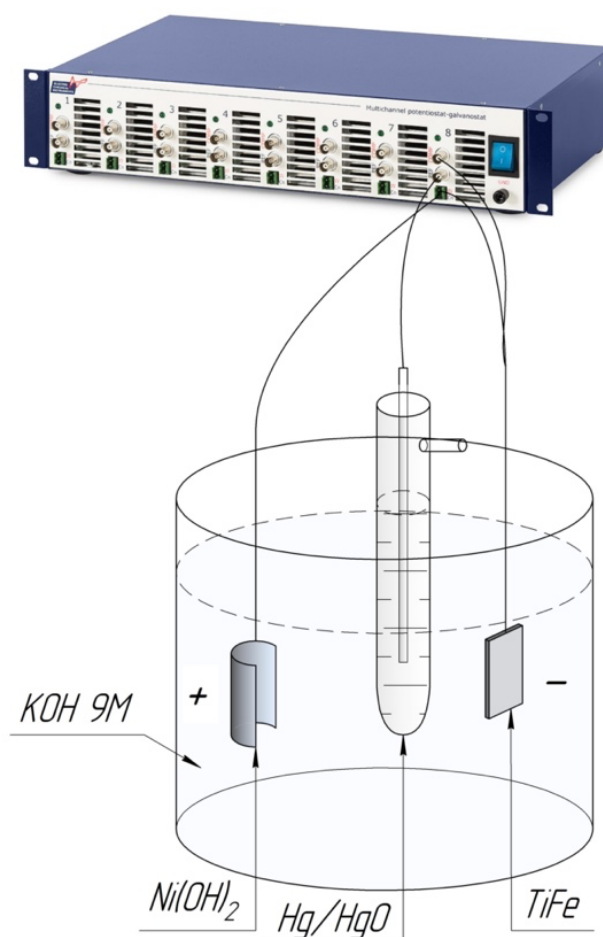


Рисунок 2.4. Схема установки для исследований электрохимических свойств сплавов на основе ИМС

Потенциометрирование проводилось на монолитных образцах. Потенциал насыщения для каждого из образцов поддерживался постоянным и выбирался максимально возможным по абсолютной величине (от -1,25 В до -1,15 В) в пределах ограничений, связанных с экспериментально определенным в ходе предварительного снятия циклических вольтамперограмм началом выделения на электроде газообразного водорода. Длительность испытания составляла 100 минут.

Полученные хроноамперометрические данные пересчитывались в количество поглощенного водорода по обычной методике [141] с отнесением результата к площади поверхности насыщения:

$$H_s = \frac{1}{S} \frac{Q}{F} M_H \quad (2.5)$$

где H_s – поглощение водорода поверхностью образца, г/см²; S – площадь образца, погруженная в раствор, см²; Q – перенесенное количество электричества, Кл; $F = 96\,485$ Кл/моль – постоянная Фарадея; $M_H = 1,008$ г/моль – атомная масса водорода.

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:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \\ -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \beta [C_m - C(0, \tau)] \\ \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=S} = 0 \\ C(x, 0) = 0 \end{array} \right. \quad (2.6)$$

где $C = C(x, \tau)$ – содержание водорода на расстоянии x от поверхности образца в момент времени τ от начала насыщения, кг/м³; C_m – насыщающий потенциал среды, равный содержанию диффундирующего элемента в материале при бесконечной длительности насыщения и соответствующий его равновесной концентрации (емкости материала), кг/м³; D – эффективное значение коэффициента диффузии, м²/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).

Для оценки обратимости процесса гидрирования использовали отношение обратимой водородной емкости к емкости первичного гидрирования $\frac{H_{rev}}{H}$, 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.

Для проверки эксплуатационных свойств был изготовлен прототип Ni-MH аккумулятора. Материалы, измельченные в ручной ступке из Al_2O_3 и просеянные для разделения фракций на ситах: <40 мкм, 40-100мкм, >100 мкм, размещались вместо рабочего материала отрицательного элемента на токосъемнике в аккумуляторной Ni-MH батарее коммерческого производителя с сохранением остальных элементов его конструкции.

Проверка рабочих характеристик происходила путем заряда и разряда при постоянных плотностях тока -25 и +10 мА/г соответственно, со снятием кривых потенциала. Ограничение разрядного потенциала устанавливалось равным общепринятому значению -0,6 В. Плотность тока умножалась на время разряда с получением емкости аккумулятора в мАч/г.

Выводы

1. В соответствии с поставленной целью и задачами исследования рассмотрены химический состав и дисперсность порошковых материалов, использованных для изготовления сплавов на основе ИМС, описаны свойства применяемых взрывчатых веществ и монолитных материалов.

2. Выбрана схема нагружения порошков взрывом, проанализированы экспериментальная методика измерения скорости детонации взрывчатых веществ и расчетная методика определения максимального давления сжатия порошкового материала и температуры его разогрева, позволяющие оценить параметры ударных волн в порошке и проанализировать условия, в которых протекает деформация и межфазное взаимодействие компонентов порошковой смеси в процессе взрывного прессования.

3. Учитывая особенности предложенного материала и его метода получения, выбраны методики исследования, включающие в себя методы оптической, растровой и просвечивающей микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, позволяющие изучать особенности его микроструктуры и фазового состава.

4. Предложена методика определения водородсорбционных свойств интерметаллических соединений системы Ti-Fe при гидрировании электрохимическим методом – предельного насыщения материала водородом, кинетика процесса образования гидридов, коэффициента диффузии водорода.

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ВОДОРОДНАЯ ЕМКОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Fe

Результаты многочисленных исследований были сосредоточены на технологии получения сплавов для исключения процесса термической активации и/или улучшения свойств начального поглощения водорода в сплавах для хранения водорода на основе TiFe. Одним из подходов, описанных подробно в п.1.3.3., является получение материалов с повышенным содержанием титана, улучшающих водородаккумулирующие свойства, за счет образования сопутствующих фаз.

Процесс формирования сплавов из смесей порошков железа с титаном для получения многофазных материалов изучен недостаточно. В связи с этим на основании рассмотренных в главе 2 методик были проведены исследования, которые позволили определить связь между параметрами взрывного прессования, термической обработки и фазовым составом, выявить оптимальные значения физических параметров сжатия, реализуемых при взрывном нагружении необходимые для получения требуемого фазового состава, влияние фазового состава на водородсорбционные свойства материалов и оптимальный состав сплавов для максимального обратимого хранения водорода.

3.1 Требования к оптимальному фазовому составу материалов

При получении водородсорбционных материалов системы Ti-Fe с замещением компонентов легированием их фазовый состав, как правило, оказывается отличным от TiFe: появляются такие фазовые составляющие, как β -Ti (часто называемый ВСС фазой или Ti₄Fe) и метастабильная фаза Ti₂Fe, которые действуют как своего рода «ворота» для водорода в фазу TiFe и снижают ее чувствительность к воздуху [53-55].

Кроме устранения необходимости активации в ряде работ [38,39,8-10] отмечается увеличение водородной емкости полученных материалов при

первичном гидрировании (табл. 3.1), что свидетельствует о поглощении водорода не только основной фазой материала TiFe, но и вторичными - β -Ti и Ti₂Fe.

Аналогично установлено, что водородсорбционные свойства нелегированных сплавов Ti и Fe очень чувствительны к стехиометрии исходного сплава, т.е. к атомному соотношению Ti/Fe. Снижение этого коэффициента ниже единицы приводит к резкому снижению как максимальной, так и обратимой водородной емкости [143]. По мере увеличения Ti/Fe выше единицы максимальная емкость водорода увеличивается с 1,86 масс.% для TiFe до 1,9–2,0 масс.% для Ti_{1,2}Fe_{0,8}. При этом также фиксируется изменение фазового состава с появлением как β -Ti, так и метастабильной фазы Ti₂Fe, что также указывает на поглощение водорода β -титаном и интерметаллидом Ti₂Fe, которое, как следует из положительного эффекта изменения общего фазового состава, является даже более высоким, чем у основного интерметаллида TiFe.

Для количественной оценки влияния содержания фаз в составе рассматриваемых материалов на растворимость в них водорода из большого числа представленных в литературе результатов исследований была сделана выборка, в которую были включены материалы с фазовым составом, обеспечивающим решение проблемы активации, и имелись данные о емкости первичного гидрирования и обратимой водородной емкости материалов. Положенные в основу анализа данные приведены в табл. 3.1.

Анализ приведенных в таблице данных показал, что водородную емкость материалов при первичном гидрировании действительно существенно растет с увеличением содержания вторичных фаз Ti₂Fe и β -Ti (рис. 3.1). Данный прирост однозначно указывает на образование гидридов вторичных фаз и их высокую водородную емкость.

Таблица 3.1

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

Состав	Способ получения	Наличие фаз	Водородная емкость при первичном гидрировании	Обратимая водородная емкость	Ссыл ка
Ti _{1,2} Fe _{0,8}	Дуговая плавка Гомогенизационный отжиг 1473 К –10 ч	TiFe (80 мас.%) Ti ₂ Fe (4 мас.%) Ti ₄ Fe (оцк) (16 мас.%)	2 мас.% Н 20 ч 20 бар при 25 °С	1,49 мас.% Н	[39]
TiFe+2 мас.%Mn +4 мас.%Zr	Индукционная плавка Без термической обработки	TiFe (70 мас. %) Ti ₂ Fe (28 мас. %) Ti (2 мас. %)	2 мас.% Н ~10 ч 2 МПа при 25 °С	Нет данных	[38]
TiFe _{0,9}	Индукционная плавка Отжиг 1273 К –168 ч Закалка в воде	TiFe (91 мас.%) β-Ti (5 мас.%) Ti ₄ Fe ₂ O (4 мас.%)	1,66 мас.% Н ~10 ч 2,5 МПа при 25 °С	1,54 мас.% Н 5-ти кратное циклирование	[56]
TiFe _{0,85} Mn _{0,05}		TiFe (94,8 мас.%) β-Ti (2,8 мас.%) Ti ₄ Fe ₂ O (2,4 мас.%)	1,73 мас.% Н ~ 7 ч 2,5 МПа при 25 °С	1,63 мас.% Н 5-ти кратное циклирование	
TiFe _{0,80} Mn _{0,05}		TiFe (93,1 мас.%) β-Ti (5,8 мас.%) Ti ₄ Fe ₂ O (1,1 мас.%)	1,55 мас.% Н ~6 ч 2,5 МПа при 25 °С	1,45 мас.% Н 5-ти кратное циклирование	
TiFe _{0,80} Mn _{0,10}		TiFe (97 мас.%) β-Ti (1,7 мас.%) Ti ₂ Fe (1,3 мас.%)	1,68 мас.% Н 2,5 МПа при 25 °С	1,6 мас.% Н	[52]
Ti _{1,1} Fe _{0,9} + 4 мас.% Zr	Дуговая плавка Без термической обработки	TiFe (68 мас.%) Ti ₂ Fe (28 мас.%) BCC (4 мас.%)	2,1 мас.% Н 2 ч 2 МПа при 25 °С	1,21 мас.% Н 10-ти кратное циклирование	[26]
Ti _{1,15} Fe _{0,85} + 4 мас.% Zr		TiFe (65 мас.%) Ti ₂ Fe (25 мас.%) BCC (10 мас.%)	2,25 мас.% Н 2 ч 2 МПа при 25 °С	1,2 мас.% Н 10-ти кратное циклирование	
Ti _{1,2} Fe _{0,8} + 4 мас.% Zr		TiFe (57 мас.%) Ti ₂ Fe (19 мас.%) BCC (24 мас.%)	2,4 мас.% Н 2 ч 2 МПа при 25 °С	1,1 мас.% Н 10-ти кратное циклирование	

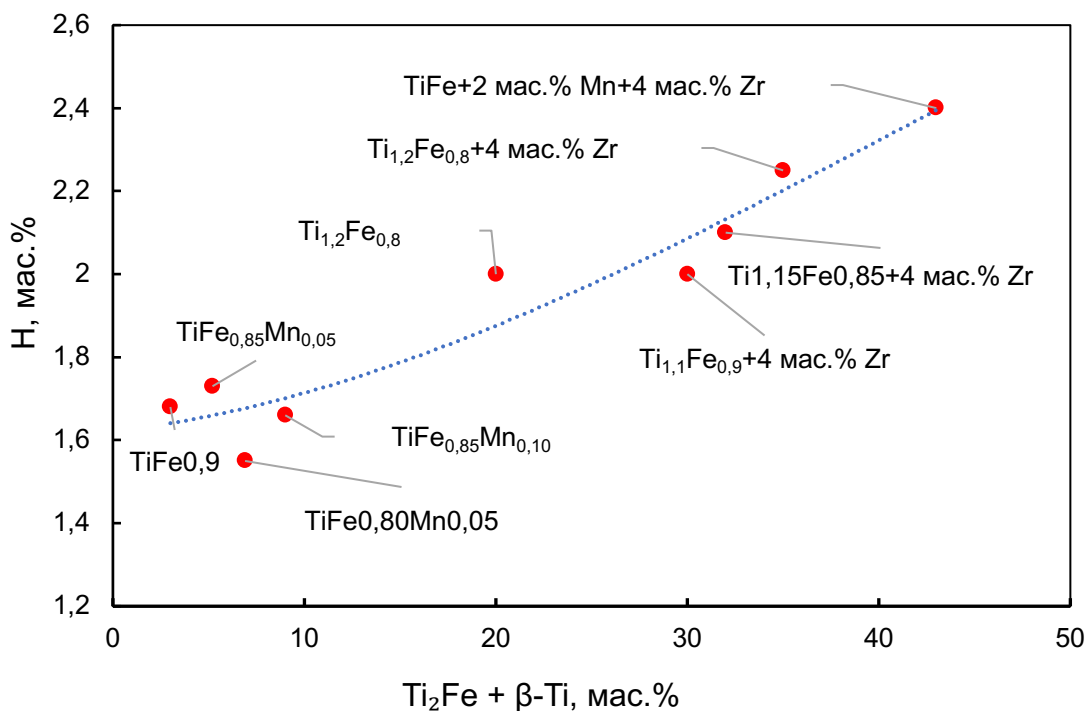


Рисунок 3.1. Зависимость водородной емкости от наличия вторичных фаз в составе материала

Основываясь на аддитивности общего содержания водорода в материале после первичного гидрирования, по приведенным в табл. 3.1 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. Принятое значение доверительной вероятности составляло 0,95.

В результате расчетов было получено уравнение регрессии, включающее в себя все три рассматриваемые переменные и объясняющее 99,8685% изменчивости приведенных в табл. 3.1 данных:

$$H = 1,53699 * \frac{[TiFe]_m}{100} + 3,21251 * \frac{[Ti_2Fe]_m}{100} + 3,84707 * \frac{[Ti_4Fe]_m}{100} \quad (3.1)$$

где: H – водородная емкость материала, мас.%, [TiFe]_m, [Ti₂Fe]_m и [Ti₄Fe]_m – содержание в его составе фаз TiFe, Ti₂Fe и β-Ti соответственно, мас.%,

Сопоставление результатов расчета по уравнению (3.1) с экспериментальными данными (рис 3.2) демонстрируют достаточно хорошие его аппроксимирующие свойства и подтверждает возможность его использования для прогноза значений водородной емкости при первичном гидрировании материалов системы Ti-Fe с различным фазовым составом.

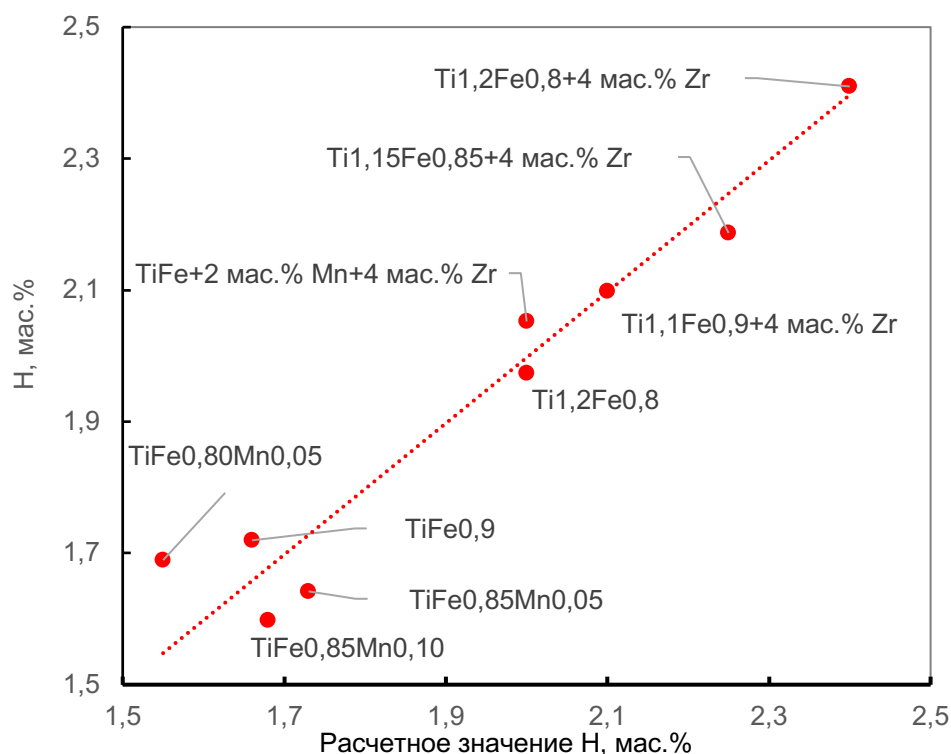


Рисунок 3.2. Сопоставление экспериментальных значений поглощения водорода при первичном гидрировании (H) с их расчетными значениями

Из уравнения 3.1 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.% [38]), емкость β -Ti равна 3,85 мас.% (что соответствует емкости гидрида Ti₄FeH₈ 3,7 мас.% [39]), а емкость Ti₂Fe достигает 3,21 мас.% (что несколько превышает теоретические оценки – образование гидрида Ti₂FeH_{4,75} с 3,09 мас.% H [39]). Интересно отметить, что в присутствии вторичных фаз - β -Ti и Ti₂Fe основная фаза TiFe гидрида TiFeH₂ с максимальной водородной емкостью 1,8-1,98 мас.% [28], по-видимому, не образует.

Используя сведения о плотности каждой из фаз в структуре приведенных в табл.3.1 материалов ($\rho_{TiFe}=6,6$ г/см³, $\rho_{Ti_2Fe}=5,7$ г/см³ и $\rho_{Ti_4Fe}=5,2$ г/см³ [39]), можно вычислить их объемное содержание и построить уравнение регрессии, позволяющее оценить объемную водородную емкость фазовых составляющих:

$$H' = 101,597 * \frac{[TiFe]_v}{100} + 182,958 * \frac{[Ti_2Fe]_v}{100} + 199,51 * \frac{[Ti_4Fe]_v}{100} \quad (3.2)$$

где H' – водородная емкость материала, кг/м³, $[TiFe]_v$, $[Ti_2Fe]_v$ и $[Ti_4Fe]_v$ – содержание в его составе фаз TiFe, Ti₂Fe и β-Ti соответственно, об. %.

Уравнение 3.2 имеет такие же аппроксимирующие свойства, как и уравнение 3.1 (охватывает 99,8609% изменчивости приведенных в табл. 3.2 данных), но более удобно для практического использования, так как для определения содержания каждой из фаз не требует достаточно сложного и зачастую неоднозначного кристаллографического анализа рентгеновских дифрактограмм исследуемых материалов, а позволяет ограничиться простыми методами количественной металлографии [77].

Для оценки характеристик интерметаллических сплавов, важным показателем является не только первичное гидрирование, которое зачастую имеет максимальные значения, а также и вторичное (проявляющееся в последующих циклах заряда/разряда).

Анализ данных табл. 3.1 показывает, что увеличение водородной емкости при первичном гидрировании не всегда ведет к увеличению обратимой водородной емкости (рис. 3.3). Это свидетельствует, что не все фазы материалов системы Ti-Fe способны отдавать водород, накопленный при первичном гидрировании.

Если рассмотреть зависимость отношения обратимой водородной емкости приведенных в табл. 3.1 материалов к их водородной емкости при первичном гидрировании (H_{rev} / H) от содержания β-Ti (рис. 3.3), то можно обнаружить, что они образуют две группы.

В первую группу входят нелегированные материалы, содержащие избыточное (по сравнению со стехиометрическим) содержание Ti и материалы, легированные Mn (рис. 3.3). Для них отношение (H_{rev} / H) близко к 1,0 и несколько уменьшается с увеличением содержания β -Ti. Можно предположить, что Ti_2Fe в них насыщается водородом обратимо, а β -Ti – нет (рис. 3.4).

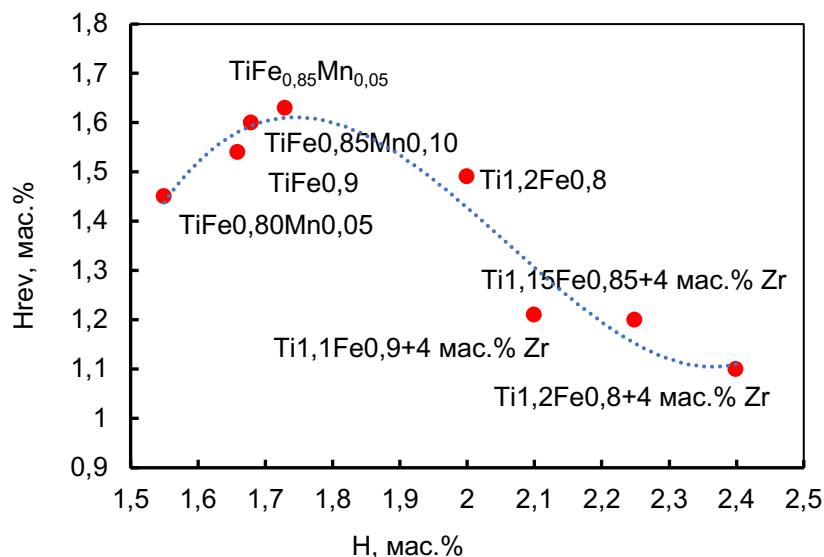


Рисунок 3.3. Поглощение водорода при первичном гидрировании (H) и обратимая водородная емкость (H_{rev}) материалов на основе TiFe, не требующих активации

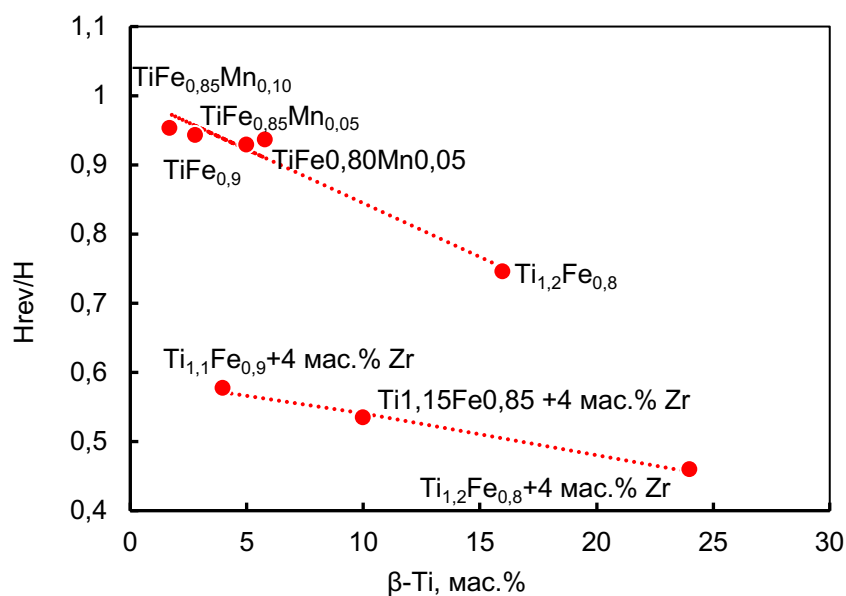


Рисунок 3.4. Способность к обратимому поглощению водорода (H_{rev} / H) материалов на основе TiFe, не требующих активации

Это предположение подтверждается результатами регрессионного анализа: уравнение регрессии, описывающее 98,276% изменчивости данных в этой группе материалов, имеет вид:

$$\frac{H_{rev}}{H} = 1 - 1,55467 * \frac{[Ti_4Fe]_m}{100} \quad (3.3)$$

или

$$\frac{H_{rev}}{H} = 1 - 1,27 \frac{[Ti_4Fe]_v}{100} \quad (3.4)$$

Во вторую группу входят материалы, легированные Zr. Для этих материалов увеличение содержания β -Ti также приводит к снижению отношения (H_{rev} / H), но его значение оказывается почти в два раза меньшим, чем для материалов первой группы (рис. 3.4). Поскольку отличительной особенностью второй группы материалов является повышенное содержание фазы Ti_2Fe , легированной Zr [4], то логично предположить, что эта фаза гидрируется необратимо.

Вид уравнения регрессии, построенного по описанной выше методике и отражающего 99,9877% изменчивости данных в группе, подтверждает это предположение:

$$\frac{H_{rev}}{H} = 1 - 1,362 * \frac{[Ti_2Fe]_m}{100} - 1,18797 * \frac{[Ti_4Fe]_m}{100} \quad (3.5)$$

или

$$\frac{H_{rev}}{H} = 1 - 1,23 \frac{[Ti_2Fe]_v}{100} - 1,07 \frac{[Ti_4Fe]_v}{100} \quad (3.6)$$

Анализ полученных уравнений позволяет сделать однозначное заключение, что 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 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.

При этом для увеличения обратимой водородной емкости материалов, определяющей возможность их использования в качестве аккумуляторов водорода, требуется поиск технологических приемов увеличения в их структуре содержания Ti_2Fe при одновременном уменьшении содержания $\beta-Ti$ без дополнительного легирования.

3.2 Структура материалов после взрывного прессования

Поскольку 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, а известные попытки решить эту проблему, путем сплавления компонентов с последующим отжигом [16; 26; 27], закончились неудачей [147], нами была изучена возможность получения метастабильной фазы Ti_2Fe при взрывном прессовании смесей порошков титана и железа.

Взрывное прессование позволяет воспроизвести на поверхности контакта $Ti-Fe$ условия, сходные со сваркой взрывом, и одновременно многократно увеличить в объеме материала площадь этой поверхности и уменьшить пути диффузии элементов при межфазном взаимодействии, что дает возможность надеяться на достаточно интенсивное протекание межфазного взаимодействия. Чрезвычайно малое время высоко интенсивного температурно-силового воздействия делает вероятность образования метастабильной фазы Ti_2Fe более высокой, чем вероятность образования стабильной фазы $TiFe$, а быстрое охлаждение после взрывного нагружения должно способствовать сохранению метастабильного фазового состава после прессования.

В качестве объекта исследования были использованы порошковые смеси титана и железа. Частицы порошка Ti имели губчатую форму, а Fe – округлую с ярко выраженным поликристаллическим строением (рис. 3.5) При этом дисперсность железа соответствовала величине порядка 180 мкм, а титана - 100 мкм.

Содержание компонентов в порошковой смеси составляло 36 мас.% Fe и 64 мас.% Ti, что практически совпадает со стехиометрическим составом Ti_2Fe и обеспечивает одинаковое объемное содержание Fe и Ti в смеси и, соответственно, максимальную площадь межфазной поверхности Ti/Fe. Используемый состав существенно отличается от традиционно, ориентированного на получение ИМС TiFe, имеющего узкий диапазон гомогенности, с наибольшей областью от 49,7 до 52,5 ат.% Ti на уровне эвтектики [30,31].

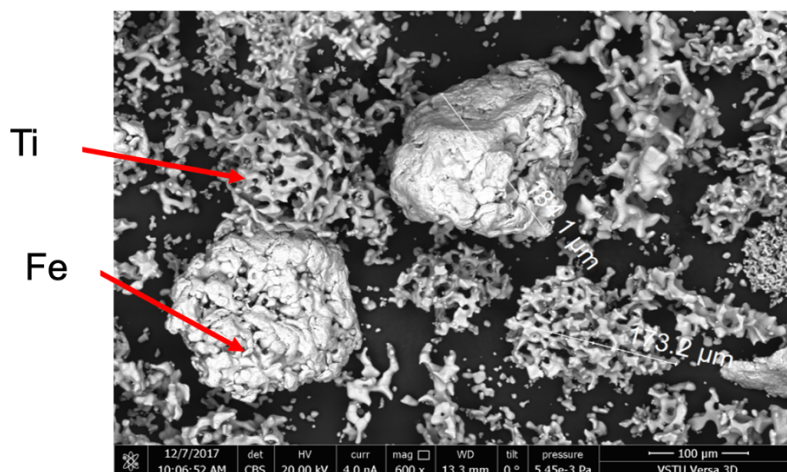


Рисунок 3.5. Вид частиц Fe и Ti в исходной порошковой смеси

Прессование смеси порошков проводилось по схеме с нормально падающей детонационной волной, описанной в п.п. 2.2 (рис. 2.2.).

Рассматривался диапазон технологических параметров нагружения: высота заряда ВВ от 70 до 100 мм, скорость детонации – от 2500 до 4200 км/с. По результатам расчетов, выполненных по методу (Р, u) – диаграмм [91], были отобраны параметры проведения экспериментов, которые представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Технологические параметры взрывного нагружения и расчетные значения условий ударно-волнового сжатия порошковой смеси

H, мм	h, мм	δ, мм	ВВ 100%	D, км/с	T, °C	P, ГПа
70	7,0	1,5	6ЖВ	4,2	777	11,5
85					831	12,5

Металлографические исследования полученных образцов, выполненные при помощи электронного микроскопа FEI Versa 3D DualBeam, показали, что выбранные режимы взрывного прессования порошковых смеси титана с железом обеспечивают уплотнение исходной порошковой смеси до практически беспористого состояния.. (рис. 3.6 а. и рис. 3.7 а). Остаточная пористость не превышала 2%.

При использовании режима нагружения, обеспечивающего давление сжатия $P = 11,5$ ГПа, течение материала частиц при уплотнении порошка, по-видимому, носило ламинарный характер и энергетического воздействия на границе фаз оказалось недостаточно для химического взаимодействия.

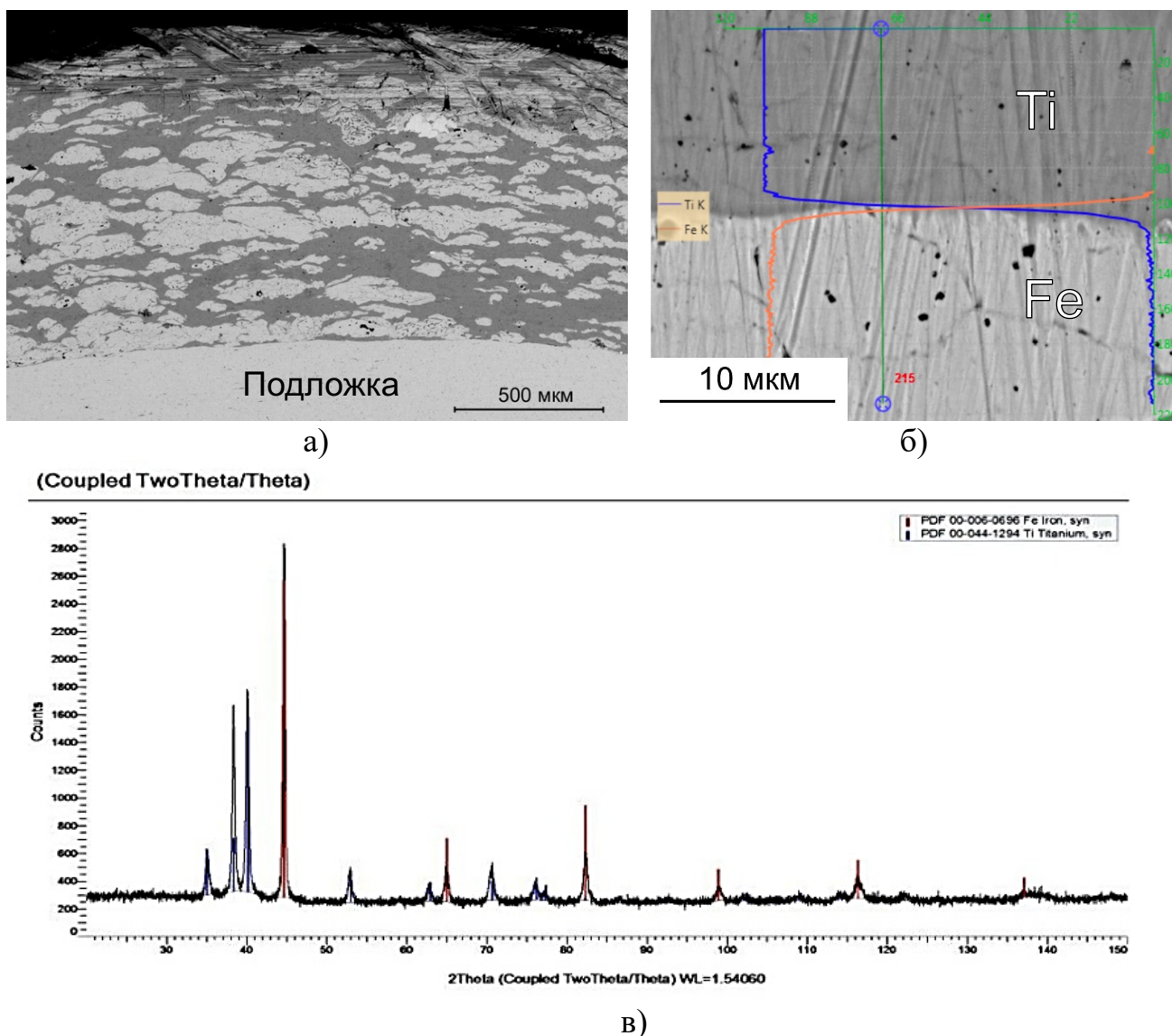
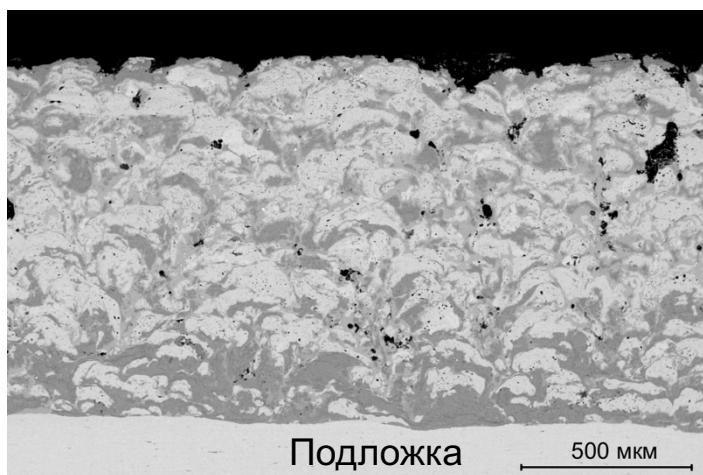
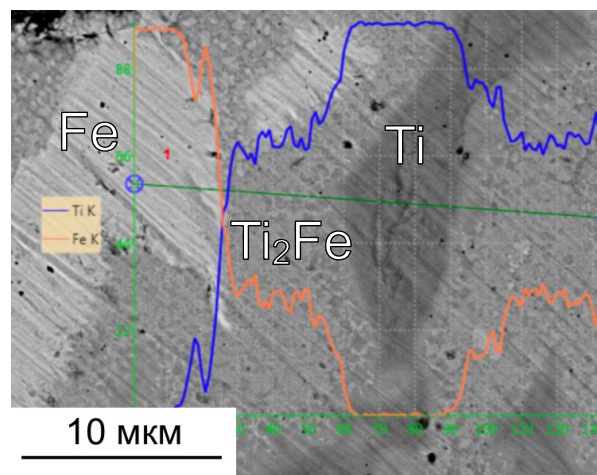


Рисунок 3.6. Структура (а), химический (б) и фазовый состав (в) прессовок, полученных на режиме нагружения: $t = 777$ °C, $P = 11,5$ ГПа

Рентгеноструктурный фазовый анализ, проведённый на дифрактометре Bruker D8 Advance, полученного спрессованного материала показал, что фазовый состав после взрывного нагружения соответствует первоначальному составу используемой порошковой смеси (рис 3.6, в). Даже в непосредственной близости от межфазных границ химический состав фаз практически не изменяется (рис 3.6, б).

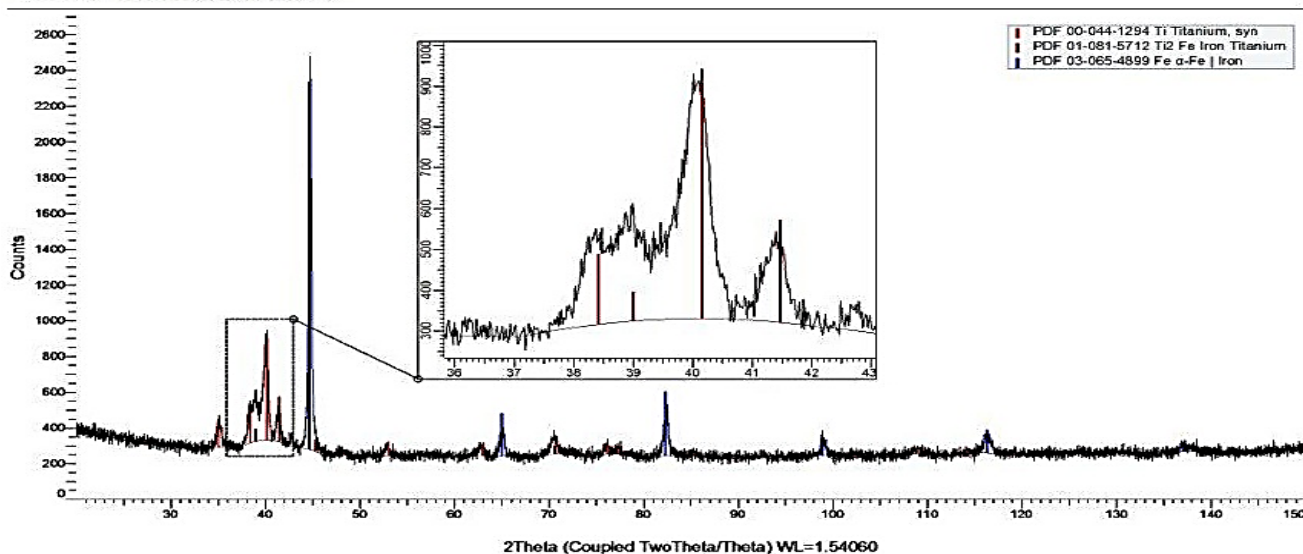


а)



б)

(Coupled TwoTheta/Theta)



в)

Рисунок 3.7. Структура (а), химический (б) и фазовый состав (в) прессовок, полученных на режиме нагружения: $t = 830\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 12,5\text{ ГПа}$

При более жестком режиме нагружения ($P = 12,5\text{ ГПа}$), была обеспечена локализация пластической деформации частиц в их поверхностных слоях, приведшая к ярко выраженному струйному (турбулентному) характеру течения

частиц с образованием специфических «завихрений» и, как следствие, интенсивному трению по их поверхностям. В результате, на границах образовались слои интерметаллического соединения толщиной до 20 мкм (рисунок 3.7, а, б), которое по химическому составу (рис. 3.7, б) и кристаллическому строению (рис. 3.7, в) может быть идентифицировано как метастабильная фаза Ti_2Fe .

Детальное исследование микроструктуры зоны взаимодействия показало ее неоднородность с равномерными периодическими колебаниями состава (рис. 3.8). При этом отклонения составили до 7 %.

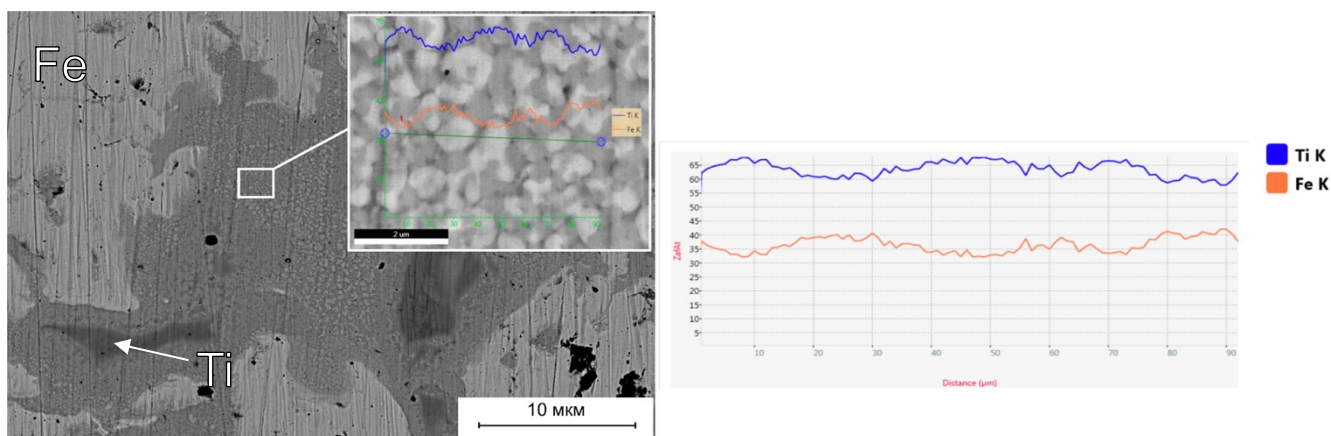


Рисунок 3.8. Микроструктура и химический состав зоны взаимодействия Ti и Fe

Полученные в результате проведенных исследований данные указывают, что механизм пластического деформирования частиц титана и железа при взрывном прессовании существенно влияет на процесс образования метастабильной фазы Ti_2Fe . Можно высказать несколько предположений о природе этого влияния. Наиболее правдоподобной выглядит гипотеза о том, что интерметаллид образуется в том случае, когда при ударно-волновой обработке в материале образуется жидкая фаза. Данное суждение, прежде всего, не противоречит опыту сварки взрывом титановых сплавов и сталей.

Поскольку температура контактного плавления в системе Ti–Fe невысока и составляет в соответствии с диаграммой состояния системы 1085 °С, то ее достижение на границах частиц в случае взрывного прессования в режимах, обеспечивающих среднюю расчетную температуру разогрева 831 °С, при наличии струйных течений металла и крайней неоднородности температурного поля,

является вполне вероятным. Неоднородность слоя образовавшегося интерметаллида в этом случае может быть результатом одновременного роста его зерен из достаточно большого числа центров кристаллизации в объеме жидкой фазы в условиях быстрого охлаждения за счет теплоотвода в «холодные» участки структуры и металлическую подложку.

Следует констатировать также тот факт, что даже в случае образования термодинамически неравновесного интерметаллида Ti_2Fe , его содержание в структуре явно недостаточно для обеспечения возможности использования спрессованного материала в качестве аккумулятора водорода, тем более что в структуре остается достаточно большое количество непрореагировавших фаз – титана и железа.

Использование последующей термической обработки прессовок с практически нулевой пористостью, развитой сеткой межфазных поверхностей и прочной связью между зернами структурных компонентов, создающих благоприятные условия для развития диффузионных процессов, выглядит весьма перспективным путем решения этой проблемы.

3.3 Влияние нагрева на структуру материалов

Термическая обработка образцов с 36 мас.% Fe и 64 мас.% Ti, полученных взрывным прессованием на режимах, приведенных в табл. 3.2, проводилось в заваренной стальной ампуле с засыпкой порошка титана с целью минимизации химического взаимодействия образцов с атмосферой внутри ампулы за счет использования более высокой активности и развитой поверхности порошкового титана (рис 3.9). Нагрев до температур 500, 700 и 900 °C осуществлялся в течении двух часов и сопровождался выдержкой при данной температуре в течение 1 часа и последующим охлаждением ампулы на воздухе.

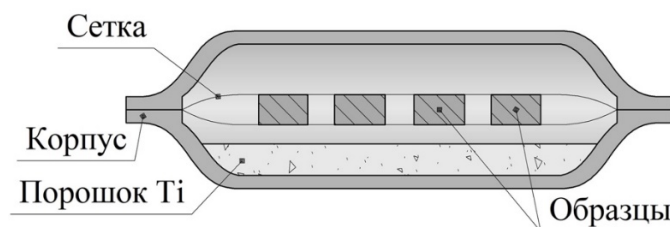


Рисунок 3.9. Схема ампулы для термической обработки материалов

В соответствии с фазовой диаграммой системы Ti – Fe (рис. 3.10) выбранные температуры нагрева для материала с 36 мас.% Fe и 64 мас.% Ti соответствуют термодинамическому равновесию интерметаллидов TiFe и/или Ti_2Fe с α -Ti (500°C) или β -Ti (700°C и 900°C). При этом появление жидкой фазы теоретически не возможно.

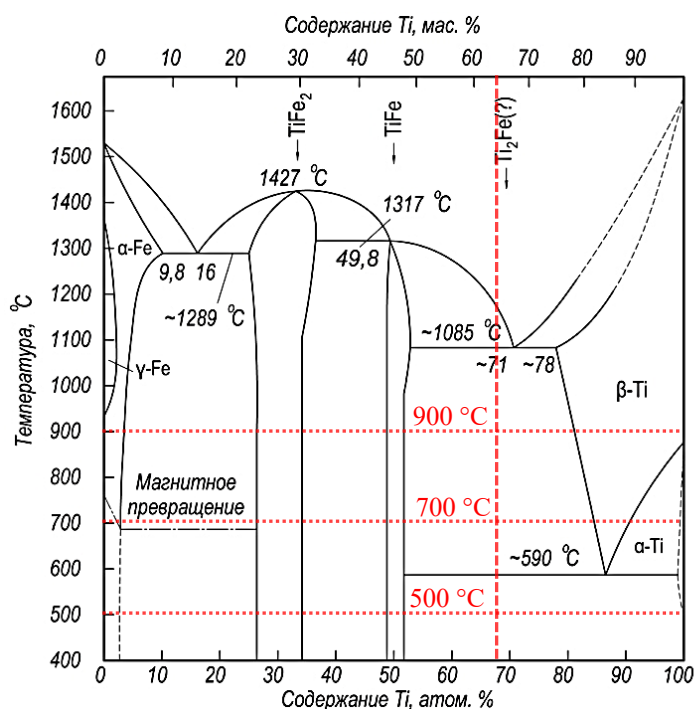


Рисунок 3.10. Диаграмма состояния железо-титан [142]

Исследования структуры образцов показало, что нагрев до 500 °C не приводит к изменению структуры и химического состава фаз, полученных взрывным нагружением. (рис. 3.11) как для случая использования режима нагружения, обеспечивающего $t = 777$ °C и $P = 11,5$ ГПа (рис. 3.11, а), так и для более жесткого режима с $t = 830$ °C и $P = 12,5$ ГПа. В последнем случае роста или уменьшения прослойки Ti_2Fe (рис. 3.11, б) не наблюдается.

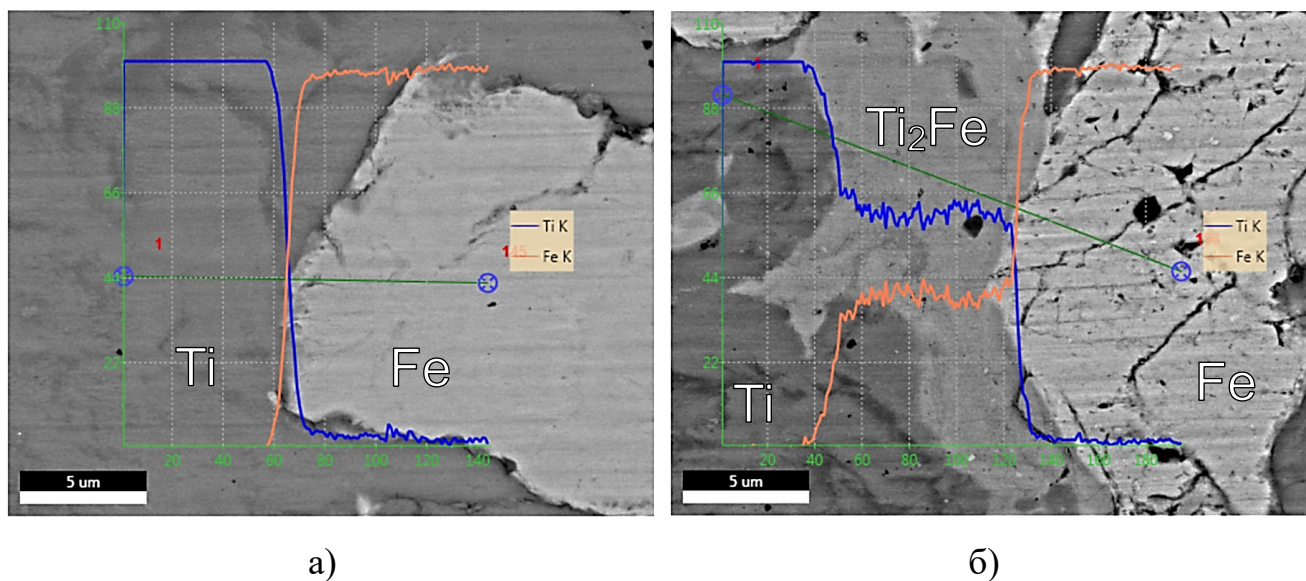


Рисунок 3.11. Структура и химический состав фаз после отжига 500 °С, материала прессовок, получены на различных режимах нагружения
а - $t = 777$ °С, $P = 11,5$ ГПа; б - $t = 830$ °С, $P = 12,5$ ГПа

Повышение температуры термической обработки спрессованного материала до 700 °С приводит к изменениям его фазового состава. Для прессовки, полученной на режиме с давлением прессования 11,5 ГПа начинается процесс диффузии – вокруг зерен железа за счет его растворения в титане образуется слой β -твердого раствора (ИМС Ti_4Fe) толщиной до 10 мкм (рис.3.12, а). Интересно отметить, что при охлаждении на воздухе образовавшийся β -Ti не испытывает предсказываемого диаграммой состояния (рис. 3.10) эвтектоидного распада на $TiFe$ и α -Ti и, следовательно, при комнатной температуре является термодинамически нестабильной фазой.

В случае термической обработки при температуре 700 °С в структуре прессовки, полученной на давлениях прессования в 12,5 ГПа, кроме образования β -Ti наблюдается частичное растворение сформировавшейся в процессе взрывного прессования интерметаллидной фазы Ti_2Fe . При этом внутри нее возможно образование незначительного количества участков $TiFe_2$ (рис.3.12, б). Однако, большая часть материала, подвергнутого термической обработке, представляет собой остатки непрореагировавшего титана и железа.

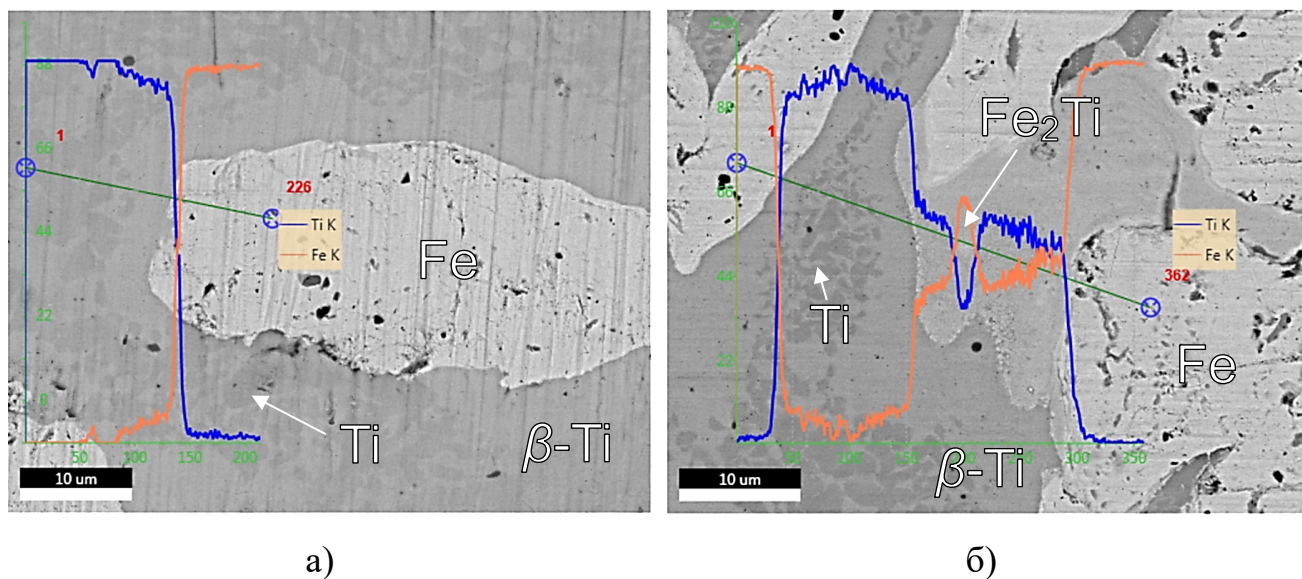


Рисунок 3.12. Структура и химический состав фаз после отжига 700 °С, материала прессовок, полученных на различных режимах нагружения
а - $t = 777$ °С, $P = 11,5$ ГПа; б - $t = 830$ °С, $P = 12,5$ ГПа

При температуре 900°С за счет ускорения диффузии растворение сформировавшейся в процессе взрывного прессования интерметаллидной фазы Ti_2Fe протекает полностью (рис.3.13, б) и структура материалов, полученных на двух использованных режимах нагружения, становятся практически одинаковой: в ней хорошо различимы остатки нерастворившихся частиц железа, зона β -твердого раствора железа в титане (ИМС Ti_4Fe), а также участки Ti , практически не содержащие Fe (рис.3.13, а, б).

При этом вдоль поверхности частиц железа (рис.3.13, в, г) формируются многослойные диффузионные слои, содержащие (начиная от железа к титану) Fe_2Ti , $TiFe$ и Ti_2Fe , что вполне соответствует существующим классическим представлениям о реакционной диффузии.

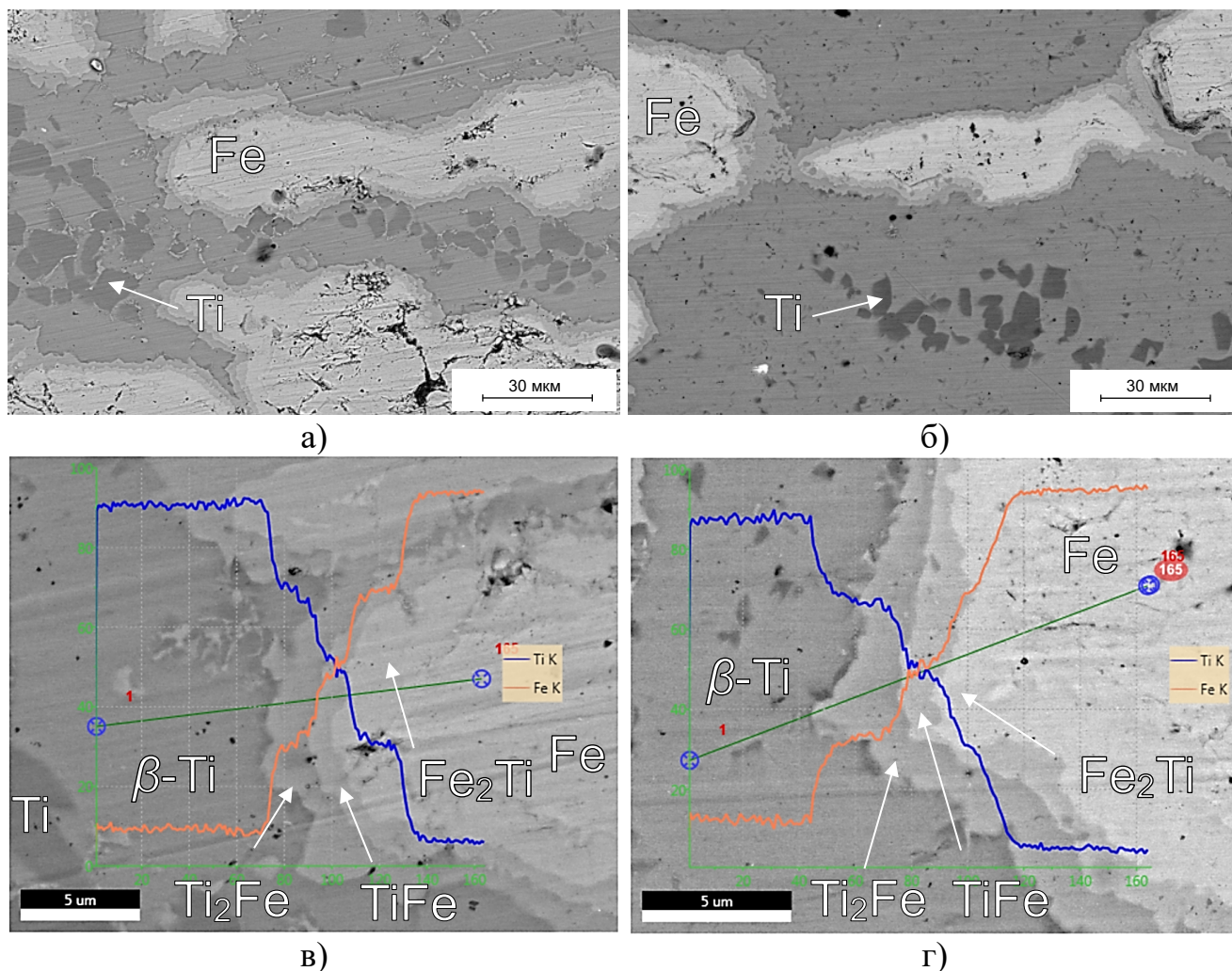


Рисунок 3.13. Структура (а, б) и химический (в, г) состав фаз после отжига 900 °С, материала прессовок, полученных на различных режимах нагружения
а - $t = 777$ °С, $P = 11,5$ ГПа; б - $t = 830$ °С, $P = 12,5$ ГПа

Проведенные исследования позволяют заключить, что при кратковременном (2 часа - нагрев и 1 час – выдержка) твердофазном спекании прессовок, 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 , образования достаточного количества фаз Ti_2Fe или $TiFe$ не происходит, что делает эти режимы не перспективными для получения водород аккумулирующих сплавов.

3.4 Спекание в межкритическом интервале температур

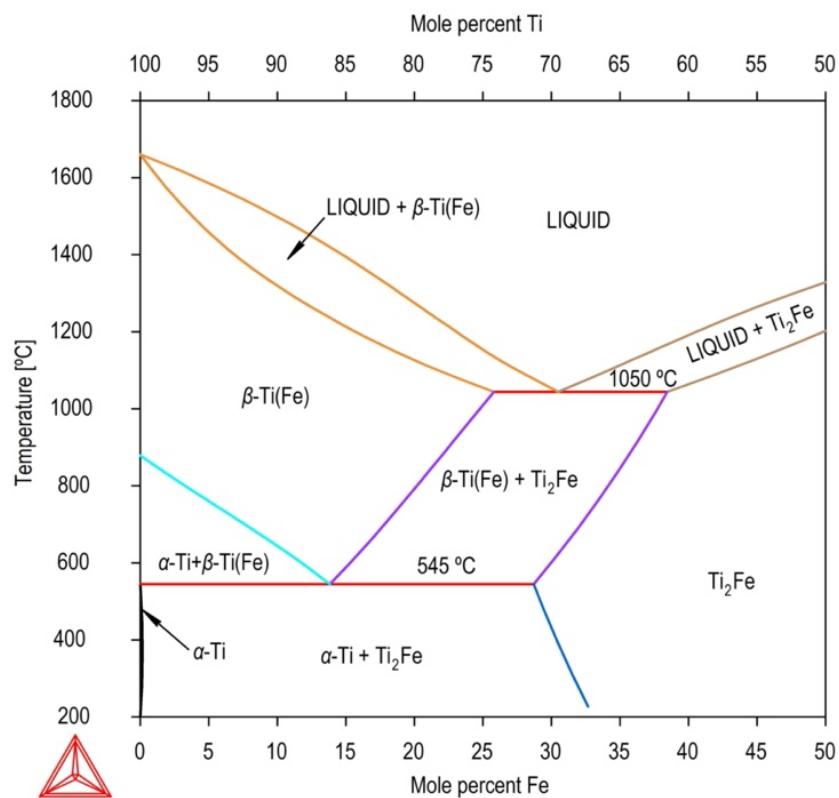
С целью добиться увеличения содержания водород аккумулирующих фаз Ti_2Fe или $TiFe$ в структуре разрабатываемых материалов была предпринята попытка провести спекание полученных взрывом прессовок в присутствии жидкой фазы. Выбор подобного технологического решения был обусловлен желанием, во-первых, ускорить по сравнению со спеканием в твердой фазе протекание диффузионных процессов, определяющих кинетику фазообразования, и, во-вторых, избежать проблем, возникающих при синтезе интерметаллидов непосредственно из расплава (т.е. полностью в жидкой фазе) и связанных в случае использования в качестве компонентов материала Ti и Fe прежде всего с сильной ликвацией по удельному весу.

Для предварительной оценки необходимых для реализации процесса температур было проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в двухкомпонентной системе $Ti-Fe$, выполненное при помощи программного комплекса Thermo-Calc, основанном на численном моделировании превращения фаз методом CALPHAD [129, 130].

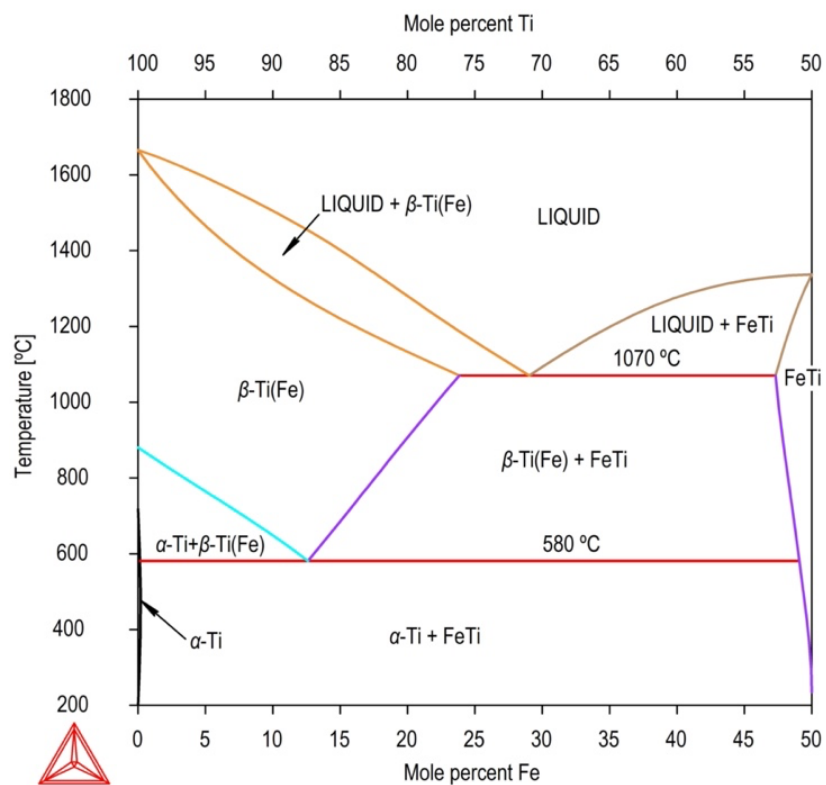
Результаты расчета для метастабильного (рис. 3.14, а) и стабильного состояния (рис. 3.14, б) показывают, что расчетная температура стабильного эвтектического равновесия $L \rightleftharpoons TiFe + \beta-Ti$ равна $1070^{\circ}C$, что на $20^{\circ}C$ превышает расчетную температуру метастабильного эвтектического равновесия $L \rightleftharpoons Ti_2Fe + \beta-Ti$, равную $1050^{\circ}C$.

Анализ диаграмм позволяет предположить, что в рассматриваемом в наших исследованиях диапазоне содержаний Ti и Fe при температуре выше $1070^{\circ}C$ в жидкой фазе возможно образование как Ti_2Fe так и $TiFe$. При этом наиболее вероятно фазообразование по классической схеме: при температуре изотермической выдержки из жидкости будет выделяться метастабильная фаза Ti_2Fe и с некоторой задержкой по времени - стабильная $TiFe$, а затем при охлаждении будет происходить эвтектический распад оставшейся жидкости на $TiFe$

и β -Ti, который может протекать по механизмам образования нормальной или разделенной эвтектики.



a)



б)

Рисунок 3.14. Диаграммы состояния системы Ti-Fe, для метастабильного (а) и стабильного (б) равновесий

В плане оценки точности предсказания температуры можно сравнить расчетную стабильную диаграмму состояния (рис. 3.14, а) с экспериментальной (рис. 3.10). Сравнение показывает весьма хорошее совпадение расчета с экспериментом, однако можно заметить не идеальное совпадение численных значений температур фазовых равновесий – экспериментальное значение температуры эвтектического равновесия $L \rightleftharpoons TiFe + \beta-Ti$ равно 1085 °С, а расчетное 1070°С. Различие значений сопоставимо с точностью определения температуры термопарой, однако его наличие требует экспериментальной проверки изложенных предположений о характере протекания процессов фазообразования в сплавах при различных температурах нагрева.

Для исследования возможности получения многофазных сплавов, была проведена термическая обработка полученных взрывным нагружением (на режимах, исключающих образование Ti_2Fe) прессовок, содержащих 57,3 ат. % Ti, с выдержкой при температуре 1050 °С, 1085 °С и 1100 °С.

Температура термической обработки 1050°С соответствует появлению жидкой фазы по метастабильной диаграмме состояния. Нагрев и выдержка при данной температуре привели к формированию структуры (рис. 3.15), аналогичной структуре, полученной при 900°С (рис. 3.13) 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 микрон (рис. 3.15, б).

Характер сформировавшейся структуры позволяет сделать однозначное заключение о том, что образования жидкой фазы в данном случае, по всей вероятности, не происходило и формирование интерметаллидных слоев происходило последовательно за счет диффузии в твердой фазе.

Увеличение температуры термической обработки до 1085°С, соответствующей температуре появления жидкой фазы по экспериментальной стабильной фазовой диаграмме Ti-Fe, принципиально вид микроструктуры не изменило (рис. 3.16), а лишь привело к уменьшению количества нерастворившегося

Fe и увеличению объемной доли интерметаллидов, общая толщина слоев которых увеличивается до 5-10 микрометров (рис. 3.16, б) за счет возрастания скорости диффузионного взаимодействия.

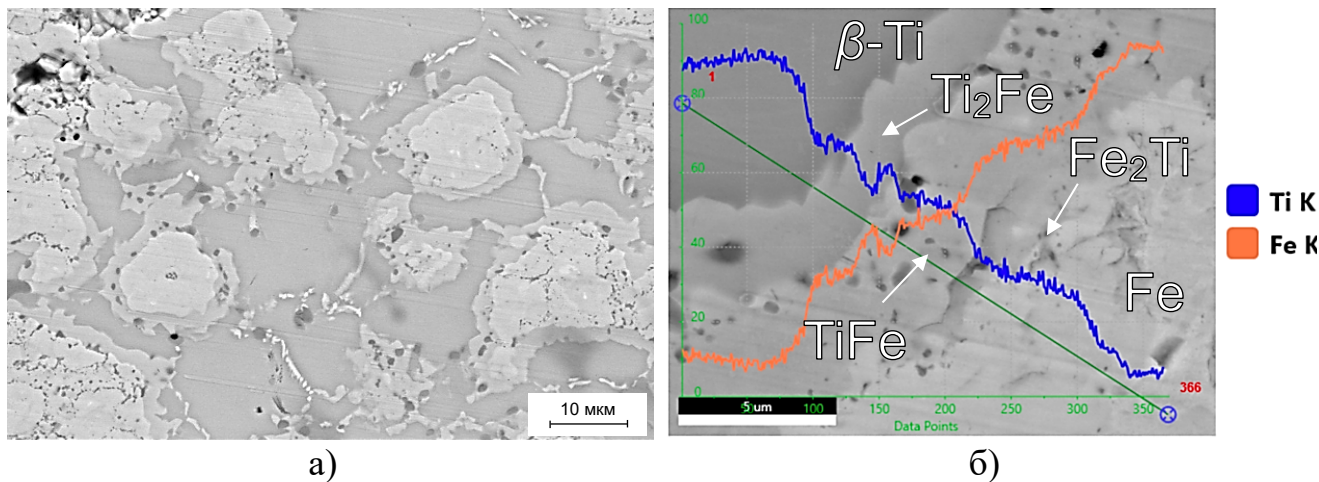


Рисунок 3.15. Структура (а) и химический состав фаз (б) прессовок Ti-Fe после отжига при 1050°C

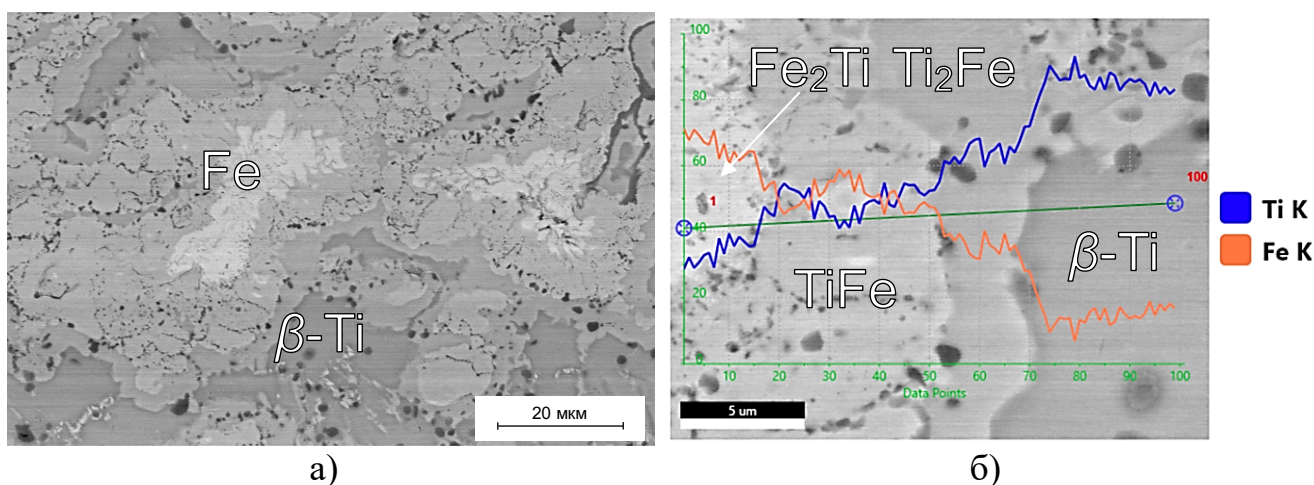


Рисунок 3.16. Структура (а) и химический состав фаз (б) прессовок Ti-Fe после отжига при 1085 °C

Полученные результаты можно было бы поставить под сомнение, сославшись на существующую погрешность регистрации температуры в наших опытах. Но вместе с образцами спрессованных материалов в ампулу помещался образец-свидетель из электротехнической меди ($T_{пл}=1083^{\circ}\text{C}$), который в первом случае полностью сохранился, а во втором – расплавился и потерял свою первоначальную

форму, что указывает на достаточно точный контроль температуры в проведенных опытах.

К принципиальным изменениям структуры, свидетельствующим о появлении жидкой фазы и образованию в ней интерметаллидов TiFe и Ti₂Fe, привело использование отжига материала при температуре 1100 °С, соответствующей температуре существования жидкой фазы и для метастабильного и для стабильного состояния системы. (рис. 3.17). Появление жидкой фазы привело также к формированию достаточно крупных неметаллических включений округлой формы, что свидетельствует о их интенсивной коагуляции и коалиценции.

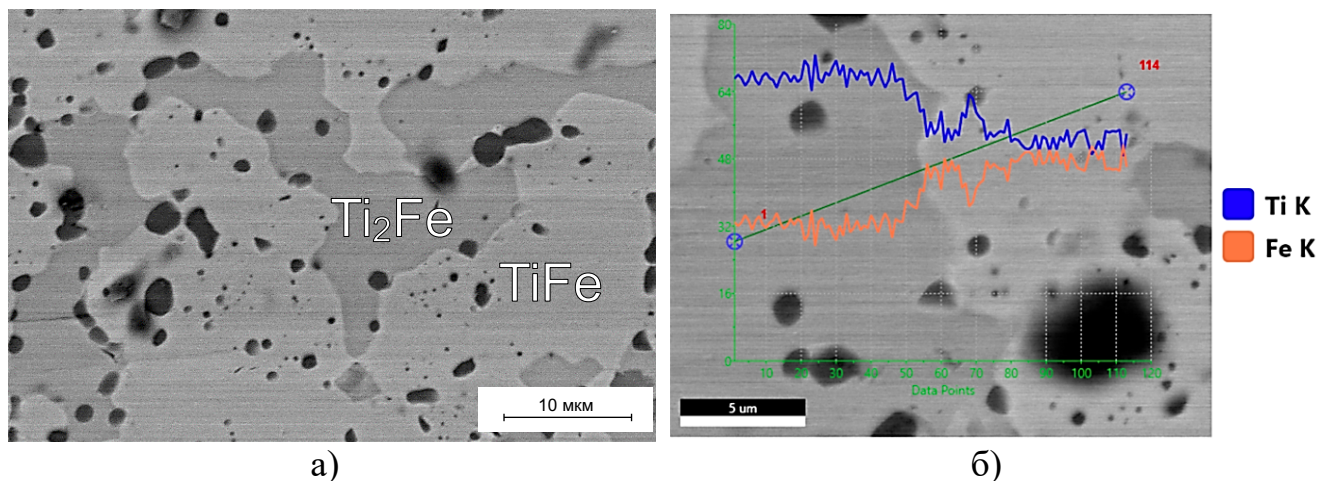


Рисунок 3.17. Структура (а) и химический состав фаз (б) прессовок Ti-Fe после отжига при 1100 °С

Представленные результаты позволяют сделать вывод, что в прессовках, полученных взрывным прессованием порошков титана и железа с соотношением компонентов, близким к стехиометрическому составу Ti₂Fe, для образования жидкой фазы и формирования в ней интерметаллидных фаз необходима температура 1100 °С, превышающая температуру инвариантного эвтектического равновесия $L \rightleftharpoons TiFe + \beta-Ti$, равную 1085 °С. При этом за счет ускоренной диффузии в жидкой фазе исходные зерна титана и железа полностью растворяются и образуется структура, состоящая не из тонких слоев интерметаллидов, как при твердофазном реакционном взаимодействии, а из отдельных зерен TiFe и Ti₂Fe с равномерным распределением Ti и Fe по сечению зерен.

3.5 Влияние состава и длительности спекания на структуру материалов

С целью оптимизации состава твердых сплавов системы Ti-Fe, были исследованы материалы с различным содержанием титана и железа (табл. 3.3), полученные на режимах взрывного нагружения, соответствующих равномерному сжатию частиц порошка без струйных течений и образования интерметаллидных прослоек. Температура термической обработки была выбрана равной 1100 °С, что обеспечивало формирование жидкой фазы за счет постепенного контактного оплавления частиц железа и титана и возможность появления и роста в ней зерен интерметаллидных фаз TiFe и Ti₂Fe.

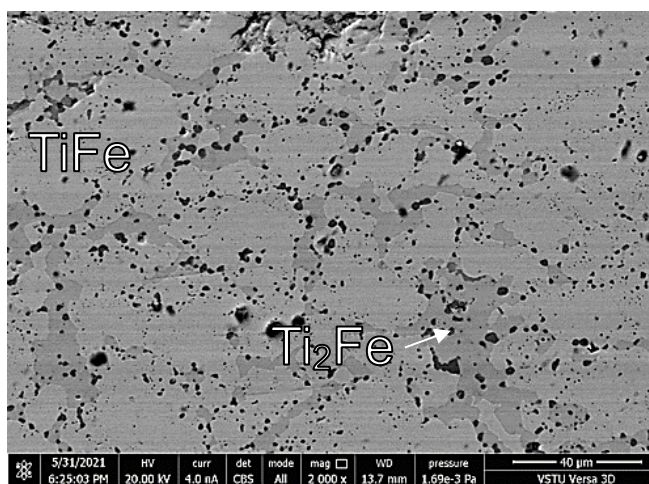
Таблица 3.3

Химические составы материалов и режимы их спекания

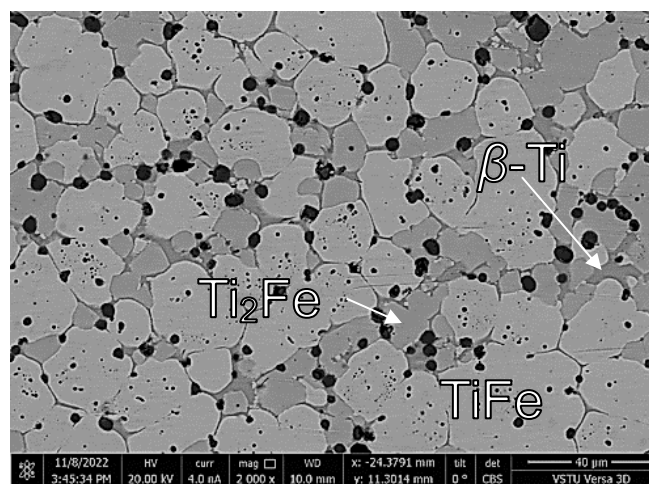
№	Условное обозначение	Содержание титана, ат.%	Температура нагрева, °С	Время выдержки, ч
1	Ti ₅₆ Fe ₄₄	56	1100	0,5
2	Ti ₅₇ Fe ₄₃	57		1,0
3	Ti ₅₈ Fe ₄₂	58		2,0
4	Ti ₅₉ Fe ₄₁	59		
5	Ti ₆₀ Fe ₄₀	60		
6	Ti ₆₁ Fe ₃₉	61		
7	Ti ₆₂ Fe ₃₈	62		
8	Ti ₆₄ Fe ₃₆	64		
9	Ti ₆₆ Fe ₃₄	66		
10	Ti ₆₇ Fe ₃₃	67		
11	Ti ₆₈ Fe ₃₂	68		
12	Ti ₇₀ Fe ₃₀	70		
13	Ti ₇₁ Fe ₂₉	71		
14	Ti ₇₂ Fe ₂₈	72		
15	Ti ₇₄ Fe ₂₆	74		

Исследование структуры полученных материалов показало, что в зависимости от состава первоначальной порошковой смеси возможно формирование трех типов их структуры: двухфазной с ИМС TiFe и Ti₂Fe,

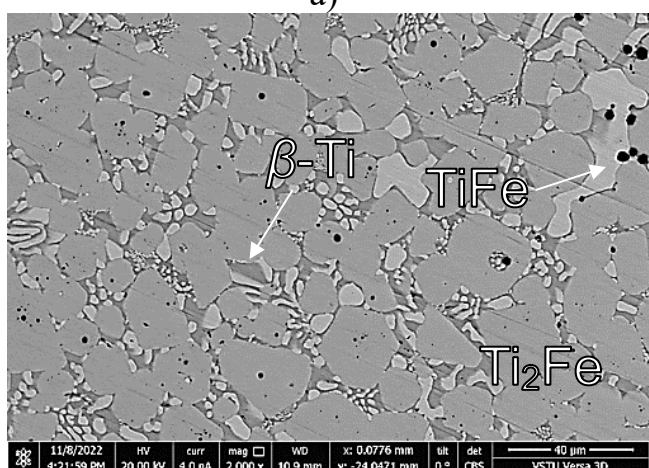
образующейся, по-видимому, в случае исчезновения жидкой фазы на высокотемпературной стадии процесса до начала охлаждения (рис. 3.18, а); трехфазной, состоящая из зерен Ti_2Fe и нормальной эвтектики ($FeTi + Ti_4Fe$), образующейся из жидкой фазы на стадии охлаждения (рис. 3.18, в) в случае, когда при высокотемпературной выдержке в жидкости зарождаются и растут только зерна интерметаллида Ti_2Fe , а так же 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. 3.18, б).



а)



б)



в)

Рисунок 3.18. Структура материалов (x2000), а – двухфазная, б – трехфазная, в – трехфазная с эвтектикой ($TiFe + \beta-Ti$)

Неметаллические включения, представленные в структуре материалов, состоят из Ti_2O и $Ti(N,C)$ (рис. 3.19) и в результате коагуляции и коалисценции в

жидкой фазе имеют округлую форму и равномерно распределены в объеме материала.

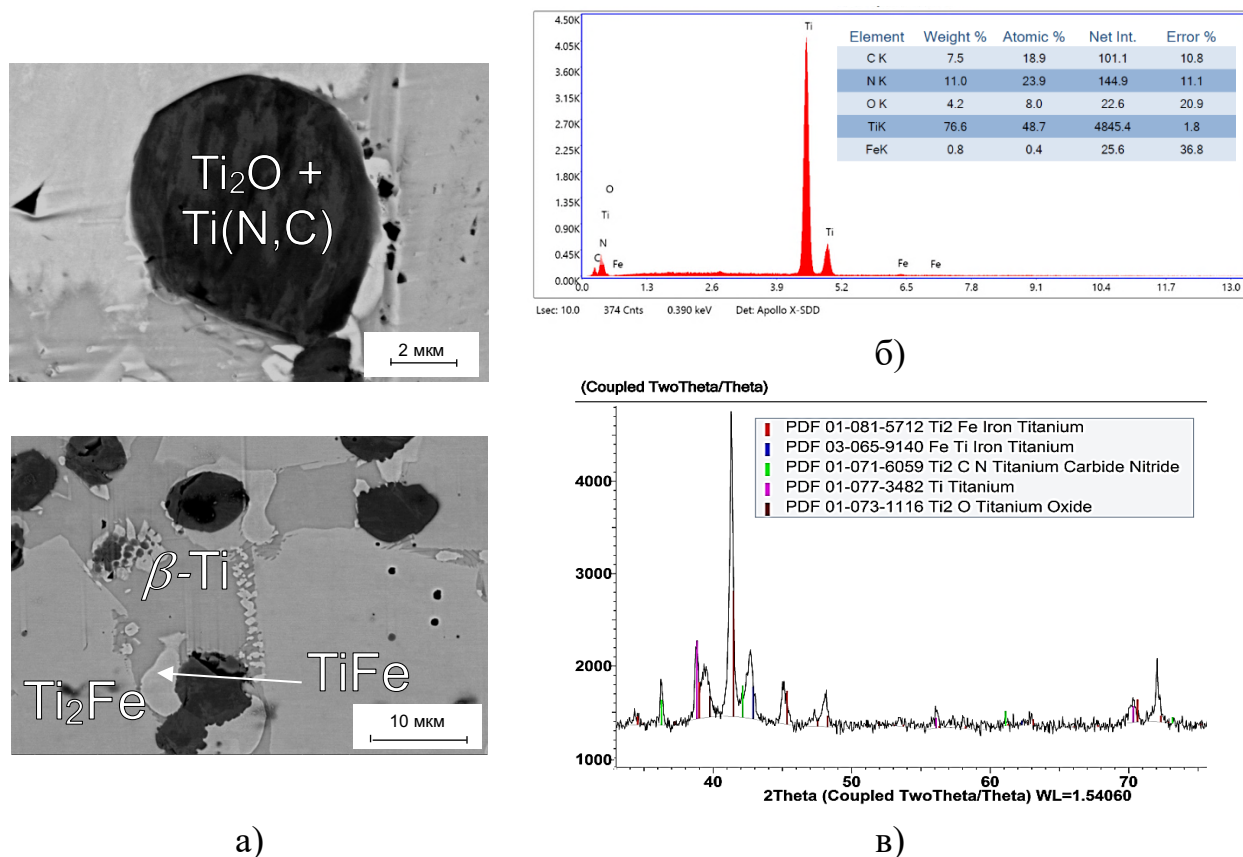


Рисунок 3.19 Вид (а), химический состав (б) неметаллических включений и фазовый состав (в) материалов, полученных термической обработкой прессовок

Сравнение структур материалов, подвергнутых термической обработке при температуре 1100°C с различной длительностью выдержки при максимальной температуре, показало отсутствие существенного влияния времени выдержки на фазовый состав. При использовании невысоких содержаний титана, обеспечивающих получение двухфазной структуры TiFe + Ti₂Fe или трехфазной структуры TiFe + Ti₂Fe + Ti₄Fe с минимальным количеством структурно свободного β-Ti, увеличении времени выдержки при температуре спекания не влияет и на дисперсность получаемой структуры, что связано, по-видимому с быстрым исчезновением жидкой фазы в первом случае или с малым её количеством во втором (рис. 3.20).

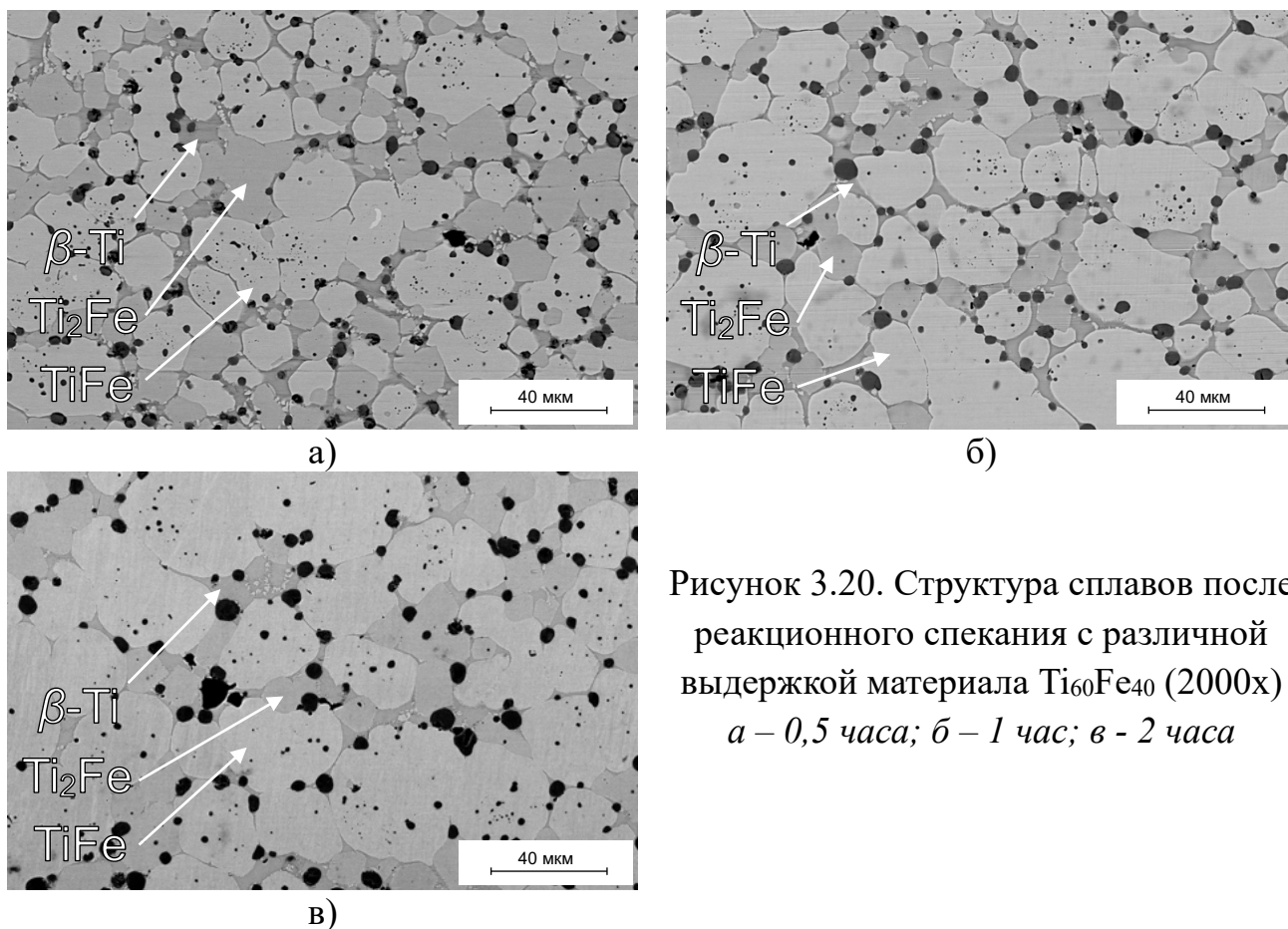


Рисунок 3.20. Структура сплавов после реакционного спекания с различной выдержкой материала $Ti_{60}Fe_{40}$ (2000х)
а – 0,5 часа; б – 1 час; в – 2 часа

При использовании повышенных содержаний титана, обеспечивающих формировании структур с участками нормальной эвтектики ($FeTi + Ti_4Fe$), увеличение времени выдержки при температуре спекания ведет к явному огрублению структуры и коагуляции неметаллических включений (рис. 3.21), что связано, по-видимому, с длительным (вплоть до начала процесса охлаждения) присутствием в структуре материала жидкой фазы, диффузия в которой протекает существенно быстрее, чем в твердой фазе.

Отсутствие следов нормальной эвтектики ($Fe_2Ti + Ti_4Fe$) в структуре материалов после охлаждения при этом вполне ожидаемо и связано с более низкой температурой эвтектического равновесия $L \rightleftharpoons Ti_2Fe + \beta-Ti$ по сравнению с температурой равновесия $L \rightleftharpoons TiFe + \beta-Ti$ (рис. 3.14).

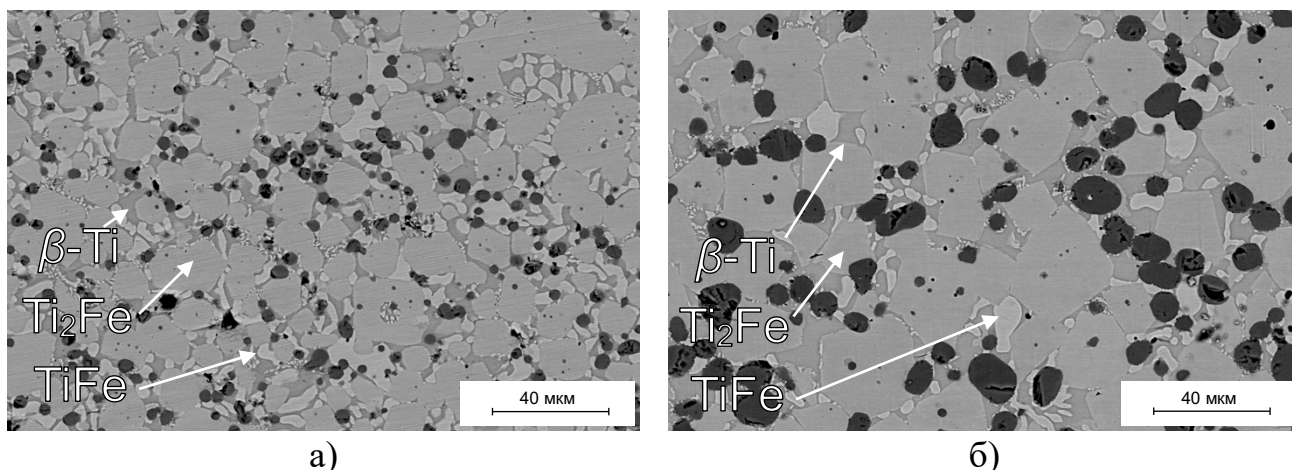


Рисунок 3.21. Структура сплавов после реакционного спекания с различной выдержкой материала Ti₆₇Fe₃₃ (2000х)
а – 0,5 часа; б – 2 часа

Для проверки высказанных предположений о механизме межфазного взаимодействия в разрабатываемых материалах и количественной оценки длительности протекания процессов растворения исходных частиц титана и железа и формирования устойчивого фазового состава при выдержке материала при температуре спекания была проведена термическая обработка прессовок, содержащих 54 и 67 ат.% титана, с применением дифференциальной сканирующей калориметрии. Как и в предыдущих опытах, время нагрева составляло 2 часа и выдержка - 1 час при температуре 1100 °С.

В обоих случаях (см. рис. 3.22) были зарегистрированы пики экзотермического низкотемпературного теплового эффекта при 320-350 °С, характерного для сильнодеформированных материалов при температуре 0.2–0.3 от $T_{пл}$ и связанного с изменениями во внутреннем строении зерен: перераспределением дефектов в кристаллах с одновременным формированием и миграцией малоугловых субграниц (полигонизацией) [36].

Пики экзотермического превращения при температурах 760-780 °С и 875-895 °С (рис. 3.22), по-видимому, соответствуют образованию α -Fe и β -Ti в исходном железе и титане.

При достижении температуры 1085 °С, для обоих составов видны пики, соответствующие началу процесса образования жидкой фазы, при достижении

температуры 1100 °С, наблюдается плавный переход DSK-кривой в горизонтальную прямую, что свидетельствует о прекращении фазовых переходов и стабилизации фазового состава материала. Время данного перехода соответствует 10-15 минутам, что позволяет предположить, что равновесный для температуры 1100°С фазовый состав ($\text{TiFe} + \text{Ti}_2\text{Fe}$ в первом случае и $\text{TiFe} + \text{Ti}_2\text{Fe} + \text{L}$ во втором) формируются достаточно быстро и не изменяется при дальнейшей выдержке. Это предположение хорошо согласуется с описанными выше особенностями влияния времени выдержки на структуру материалов с различным содержанием титана.

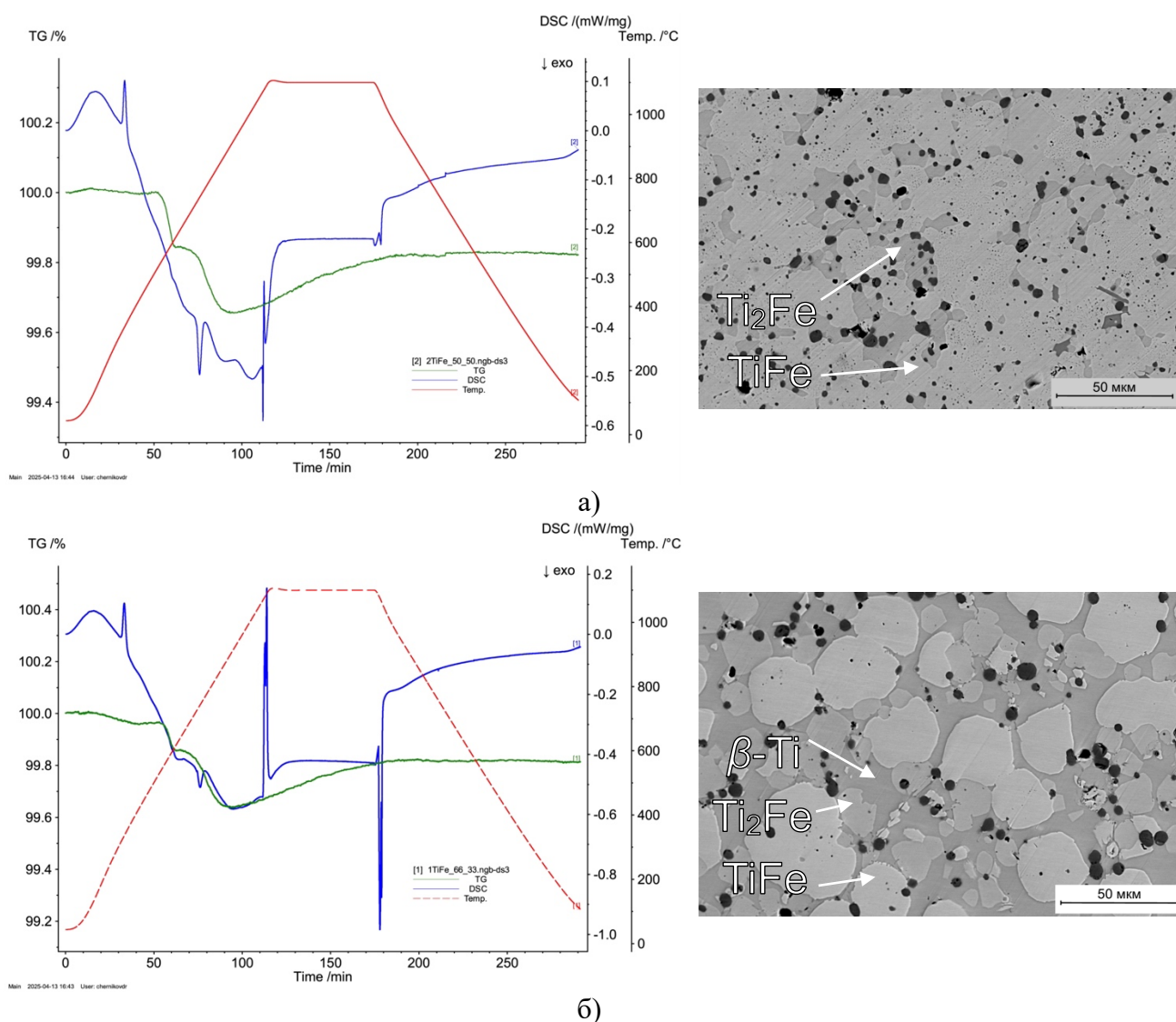


Рисунок 3.22. ДСК кривые и структура сплавов после охлаждения:

а) $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{46}$; б) $\text{Ti}_{67}\text{Fe}_{33}$

С началом охлаждения DSK-кривая для материала с содержанием титана 54 ат.% практически не имеет пиков, что говорит об отсутствии заметных изменений фазового состава, а на кривой для материала с содержанием титана 67 ат.% при температуре, близкой к 1085 °С, наблюдается резкий пик, свидетельствующий о распаде жидкой фазы по эвтектической реакции $L \rightleftharpoons TiFe + \beta-Ti$, что в целом хорошо согласуется с описанными выше особенностями влияния содержания титана на тип структуры материалов.

Данные микроструктурного и ДСК анализов показывают таким образом, что формирование структуры исследуемых материалов при появлении жидкой фазы происходит достаточно быстро – в течении 10-15 минут – и в случае не полного перехода жидкости в интерметаллидные фазы сопровождается её эвтектическим распадом на FeTi и β -Ti, который может происходить как по механизму образования разделенной эвтектики, так и по нормальному механизму.

3.6 Содержание фаз в структуре материалов после спекания

Как показали исследования (см. п.п. 3.1), водородная емкость многофазных материалов складывается из емкости присутствующих в них фаз по правилу аддитивности. В этой связи сведения о содержании фаз являются важнейшим фактором для выбора оптимального состава разрабатываемых материалов.

Количественное содержание фаз в структуре исследованных материалов приведено на рис.3.23. Представленные на нем данные показывают, что в целом с увеличением содержания титана в прессовках количество интерметаллидной фазы TiFe в их структуре уменьшается, а содержание интерметаллида Ti₂Fe растет, но эта зависимость не является монотонной.

При содержании титана от 57 до 59 ат.%, происходит формирование двухфазной структуры из ИМС TiFe и Ti₂Fe. Рост данных интерметаллидных фаз начинается и продолжается до исчезновения Ti, Fe и жидкости. β -Ti(Fe) в структуре отсутствует, так как эвтектическое превращение $L \rightarrow TiFe + \beta-Ti$ не происходит.

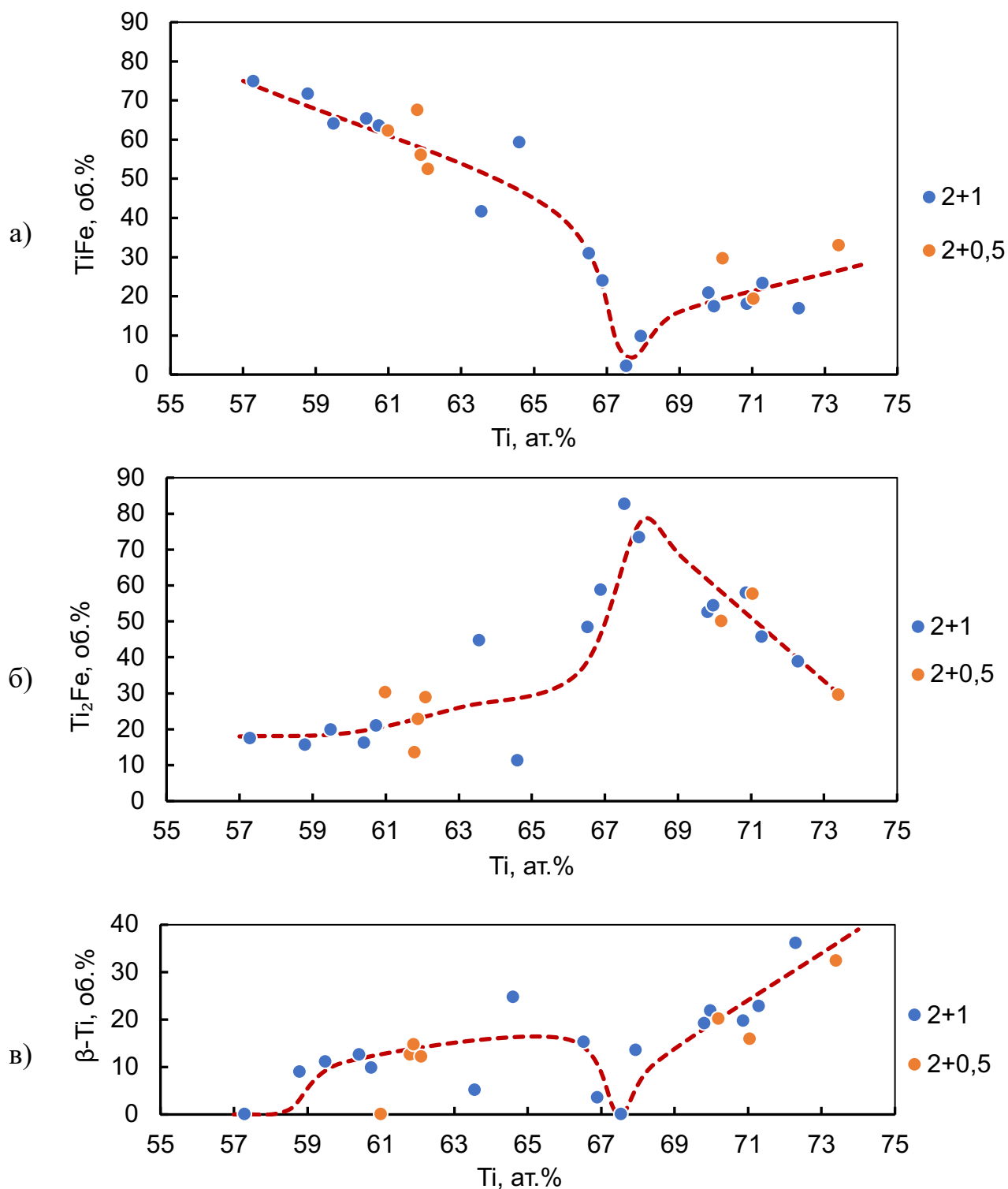


Рисунок 3.23. Зависимость фазового состава от содержания титана в порошковой смеси в материалах, полученных взрывном нагружением и реакционным спеканием с разным временем выдержки:

а – $TiFe$; *б* – Ti_2Fe ; *в* – Ti_4Fe

При содержании титана 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(Fe), в результате чего формируются трехфазные структуры TiFe + Ti₂Fe + β -Ti(Fe).

Рост содержания Ti₂Fe и снижение содержания TiFe наблюдается вплоть до 67,5 - 68 ат.% Ti. 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 жидкости к составу Ti₂Fe, что увеличивает скорость его образования и приводит к практически полному исчезновению жидкой фазы на стадии изотермической выдержки.

При содержании титана более 67,5 - 68 ат.% жидкая фаза при температуре выдержки полностью не исчезает и распадается при охлаждении на TiFe и β -Ti, что приводит к появлению этих фаз в структуре полученных материалов. Причем данный эффект усиливается с ростом содержания титана в составе прессовок (вплоть до исследованных нами 73 ат.% Ti).

Поскольку фазовый состав и структура полученных материалов существенно зависят от протекания эвтектического превращения при охлаждении прессовок, то определенный интерес представляет рассмотрение влияния на этот процесс скорости их охлаждения после изотермической выдержки.

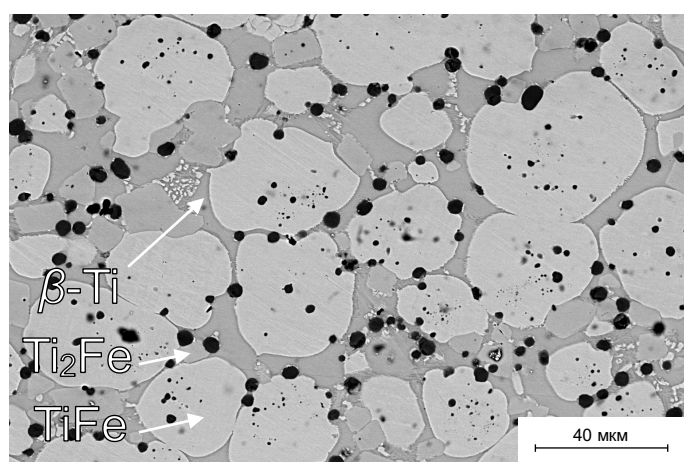
Для оценки этого влияния были изготовлены прессовки (см. табл. 3.4), которые после реакционного спекания при температуре 1100 °С были подвергнуты ускоренному охлаждению путем помещения ампулы в проточную воду.

Сравнение их структуры со структурой прессовок, охлажденных на воздухе, показало, что охлаждение в воде не привело к принципиальному изменению типа структуры и фазового состава материалов (рис. 3.24, 3.25). Единственным изменением было некоторое измельчение структуры, связанное, по-видимому, с уменьшением общего времени пребывания при высокой температуре за счет снижения времени задержки начала охлаждения материала при увеличении интенсивности теплоотдачи с наружной поверхности ампулы.

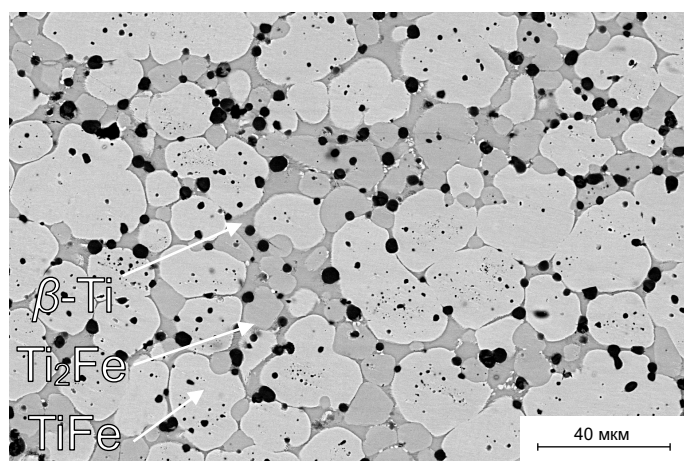
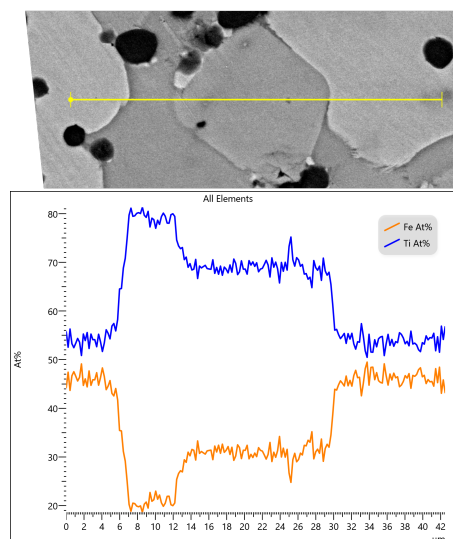
Таблица 3.4

Составы и параметры взрывного нагружения

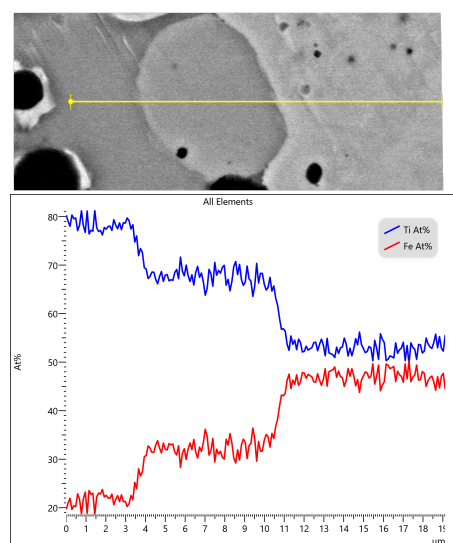
Содержание Ti, ат. %	Высота слоя порошковой смеси, мм	Толщина прокладки,	Высота заряда ВВ, мм	Взрывчатое вещество	Скорость детонации, км/с	Расчетная температура разогрева прессовки, °C
62	7	1	100	Аммонит 6ЖВ	3800-4200	802
68			90			806
71			80			802
73			80			806

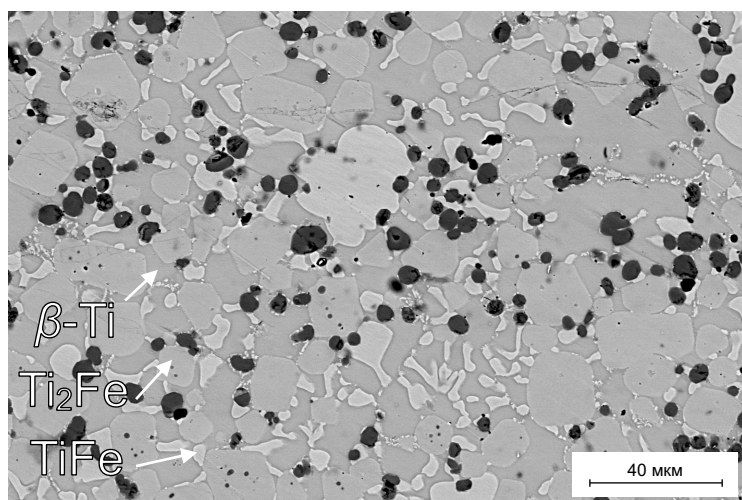


а)

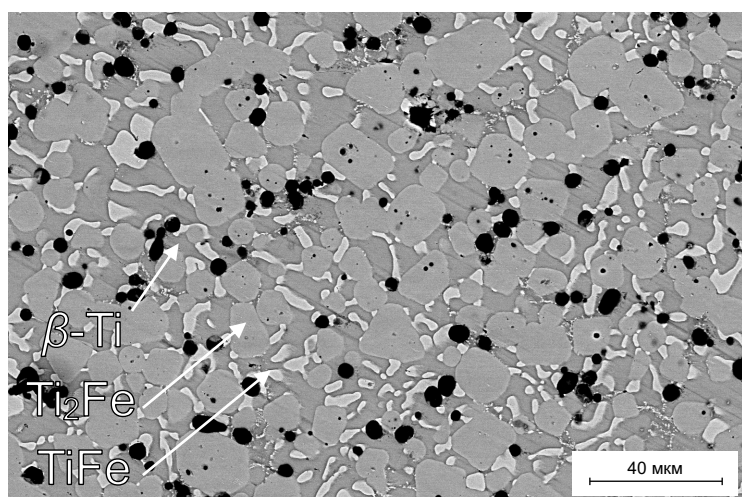
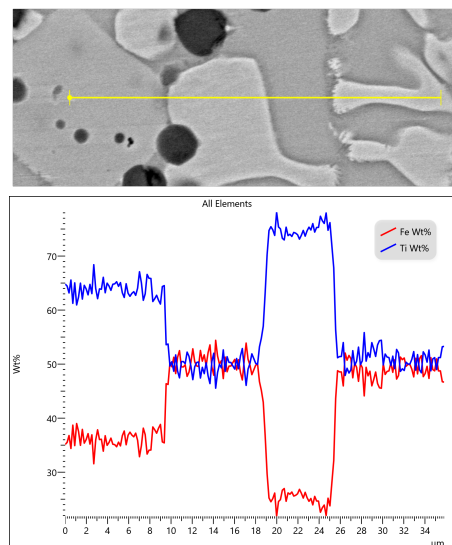


б)

Рисунок 3.24. Структура и фазовый состав сплава $Ti_{62}Fe_{48}$, полученного при охлаждении на воздухе (а), в воде (б)



а)



б)

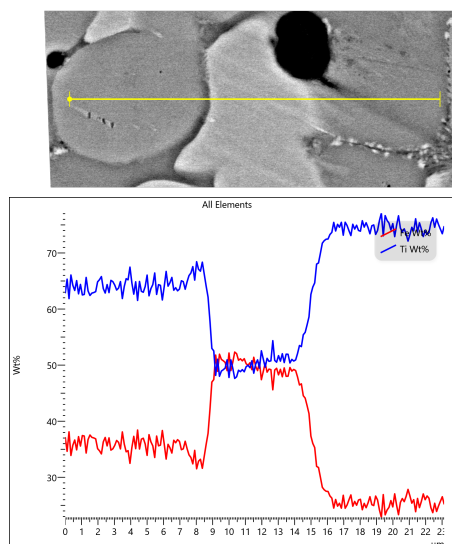


Рисунок 3.25. Структура и фазовый состав сплава $Ti_{71}Fe_{29}$, полученного при охлаждении на воздухе (а), в воде (б)

Данные количественного фазового анализа не выявили значимых изменений при повышении скорости охлаждения ампулы и в значениях содержания фаз в структуре полученных материалов: экспериментальные точки для образцов, полученных с использованием ускоренного охлаждения с учетом разброса значений опытов, можно считать практически соответствующими кривым, построенным для образцов, охлажденных на воздухе (рис. 3.26). Причиной незначительного эффекта опробованного технологического приема, является, по-

видимому, термическая изоляция образцов от среды охлаждения, обусловленная стенками ампулы и атмосферой внутри нее.

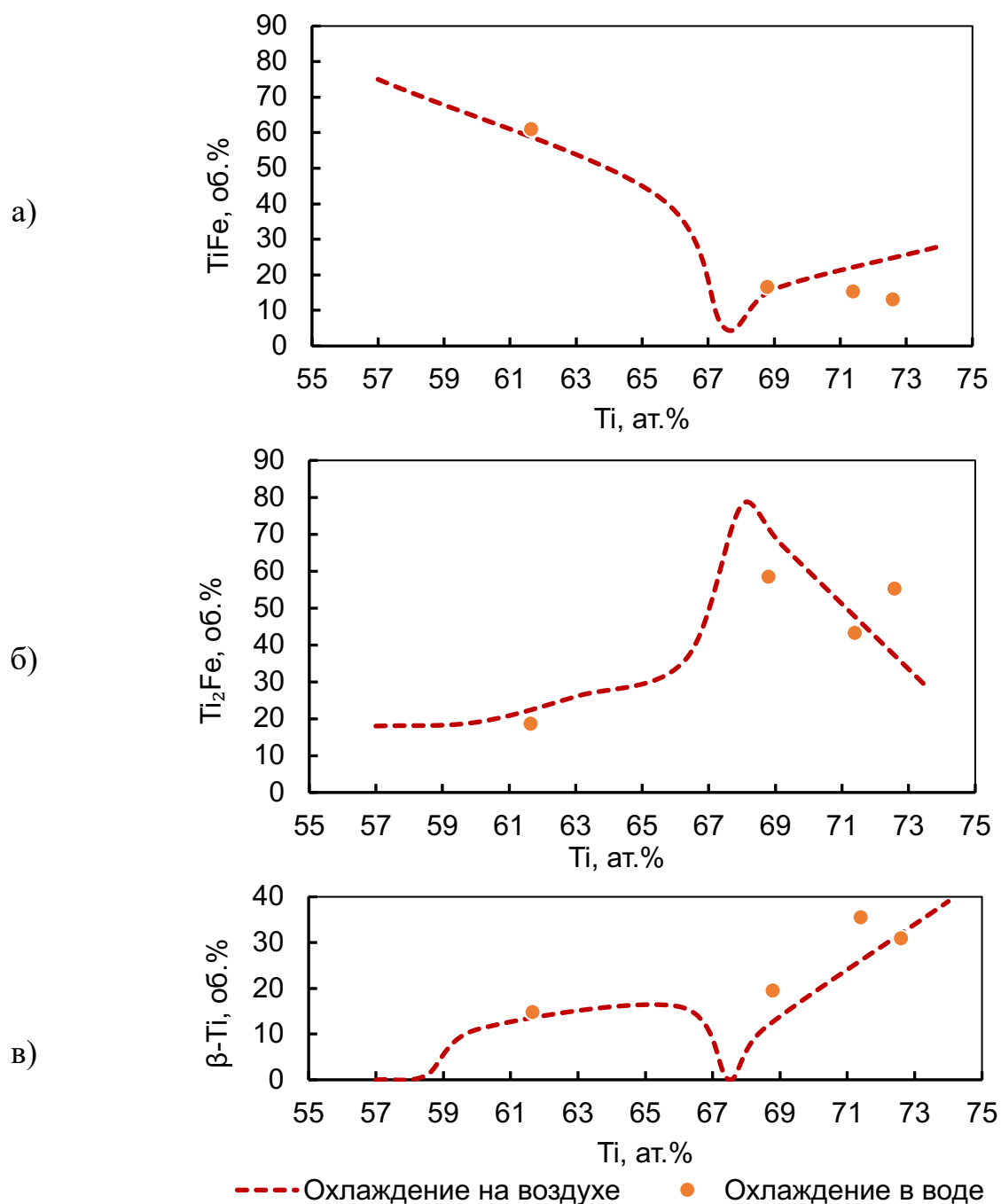


Рисунок 3.26. Зависимость фазового состава от содержания титана при охлаждении ампулы с образцами в воде:

а – TiFe; б - Ti₂Fe; в - Ti₄Fe

Для решения этой проблемы на образцах, состав которых приведен в табл. 3.5, была проверена возможность использования термической обработки в

вакуумной печи при высоком вакууме (10^{-6} Па) с прямым охлаждением в потоке аргона по режиму, представленному на рисунке 3.27.

Таблица 3.5

Химические составы образцов, полученных взрывным нагружением, и параметры режима их спекания

№	Условное обозначение	Содержание титана, ат.%	Температура нагрева, °С	Время выдержки, ч	Условия высокого вакуума, Па
1	Ti ₅₆ Fe ₄₄	56	1100	2	10^{-6}
2	Ti ₅₇ Fe ₄₃	57			
3	Ti ₅₈ Fe ₄₂	58			
4	Ti ₆₀ Fe ₄₀	60			
5	Ti ₇₀ Fe ₃₀	70			
6	Ti ₇₂ Fe ₂₈	72			

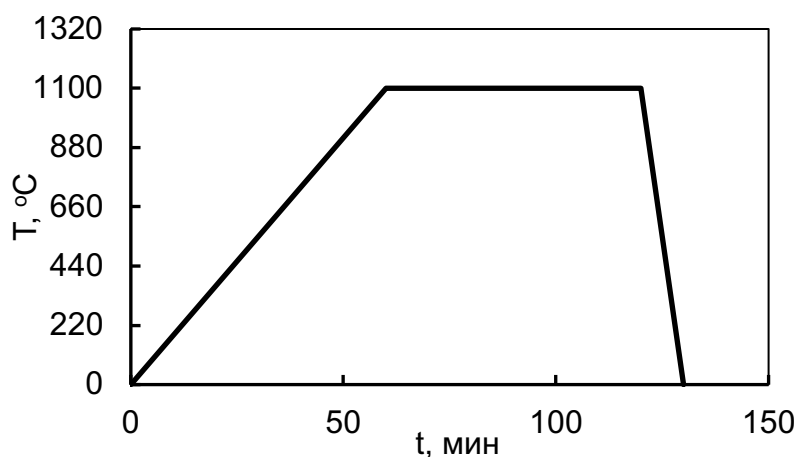


Рисунок 3.27. Режим реакционного спекания в условиях высокого вакуума

Исследование микроструктуры полученных образцов (рис.3.28) показало, что применение высокого вакуума при термической обработке прессовок и охлаждение в среде аргона не оказывает существенного влияния на количество загрязняющих материал включений, основа которых – соединения титана с кислородом и азотом. Это указывает на эндогенный характер включений, а увеличение их содержания с ростом количества титана в составе материала позволяет предположить, что основной причиной их образования является

неизбежное (при отсутствии специальных мер защиты от соприкосновения с воздухом) загрязнение порошка титана кислородом и азотом.

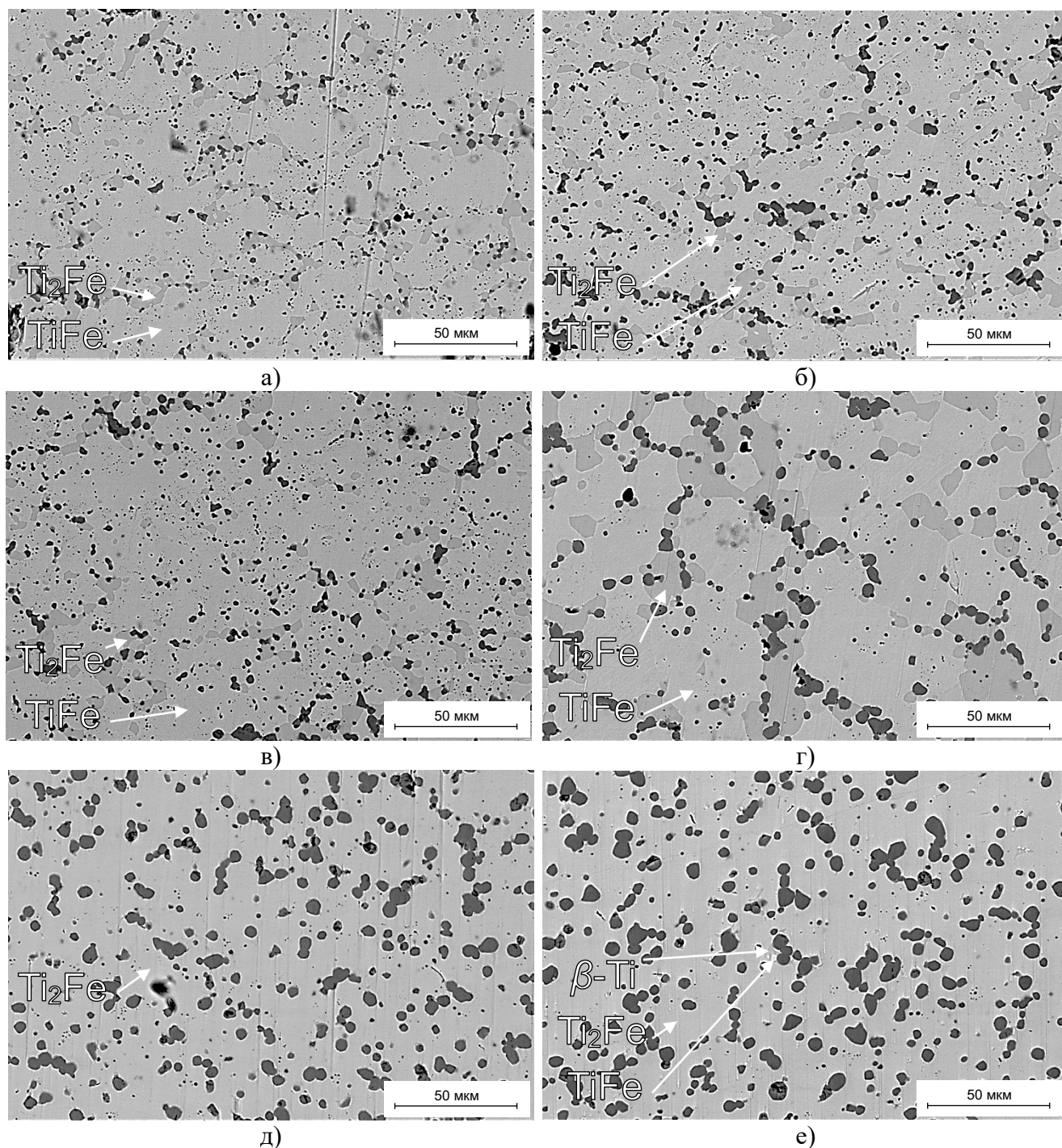


Рисунок 3.28. Структура сплавов после реакционного спекания в условиях высокого вакуума

a - $Ti_{56}Fe_{44}$; б - $Ti_{57}Fe_{43}$; в - $Ti_{58}Fe_{42}$; г - $Ti_{60}Fe_{40}$; д - $Ti_{70}Fe_{30}$; е - $Ti_{72}Fe_{28}$

Второй важной особенностью структуры полученных материалов является практически полное отсутствие в ней $\beta-Ti$ (рис. 3.28, 3.29).

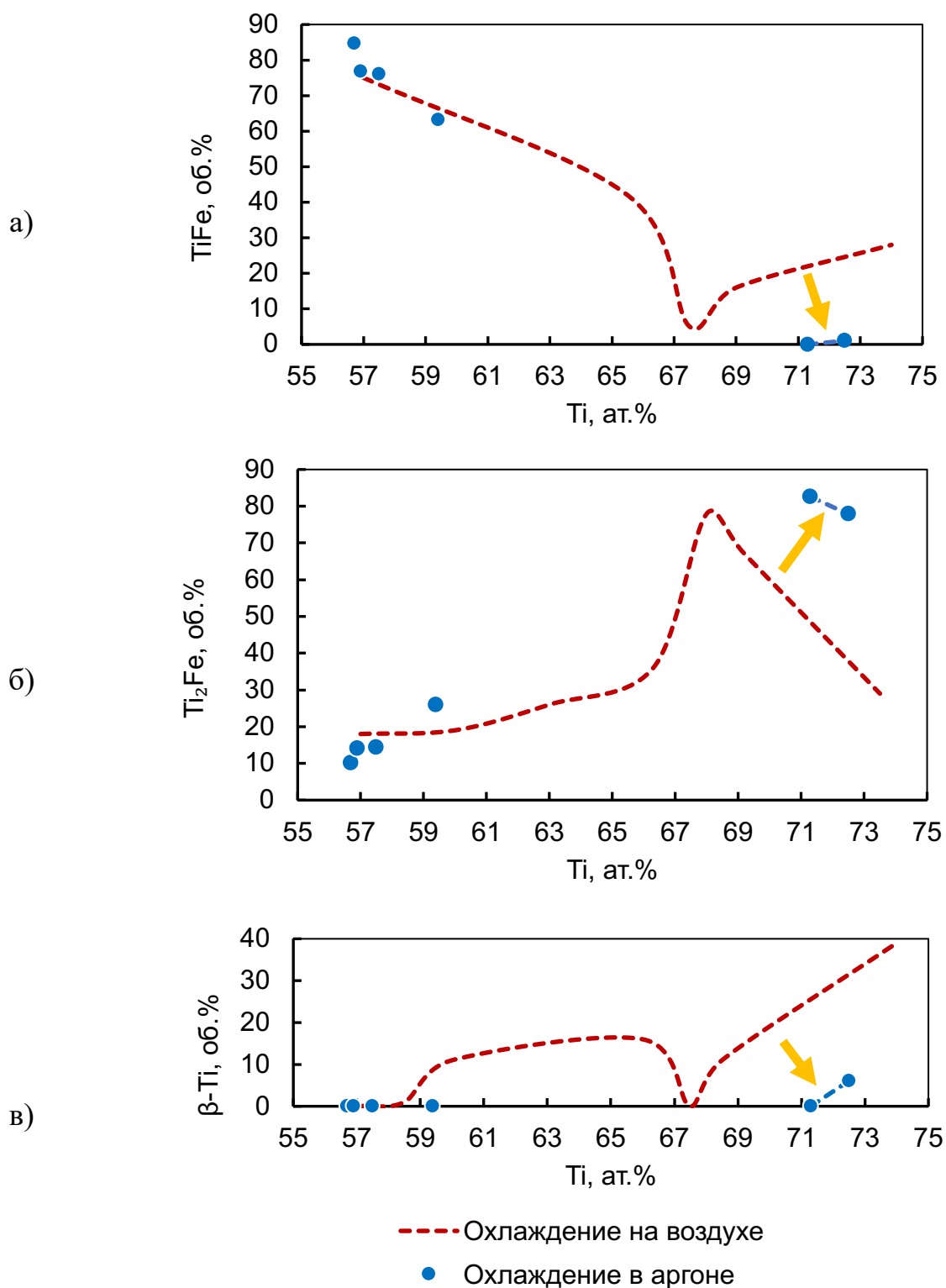


Рисунок 3.29. Зависимость фазового состава от содержания титана при охлаждении образцов прямой продувкой аргонem:

а – TiFe; б – Ti₂Fe; в – Ti₄Fe

Это свидетельствует о том, что выдержка материала при температуре 1100 °C и его быстрое охлаждение продувкой аргона со скоростью 210-215 °C/мин, дает

возможность избежать эвтектического распада жидкой фазы, образовавшейся при контактном плавлении титана и железа, на $TiFe + Ti_4Fe$.

Как и при охлаждении на воздухе при содержании титана от 57 до 60 ат.% Ti, возможно получение двухфазной структуры из ИМС $TiFe$ и Ti_2Fe (рис. 3.29). Рост данных интерметаллидных фаз начинается и продолжается до исчезновения Ti, Fe и жидкости на стадии высокотемпературной выдержки. Для этих составов, как и следовало ожидать, эффекта быстрого охлаждения не наблюдается.

В отличие от охлаждения на воздухе, применение охлаждения с продувкой аргона после спекания материалов с содержанием титана 71%, обеспечивает возможность образования структуры, полностью состоящей из ИМС Ti_2Fe . Повышение содержания титана до 73 ат.% приводит к образованию Ti_2Fe и минимального количества $\beta-Ti(Fe)$. Отсутствие в структуре $TiFe$ свидетельствует о том, что эвтектическое превращение в этом случае протекает при более низкой температуре, чем при охлаждении на воздухе, по реакции $L \rightarrow Ti_2Fe + \beta-Ti$.

Проведенные исследования позволяют заключить, что, изменяя исходное содержание титана в порошковой смеси, подвергаемой взрывному прессованию, и скорость охлаждения прессовок после реакционного спекания в межкритическом интервале температур, можно в широких пределах изменять качественный и количественный фазовый состав полученных материалов.

Однако, как правило, увеличение содержания Ti_2Fe в их структуре ведет к уменьшению содержания $TiFe$ и росту содержания $\beta-Ti(Fe)$. Баланс изменений водородной емкости многофазных материалов при этом, не смотря на действие простого закона аддитивности емкости (п.п. 3.1), может оказаться достаточно сложным и требует экспериментальной проверки, особенно с учетом отсутствия на сегодняшний день данных об обратимости гидрирования нелегированного метастабильного интерметаллида Ti_2Fe .

3.7 Влияние состава материалов на их водородную емкость

С целью изучения емкостных характеристик полученных материалов по описанной в п.2.6 методике были испытаны образцы с различным содержанием титана (см. табл. 3.6.) и, соответственно, различным соотношением количества интерметаллических фаз в их структуре, также приведенным в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Фазовый состав материалов, полученных при помощи взрывного нагружения

Содержание Ti		Содержание фаз, %			
ат. %	вес. %	TiFe	Ti ₂ Fe	Ti(N,C,O)	β -Ti
57,3	53,5	74,9	17,4	7,6	0,0
59,5	55,8	60,0	23,6	5,3	11,1
63,6	59,96	41,6	44,7	8,7	5,1
66,9	63,4	20,7	62,1	14,4	2,8
67,95	64,5	9,8	73,3	3,3	13,5

Выбранные для проведения испытаний материалы обеспечивают охват всего диапазона наблюдаемого в опытах изменения содержания интерметаллида Ti₂Fe при минимальном содержании β -Ti, что в наиболее полной мере соответствует сформулированным в п. 3.1 требованиям к фазовому составу материалов системы Ti – Fe для достижения максимальной обратимой водородной емкости.

С увеличением содержания титана в выбранных материалах количество интерметаллидной фазы TiFe в их структуре уменьшается, а содержание интерметаллида Ti₂Fe растет. При этом существенного роста присутствия β -Ti удается избежать вплоть до содержания титана в составе материалов, соответствующего 67 ат. %.

Согласно принятой методике на первом этапе исследования образцы проходили циклический заряд / разряд и по полученным вольтамперограммам образцов выбирался потенциал насыщения для использования при проведении хроноамперометрических испытаний, обеспечивающий максимальную скорость процесса наводороживания и отсутствие одновременного выделения газообразного водорода (см. рис. 3.30).

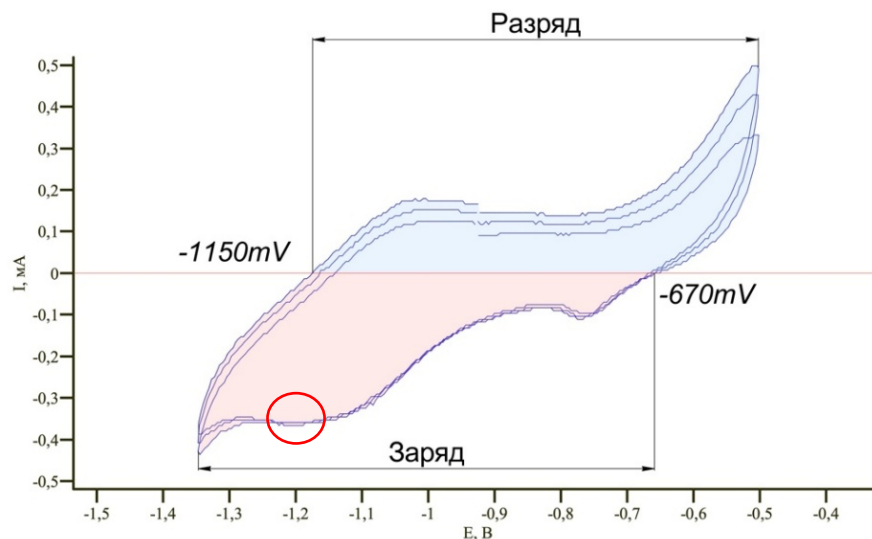


Рисунок 3.30. Вольтамперограмма циклического заряда-разряда образцов материалов системы Ti-Fe (содержание Ti - 57,3 ат.%):

○ – выбранный потенциал насыщения

Проведение опытов при постоянном значении насыщающего потенциала показало, что кривые кинетики поглощения водорода в общем случае имеют четкую тенденцию к затуханию скорости процесса (рис.3.31) что связано с замедлением диффузионного перемещения водорода по мере увеличения глубины его проникновения в поверхностный слой материала.

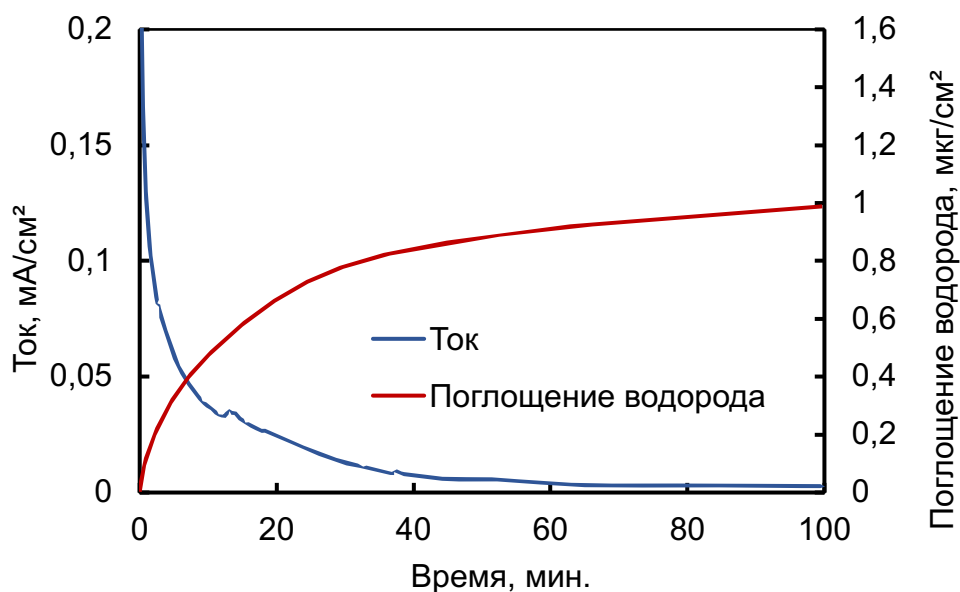


Рисунок 3.31. Потенциостатические кривые заряда образцов материалов системы Ti-Fe (содержание Ti - 57,3 ат.%)

Увеличение содержания титана в составе материала, напротив, демонстрирует тенденцию к ускорению процесса гидрирования как по скорости насыщения, так и по количеству поглощенного водорода (рис. 3.32, сплошные линии).

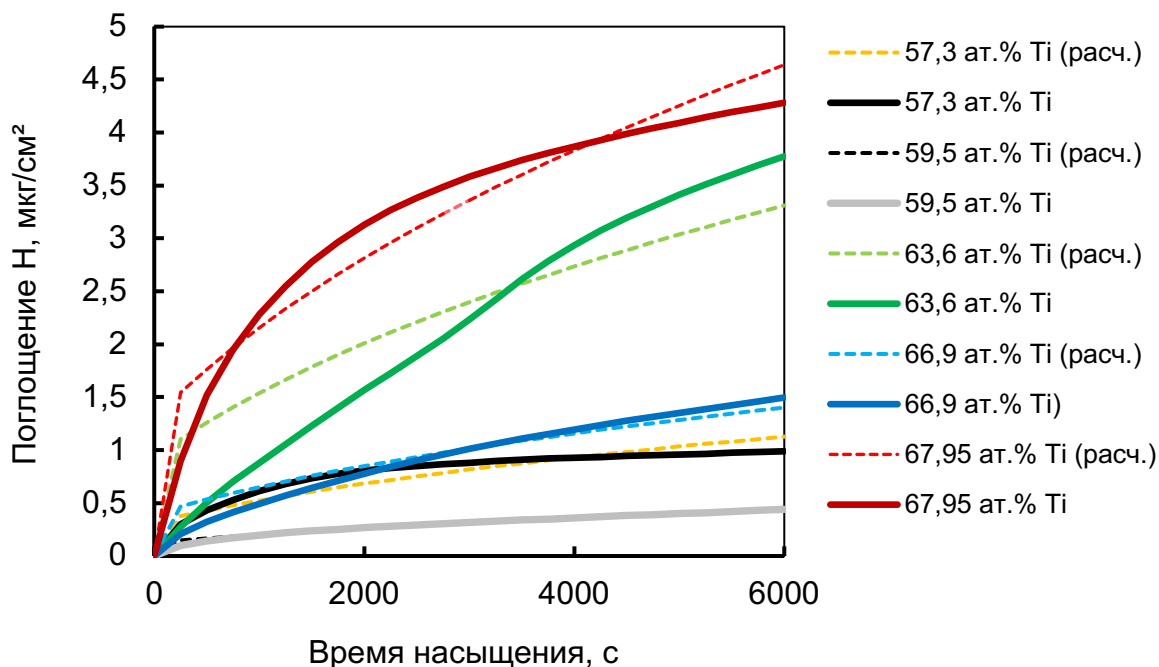


Рисунок 3.32. Поглощение водорода единицей поверхности сплавов в зависимости от содержания титана в их составе

Результаты параметрической идентификации, используемой для аппроксимации процесса первичного гидрирования модели (2.6), основанной на уравнении диффузии Фика с граничными условиями третьего рода и нулевыми начальными условиями, приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Параметры процесса первичного гидрирования материалов с различным содержанием титана

Содержание Ti, ат.%	C_m , кг/м³	D , м²/с	β , м/с
57,30	110,76	$1,30 \cdot 10^{-18}$	$1,0 \cdot 10^{-03}$
59,50	114,13	$1,82 \cdot 10^{-19}$	$1,0 \cdot 10^{-03}$
63,60	146,38	$6,41 \cdot 10^{-18}$	$1,0 \cdot 10^{-03}$
66,90	131,46	$1,42 \cdot 10^{-18}$	$1,0 \cdot 10^{-03}$
67,95	185,81	$7,81 \cdot 10^{-18}$	$1,0 \cdot 10^{-03}$

Проверочные расчеты кинетики поглощения водорода, выполненные с использованием найденных численных значений эффективных параметров первичного гидрирования, показали достаточно хорошее совпадение с экспериментальными данными, особенно в области невысоких содержаний титана (см. рис. 3.32, пунктирные линии), что указывает на правомерность использования подобной математической аппроксимации процесса.

Рассмотрение приведенных в табл. 3.7 данных показывает, что увеличение содержания титана в полученных материалах (сопровождающееся в соответствии с рис. 3.23 увеличением содержания в их структуре Ti_2Fe и $\beta-Ti$) приводит к росту как их водородной емкости C_m , так эффективного значения коэффициента диффузии водорода D . При этом коэффициент массообмена β на поверхности раздела материалов с раствором остается постоянным.

Обращает на себя внимание весьма близкое совпадение характера изменения C_m при изменении содержания Ti в составе материалов с характером изменения и численными значениями их объемной водородной емкости H' , вычисленной по уравнению (3.2), исходя из содержания способных растворять в себе водород фаз (рис. 3.33) и их водородной емкости.

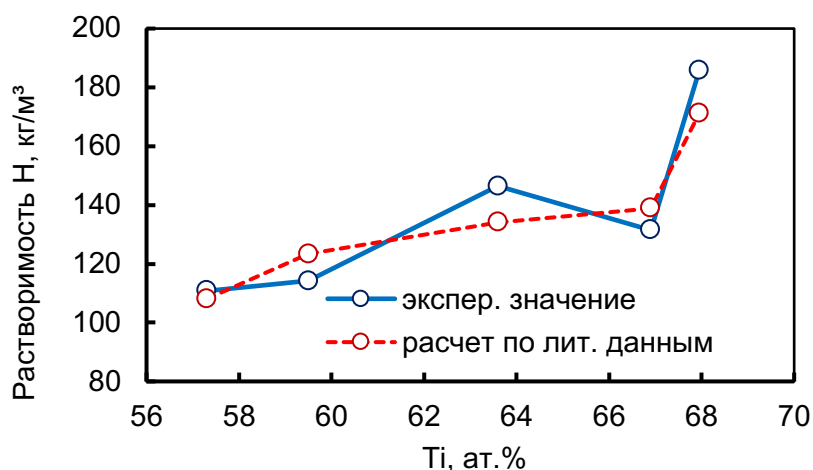


Рисунок 3.33. Влияние содержания Ti на емкость при первичном гидрировании

Это позволяет с высокой степенью достоверности утверждать, что, как и для материалов системы $Ti - Fe$, полученных другими способами, в том числе с применением легирования, повышении емкости первичного гидрирования при

увеличении содержания титана в составе исследуемых материалов связано с повышением содержания в их структуре интерметаллида Ti_2Fe и $\beta\text{-Ti}$, водородная емкость которых существенно выше, чем водородная емкость интерметаллида TiFe .

Проведение расчетов по модели (2.6) с использованием найденных численных значений параметров первичного гидрирования показало, что увеличение содержания титана приводит к формированию на поверхности материалов более толстых диффузионных слоев с повышенным содержанием водорода (рис.3.34).

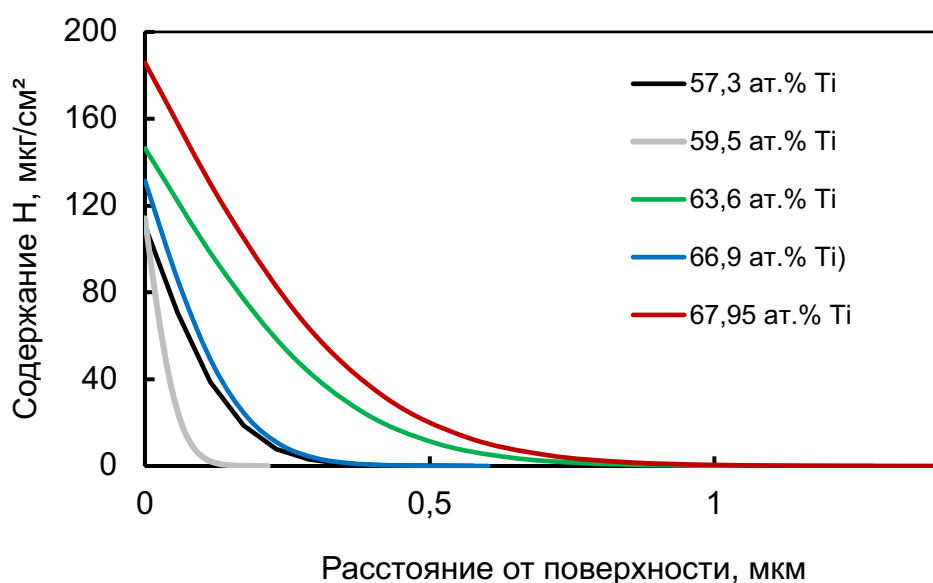


Рисунок 3.34. Влияние содержания Ti на концентрацию водорода на поверхности материала

Рассчитанное численное значение глубины проникновения водорода при этом оказывается несколько больше, чем наблюдали другие авторы (например, 103 ± 2 nm для сплава CoFeMnTiVZr , [148]), однако это не устраняет необходимости измельчения материала для его практического использования.

3.8 Обратимость процесса гидрирования материалов

Для исследования обратимости процесса гидрирования и оценки обратимой (рабочей) емкости разработанных материалов, реализуемой при втором и

последующих циклах гидрирования / дегидрирования был проведен анализ циклических вольтамперных характеристик (циклограмм заряда / разряда), полученных на первом этапе исследования водородной емкости (см. рис. 3.30) в рабочих диапазонах напряжений Ni-MH аккумуляторных батарей (-1,35...-0,5 В).

Площадь в зоне отрицательных значений плотности тока соответствует условиям, при которых материал имеет возможность насыщения водородом, и пропорциональна количеству поглощенного за один цикл водорода ($H_{\text{зар}}$). Аналогично, площадь, соответствующая положительным значениям тока, соответствует зоне протекания обратного процесса и пропорциональна количеству отдаваемого в течение одного цикла заряда / разряда водорода ($H_{\text{раз}}$). Очевидно, что отношение этих площадей является тем показателем, который может быть использован для количественной оценки способности водород аккумулирующего материала к обратимости гидрирования.

Анализ вида циклограмм заряда / разряда исследуемых материалов показал, что при содержании в их составе от 57,3 до 66,9 ат.% титана, наблюдается достаточная симметричность зон гидрирования / дегидрирования относительно линии, соответствующей нулевому значению плотности тока (рис. 3.35 а, б). Однако, с повышением содержания титана до 67,95 ат.%, обратимость процесса заряда существенно ухудшается (рис. 3.35 в.). Это ухудшение зависит от максимального за цикл значения потенциала разряда: при циклировании в диапазоне -1,35...+0,1 В, задающем более жесткие условия дегидрирования, обратимость процесса оказывается на приемлемом уровне (рис. 3.35 г).

Количественно этот эффект представлен на рис. 3.36. Из приведенной на нем кривой видно, что даже при невысоких содержаниях титана (57,3 до 66,9 ат.%), обеспечивающих сравнительно хорошую обратимость процесса гидрирования, отношение $\frac{H_{\text{разр}}}{H_{\text{зар}}}$ изменяется достаточно сильно и неоднозначно. Причина этого может быть связана с неоднозначным изменением соотношения содержаний фазовых составляющих при изменении общего содержания титана в составе материала.

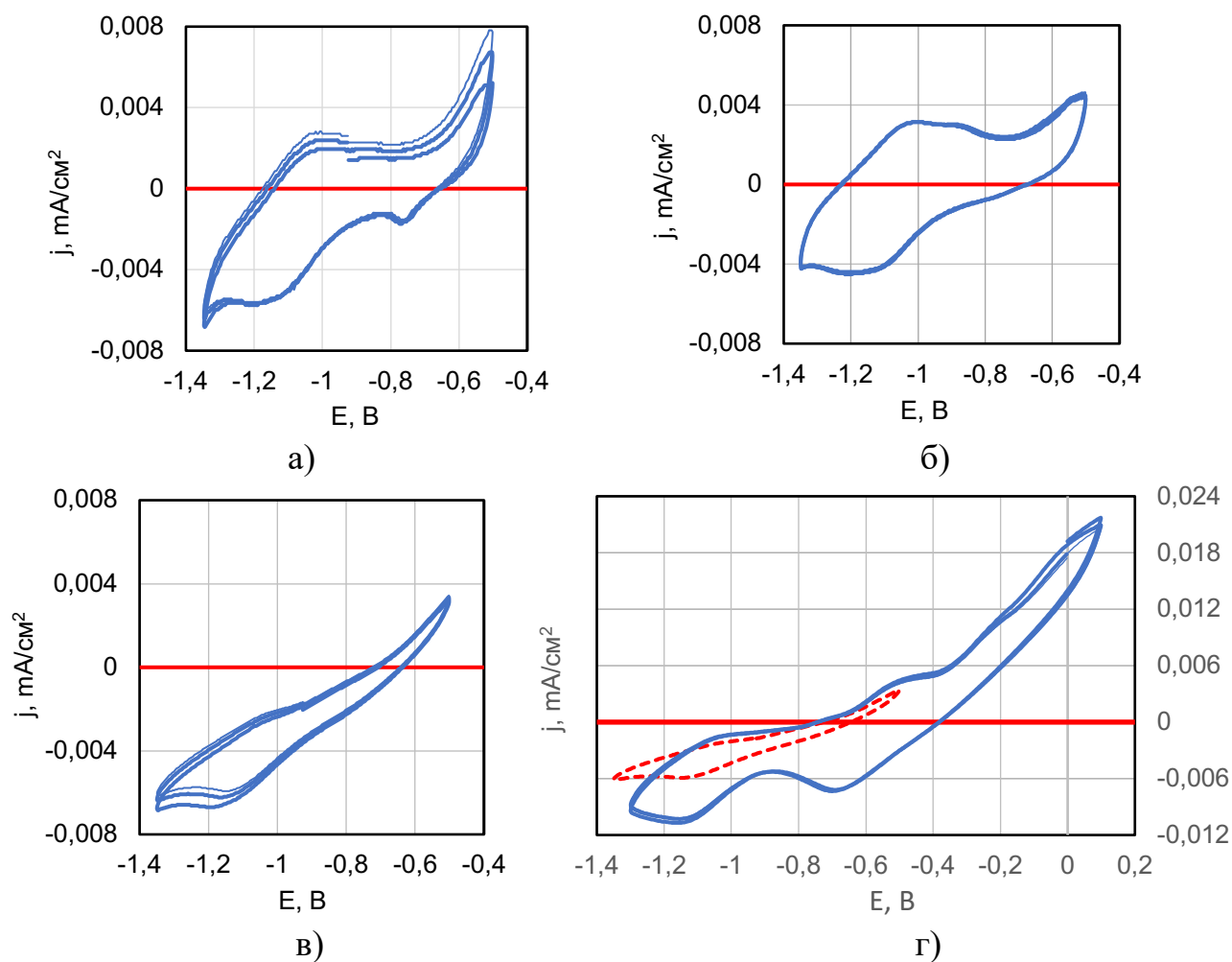


Рисунок 3.35. Циклические вольтамперные диаграммы для сплавов с содержанием титана 57 ат.% (а), 64 ат.% (б) и 68 ат.% (в)

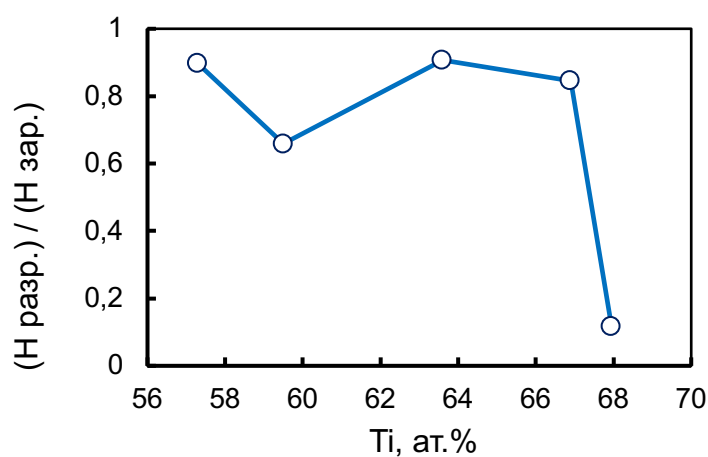


Рисунок 3.36. Отношение областей заряда/разряда для материалов с различным содержанием титана при циклировании в диапазоне -1,35...-0,5 В

Для оценки способности присутствующих в структуре исследуемых материалов фаз к обратимому гидрированию также, как и при анализе этого вопроса по данным других авторов (см. п.3.1, рис. 3.4), строилась зависимость $\frac{H_{\text{разр}}}{H_{\text{зар}}}$ от содержания β -Ti (рис. 3.37). Для сравнения на рисунок были нанесены линии прогнозируемых значений этого параметра, вычисленные по полученным в п. 3.1 уравнениям регрессии (3.4) и (3.6).

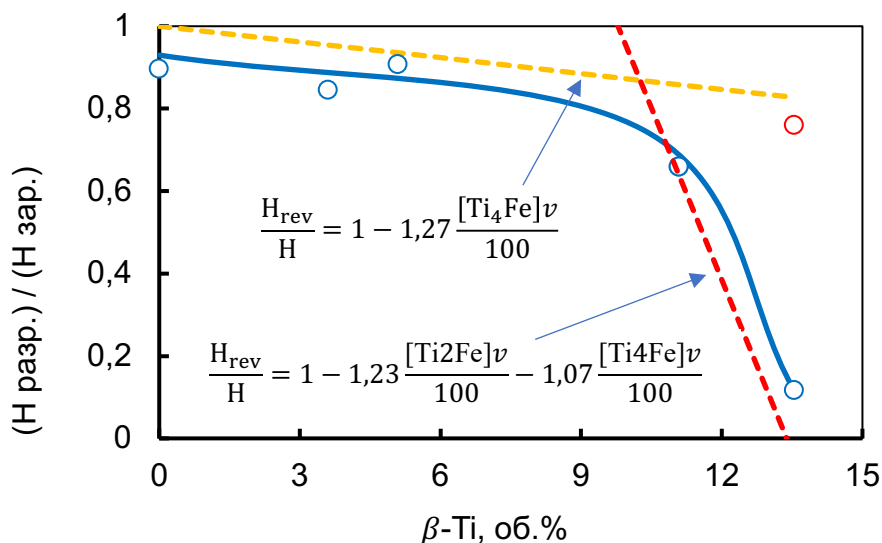


Рисунок 3.37. Влияние содержания β -Ti в сплавах на основе ИМС Ti-Fe на обратимую водородную емкость при циклировании в диапазоне:

○ — -1,35...-0,5 В; ○ — -1,35...+0,1 В

Анализ приведенной на рисунке кривой позволяет выделить две группы экспериментальных точек: для материалов с 57,3; 59,5 и 63,6 ат.% Ti при циклировании в диапазоне -1,35...-0,5 В и для материала с 67,95 ат.% Ti при циклировании в диапазоне -1,35...+0,1 В результаты опытов практически совпадают с результатами прогноза по уравнению (3.4), а для материалов с 66,9 и 67,95 ат.% Ti при циклировании в диапазоне -1,35...-0,5 В - с результатами прогноза по уравнению (3.6). Это с высокой степенью вероятности позволяет утверждать, что в первом случае склонность к необратимому гидрированию проявляет только β -Ti, а во втором — и β -Ti, и Ti_2Fe .

Потеря фазой Ti_2Fe способности к обратимому гидрированию при переходе содержание титана в сплаве через значение, равное 67 ат.%, является достаточно

неожиданным синергетическим эффектом. Механизм обнаруженного явления недостаточно ясен, однако аналогичный эффект описан для системы TiNi-Ti₂Ni при содержании Ti₂Ni более 43 масс. % [75].

Наиболее вероятной причиной этого эффекта является перераспределение электронов проводимости между контактирующими фазами многофазного материала (рис. 3.38), которое протекает до выравнивания уровня Ферми во всех фазах, приводит к изменению энтальпии электронного газа в каждой из фаз и, соответственно, энтальпии гидридов на их основе, что определяет принципиальную возможность протекания процессов гидрирования/дегидрирования фаз.

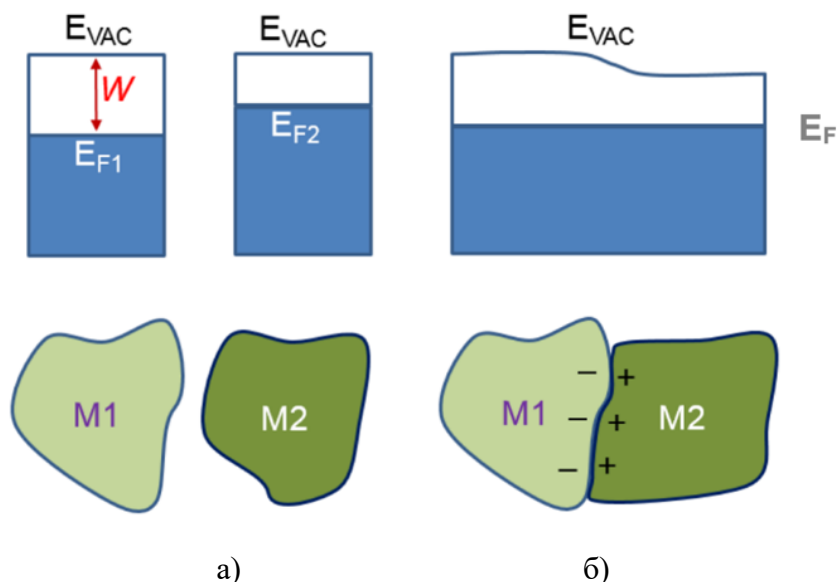


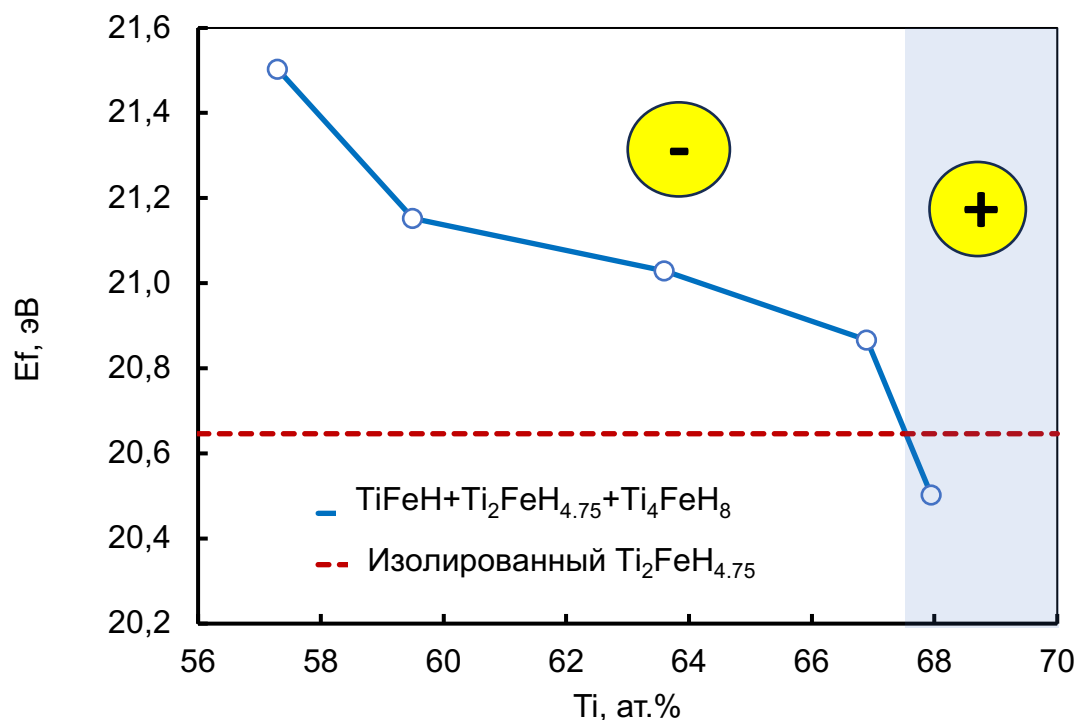
Рисунок 3.38 Энергия Ферми и работа выхода электронов (W) двух интерметаллических фаз до контакта (а) и после контакта (б) [150];

На рис. 3.39 приведена графическая зависимость влияния содержания титана на значение энергии Ферми в фазах подвергнувшегося наводороживанию материала, вычисленное в рамках классической теории электронного газа Зоммерфельда [151] по формуле

$$E_f = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.7)$$

где E_f – энергия Ферми гидридов интерметаллических соединений в составе материала; h – постоянная Планка; m_e – масса электрона; V – суммарный объем

интерметаллидов в единице объема материала; N – количество валентных электронов в объеме V .



- уровень Ферми фаз выше уровня Ферми изолированного $Ti_2FeH_{4.75}$
 - уровень Ферми фаз ниже уровня Ферми изолированного $Ti_2FeH_{4.75}$

Рисунок 3.39. Влияние исходного содержания титана в сплавах на энергию Ферми фаз после гидрирования

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. 3.37 значений $\frac{H_{\text{разр}}}{H_{\text{зар}}}$, найденных по циклическим вольтамперограммам наших материалов, со значениями $\frac{H_{\text{rev}}}{H}$, соответствующими экспериментам по многократной полной зарядке/разрядке подобных материалов другими авторами, позволяет использовать данные, приведенные на рис. 3.33 и рис. 3.36 для нахождения обратимой водородной емкости и оптимизации состава исследуемых материалов (см. рис. 3.40).

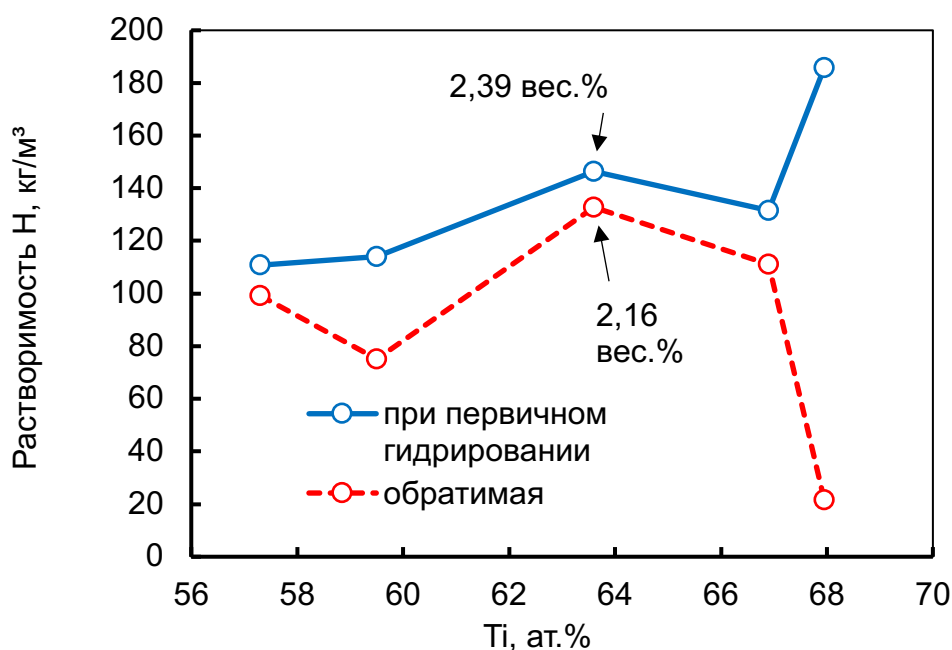


Рисунок 3.40. Емкость разработанных материалов при первичном гидрировании и их обратимая водородная емкость

На рисунке хорошо видно, что 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) емкости 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 Ti₂Fe, близкое к 42 об. %.

Выводы

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 - β -Ti и Ti_2Fe , водородная емкость которых является существенно более высокой, чем водородная емкость основной фазы TiFe. При этом выполняется закон аддитивности – суммарная водородная емкость материала оказывается равной сумме емкостей его фазовых составляющих.

2. Насыщение водородом β -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 емкости является увеличение содержания в структуре материала метастабильной интерметаллидной фазы Ti_2Fe .

3. Перспективным методом получения высоких содержаний Ti_2Fe в структуре материалов системы Ti-Fe является использование взрывного прессования смесей порошков титана и железа. На режимах с локализованной пластической деформацией и струйными течениями материала частиц, наблюдается образование 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. Однако при этом в структуре материала остаются непрореагировавшие до конца частицы титана и железа.

4. Для обеспечения полного протекания реакционного взаимодействия исходных компонентов порошковой смеси и формирования структуры с максимальным содержанием Ti_2Fe при минимальном содержании β -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).

5. 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 Ti₂Fe, 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- (TiFe + Ti₂Fe) или трехфазные (TiFe + Ti₂Fe + $\beta\text{-Ti(Fe)}$) структуры.

6. Необходимое для образования жидкой фазы, полного растворения в ней исходных компонентов и формирования интерметаллидных фаз время выдержки при температуре спекания не превышает 0,5...1 часа. При этом увеличение содержания титана до 68 ат.% обеспечивает рост доли Ti₂Fe в структуре материалов. При большем содержании Ti наблюдается снижение доли Ti₂Fe за счет увеличения количества образующихся в ходе эвтектического превращения TiFe и $\beta\text{-Ti}$. Ускоренное охлаждение в струе аргона дает возможность избежать эвтектического распада жидкой фазы и увеличить содержание Ti₂Fe в структуре материала.

7. Полученные многофазные материалы системы Ti-Fe не требуют активации и имеют более высокую емкость при первичном гидрировании, чем TiFe. При этом повышенная водородная емкость интерметаллидной фазы Ti₂Fe 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 Ti₂Fe, что обеспечивает повышение концентрации электронного газа в решетке последнего, снижение термодинамической стабильности соответствующего гидрида и делает возможным его распад при дегидрировании.

8. 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) емкости классического материала, состоящего только из TiFe (1,85 мас.%). При этом в структуре материалов оптимального состава содержится примерно одинаковое количество интерметаллидных фаз TiFe и Ti₂Fe, близкое к 42 об. %

ГЛАВА 4. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1 Изготовление прототипа аккумулятора

Схема Ni-MH аккумулятора (рис. 4.1), выполняющего функции химического источника тока имеет три основных элемента: катод, анод и щелочной раствор. В качестве катода выступает $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$. В качестве раствора обычно используют 6 М раствор KOH. Отрицательный элемент содержит материал, способный образовывать гидриды и дегидрироваться, и металлический токосъемник. Для предотвращения контакта электродов между ними размещается сепаратор.

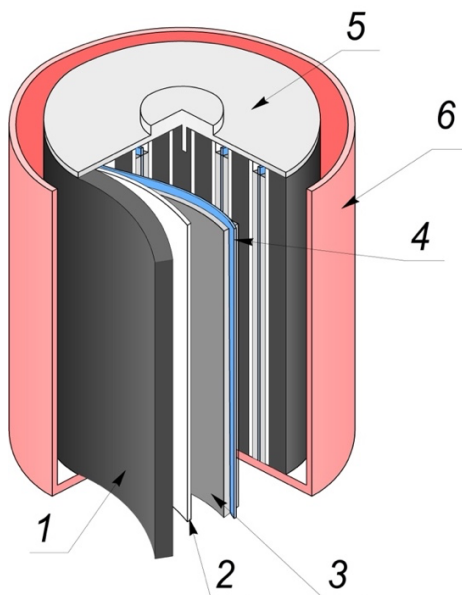


Рисунок 4.1. Схема Ni-MH аккумулятора

1 - $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$; 2 – сепаратор; 3 - металл/металлогидрид;
4 – токосъемник; 5 – положительный пин; 6 - корпус

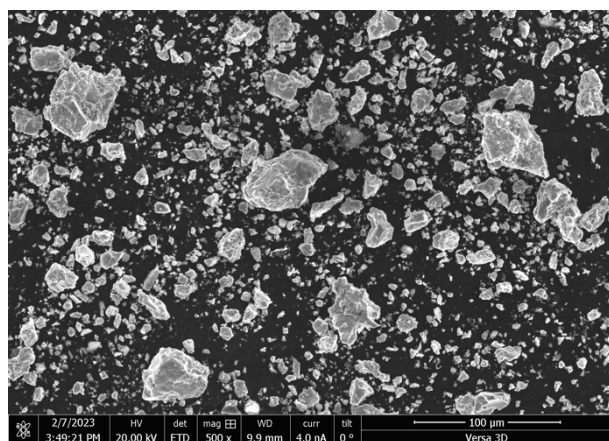
В качестве связующих добавок обычно применяют политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сажу. Они добавляются к измельченному сплаву и замешиваются до однородной порошковой смеси и затем спрессовываются с токосъемником при небольших давлениях. Данные добавки отличаются химической инертностью и способностью в смеси с измельченным сплавом создавать вязкие прессовки.

Наилучшие результаты при исследовании различных составов "ИМС-связующее" для сплавов Ti-Fe были получены при использовании политетрафторэтилена (ПТФЭ). Исследование таких материалов методами резистометрии и электронной микроскопии показало [137], что они представляют собой высокопористые материалы с определенной, в зависимости от соотношения компонентов (ИМС/ПТФЭ), границей контакта между металлическими частицами.

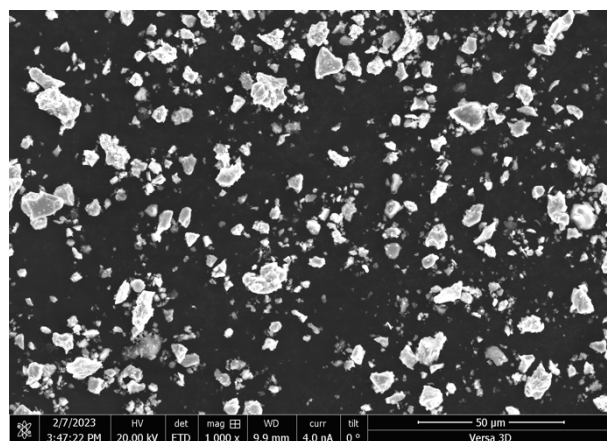
Для достижения промышленной пригодности применяются измельченные сплавы на основе ИМС. Это помогает увеличить площадь контакта рабочего материала со средой, уменьшить пути, требуемые для прохождения водорода внутрь сплавов. Повышение водородной емкости, как основного рабочего свойства материала, измельчённого материала при этом возрастает пропорционально росту площади относительной удельной поверхности ИМС.

Для получения сплава на основе интерметаллических соединений системы титан-железо в наших исследованиях было применено взрывное нагружение порошковой смеси с содержанием титана 67 ат.% и последующая термическая обработка в герметичной ампуле с нагревом и выдержке при температуре 1100 °С.

После получения сплава было произведено его измельчение в ручной ступке из корунда (α -оксид алюминия Al_2O_3) с отсеиванием фракции меньше 40 мкм. (рис 4.2, б). Отдельные частицы измельченного порошка имели многофазную структуры (рис. 4.3).

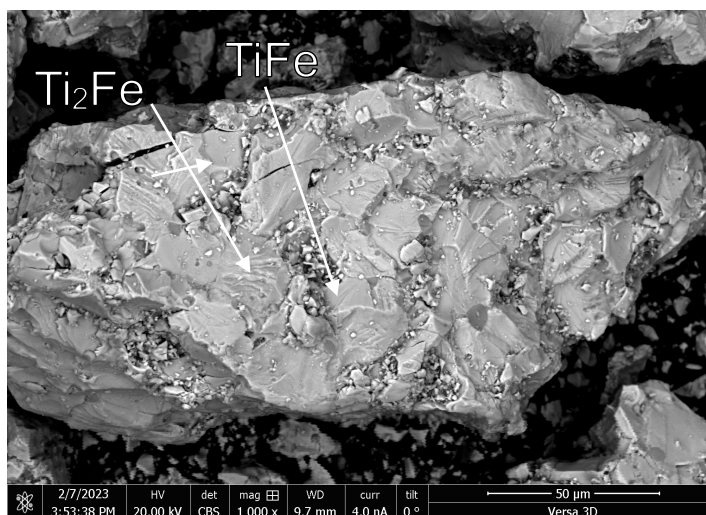


а

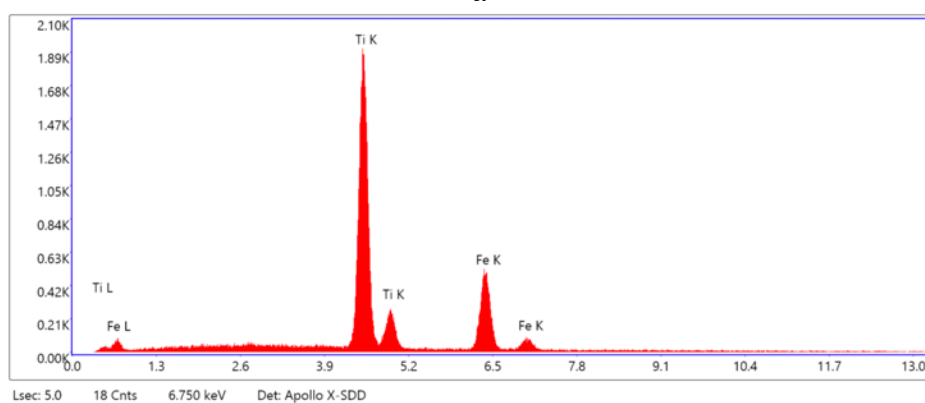


б

Рисунок 4.2. Вид измельченного сплава $Ti_{67}Fe_{33}$, после измельчения (а) и просеивания до 40мкм (б)



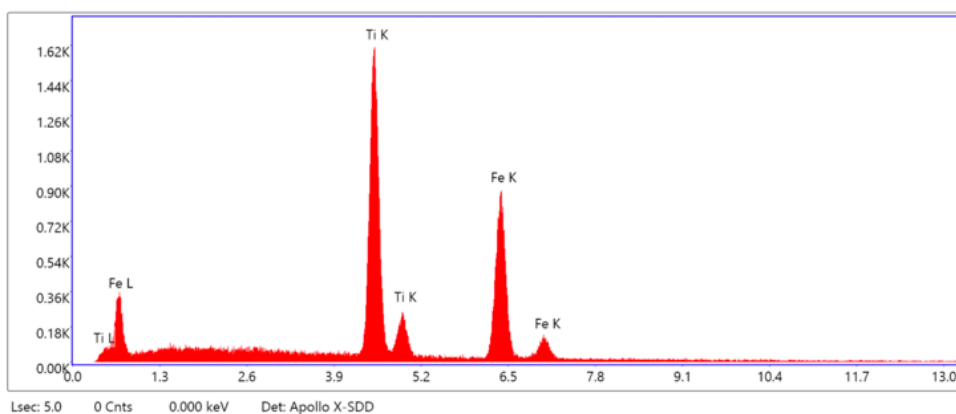
а



eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
TiK	63.6	67.1	6220.5	2.1	0.6480	1.0039	0.9872	1.0282
FeK	36.4	32.9	1820.7	3.8	0.3344	0.9926	0.9209	1.0048

б



eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
TiK	47.0	50.9	5156.2	2.4	0.4876	1.0056	0.9815	1.0503
FeK	53.0	49.1	2982.4	3.1	0.4972	0.9946	0.9408	1.0033

в

Рисунок 4.3. Вид частицы измельчённого сплава (а) и химический состав ее составляющих (б и в)

Процесс изготовления прототипа металлгидридного аккумулятора с применением разработанных сплавов состоял из нескольких этапов:

1. Смешение измельченного сплава $Ti_{67}Fe_{33}$ с связующим (ПТФЭ, размер $<50\mu m$), в соотношении 95% рабочего сплава, остальное связующие.

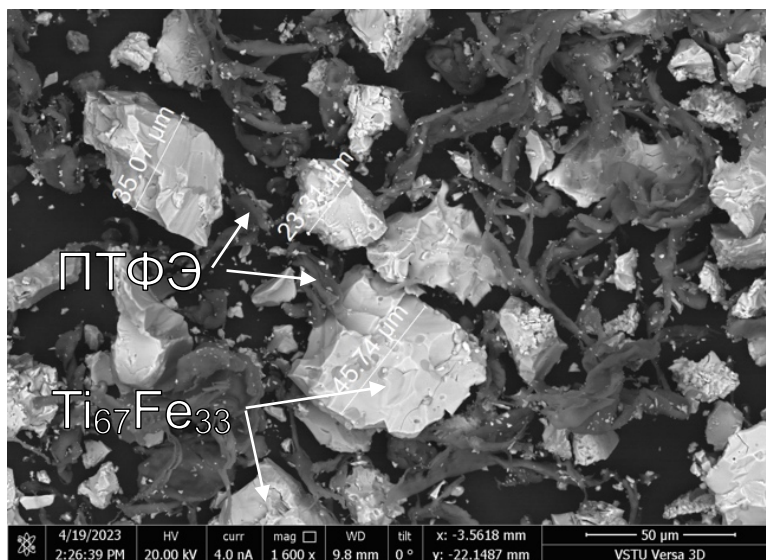


Рисунок 4.4. Измельченный сплав $Ti_{67}Fe_{33}$ + ПТФЭ

2. Нанесение на токосъемник 0,5 г. полученной порошковой смеси тонким слоем с подпрессовкой.

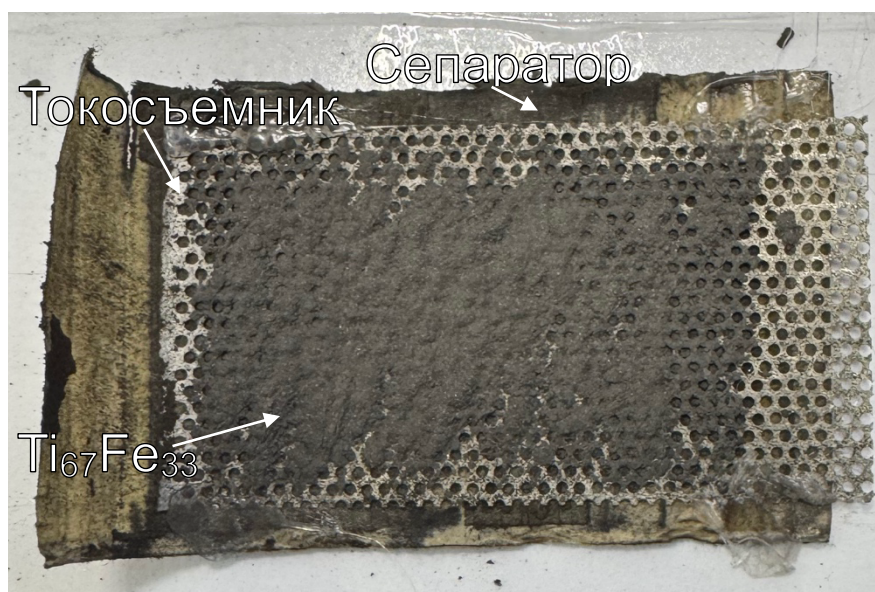


Рисунок 4.5. Вид токосъемника с нанесенным материалом

3. Комплектование элементов аккумулятора в корпус аккумулятора, с использованием токосъемника, сепаратора, контрэлектрода $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ серийного производства фирмы «Ergolux»
4. Установка аккумулятора в электрохимическую ячейку с эталонным электродом сравнения (Hg/HgO) и 6 моль/л раствором КОН в качестве электролита.

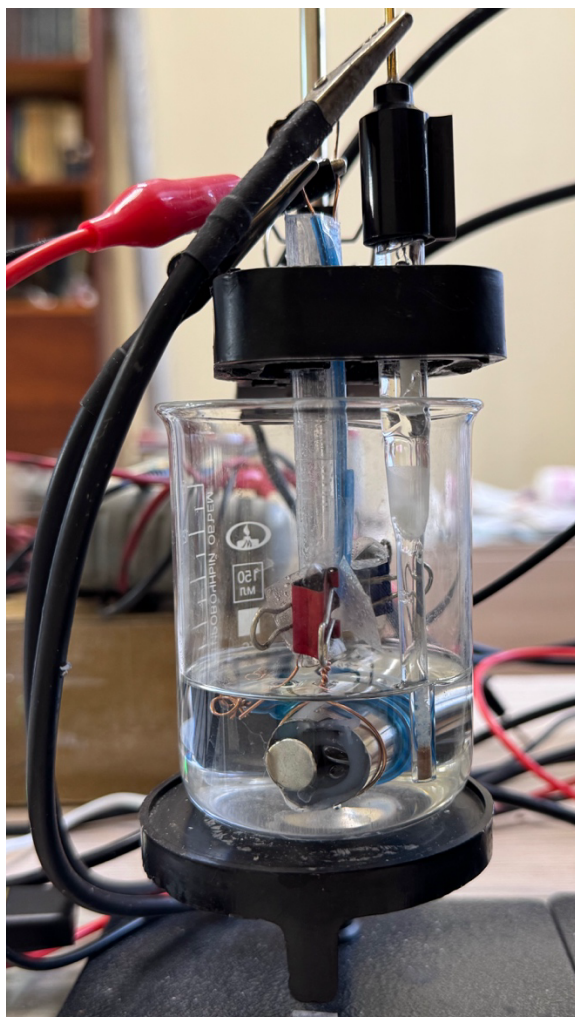


Рисунок 4.6. Вид электрохимической ячейки с прототипом аккумулятора

4.2 Сравнительные испытания материалов

Процесс проверки рабочих характеристик аккумулятора производился зарядом и разрядом аккумулятора на постоянном токе.

Время заряда составляло 10 часов, чтобы убедиться, что рабочий электрод полностью заряжен при постоянной плотности тока -25 мА/г . Затем при плотности

тока 10 мА/г аккумулятор разряжался до тех пор, пока его потенциал относительно электрода сравнения не снизится до общепринятой отметки в -0,6 В.

На рис. 4.7 приведены кривые изменения потенциала в процессе заряда и разряда сплава $Ti_{67}Fe_{33}$. Процесс стабильной работы материала при разрядке характеризуется наличием на кривой относительно плоского горизонтального плато, означающего процедуру разряда, контролируруемую переносом заряда, в то время как крутая часть указывает на то, что снижение потенциала в основном контролируется истощением содержания суперияльных атомов водорода.

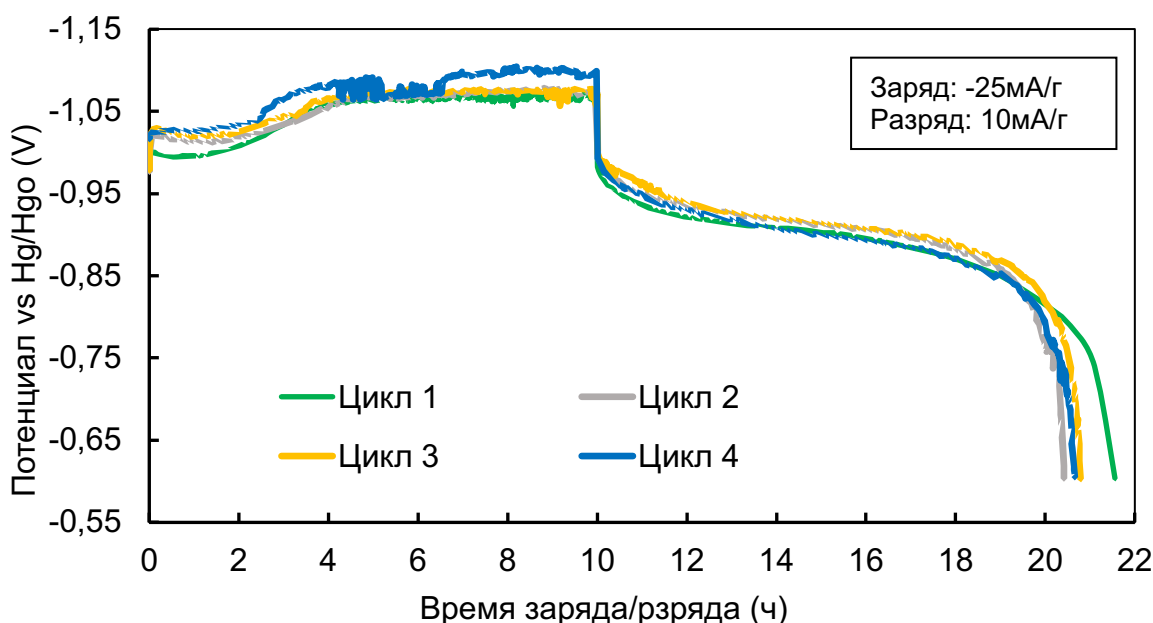


Рисунок 4.7. Кривые заряда/разряда для первых 4 циклов сплава $Ti_{67}Fe_{33}$

Выходная мощность аккумуляторной батареи напрямую отражается характером изменения потенциала разряда во времени. В частности, выходная мощность более стабильна, если изменение разрядного потенциала с увеличением отданного при разрядке тока мало. Принято считать, что потенциальная характеристика связана с внутренним сопротивлением батареи, которое в основном определяется диффузией атомов водорода внутри гидрида металла.

Разрядная емкость разработанного материала для первого цикла (рис. 4.8), является максимальной, что подтверждает отсутствие необходимости в его предварительной активации и положительное влияние на процесс

гидрирования/дегидрирования наличия в структуре материала фаз, образующих оксидные пленки, не препятствующие проникновению водорода внутрь него при насыщении водородом и в обратном направлении при разрядке.

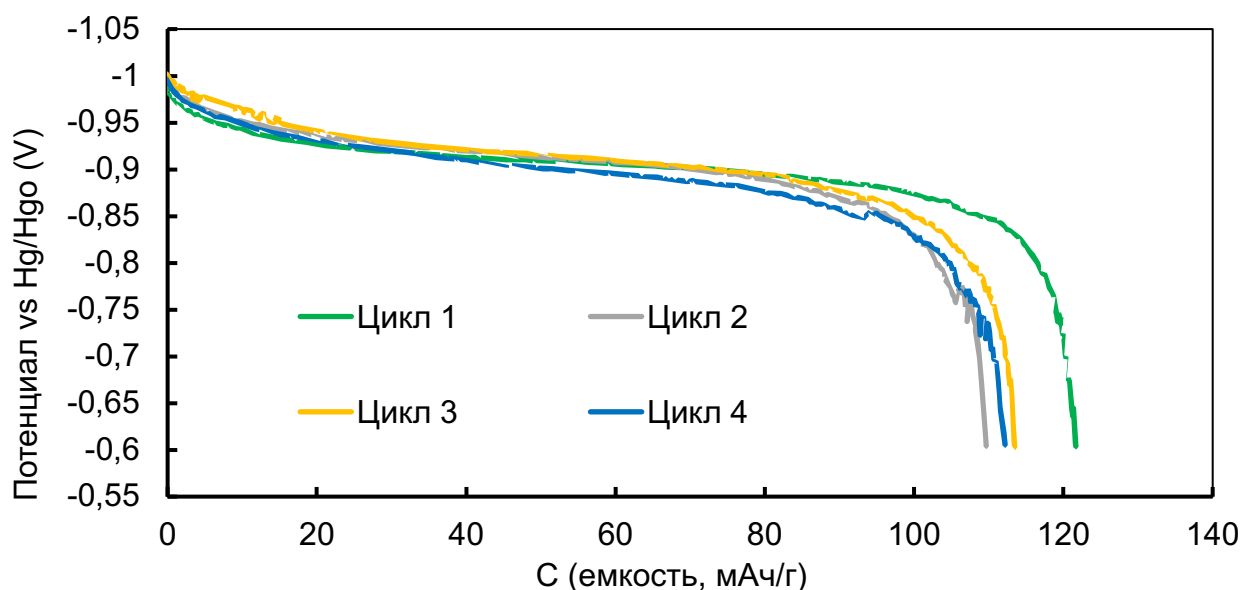


Рисунок 4.8. Кривые разрядного потенциала композита $Ti_{67}Fe_{33}$

Известно, что сплавы на основе ИМС системы Ti-Fe обычно склонны к снижению разрядной емкости при увеличении количества циклов заряда/разряда. Считается, что это снижение связано с необратимым окислением электрода в 6М растворе КОН. Чем больше число циклов, тем толще будет оксидный слой, длиннее путь, который необходимо проделать водороду до проникновения в материал, и тем ниже будет значение заряда, поглощенного в течение выбранного для проведения процесса гидрирования временного интервала. Другими словами, образование слоев оксидов железа и титана на поверхности материала во время процесса заряда-разряда снижает разрядную емкость за счет того, что предотвращает поглощение водорода на стадии зарядки [136].

В нашем случае разрядная емкость полученного материала действительно имеет максимальное значения при первом цикле испытаний, однако, последующего резкого снижения разрядной ёмкости не наблюдается, что, по-видимому, обусловлено наличием фазы Ti_2Fe , образующей на своей поверхности окислы, хорошо пропускающие водород (рис. 4.8). Небольшое снижение емкости на втором

цикле испытаний при этом можно объяснить вполне ожидаемым переходом фиксируемого в опытах её значения от значения емкости первичного гидрирования к значению обратимой водородной емкости.

Известно, что при различной плотности тока материалы способны показывать различные значения емкости. Нами были проверены плотности тока разряда 10 и 5 мА/г (плотность тока заряда во всех случаях составляла -25 мА/г). Результаты исследования представлены на рисунке 4.9. Лучшую разрядную емкость, как и следовало ожидать, материал показал при плотности тока 5 мА/г и ее величина составила 141,6 мАч/г.

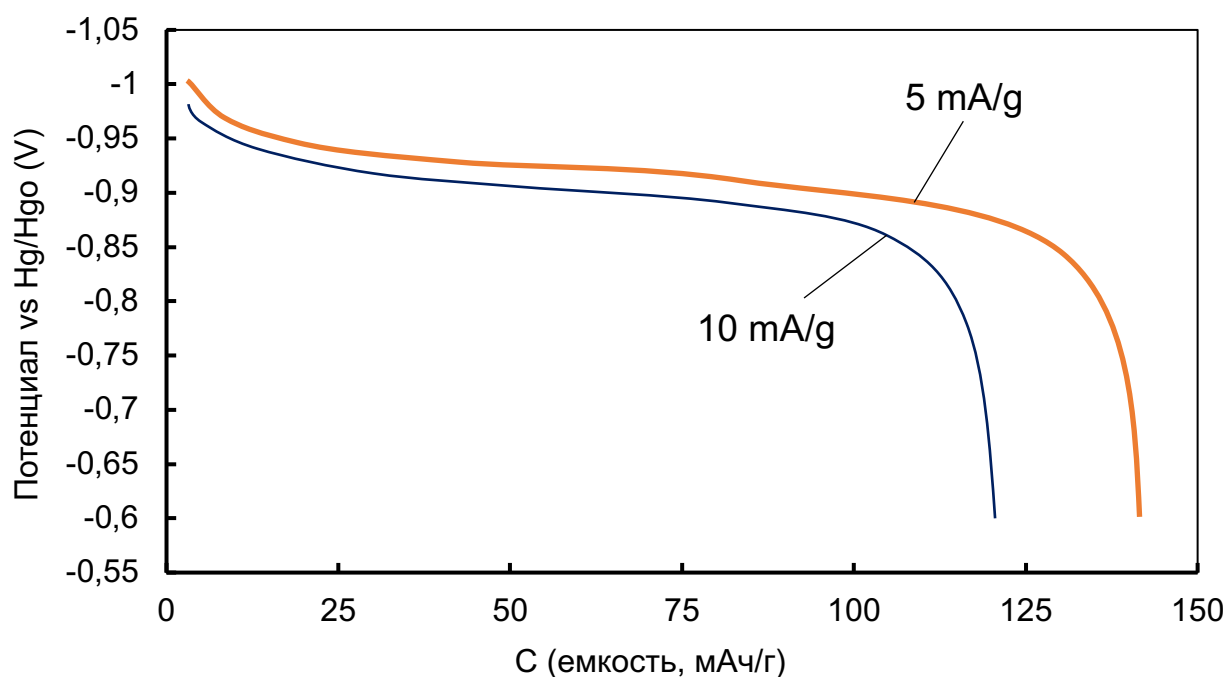
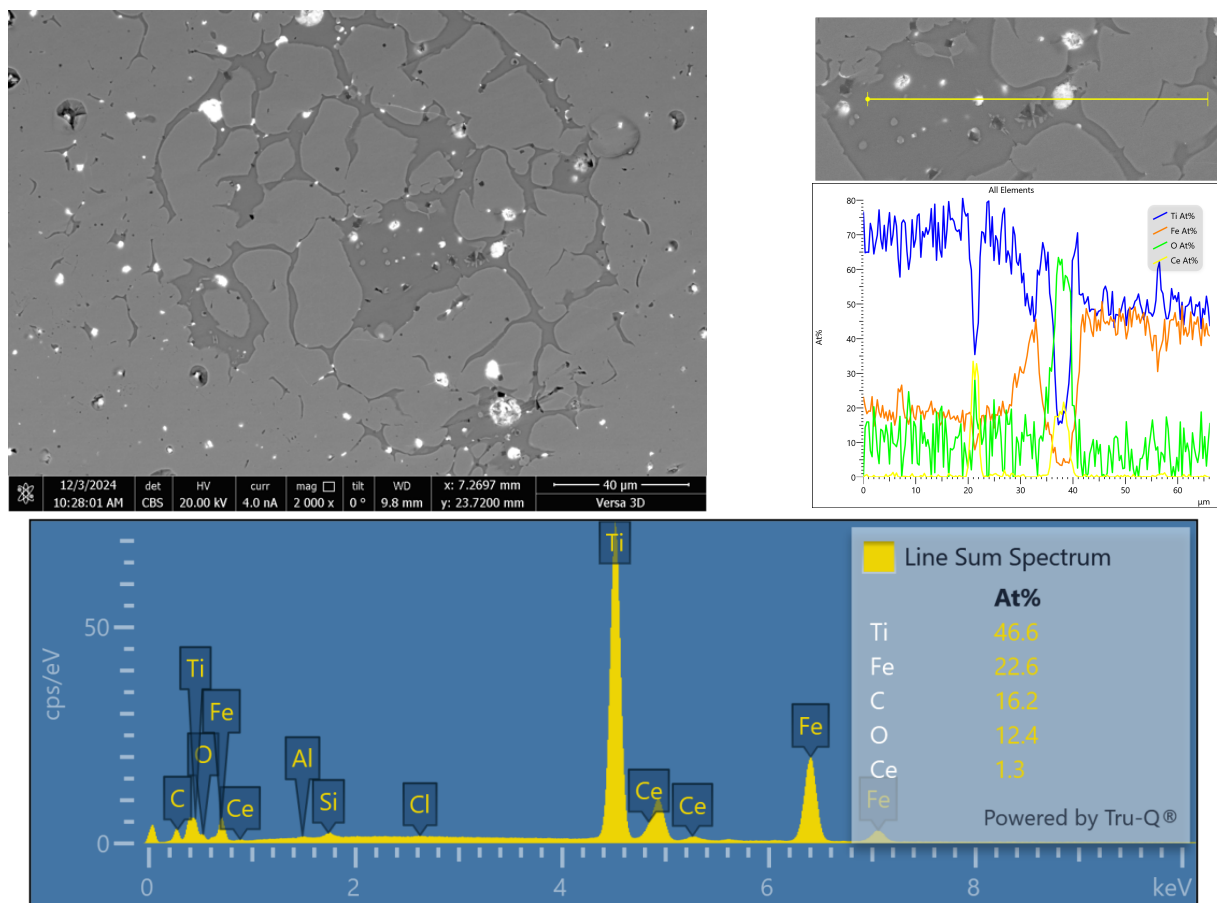
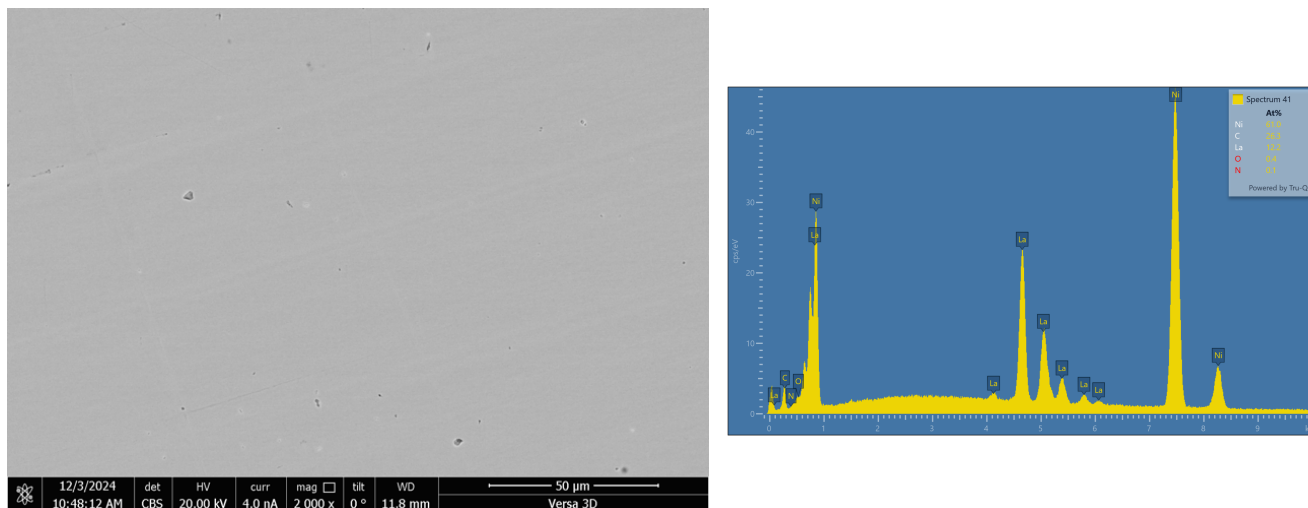


Рисунок 4.9. Разрядная емкость сплава $Ti_{67}Fe_{33}$ при различных плотностях тока разряда

С целью решения вопроса о целесообразности практического использования разработанных сплавов для хранения водорода по аналогичной методике (включая изготовление прототипа аккумулятора) были проведены электрохимические испытания некоторых уже известных сплавов на основе ИМС, применяемых в промышленности: легированного марганцем $TiFe$, содержащего в своем составе интерметаллид $TiFe$, твердый раствор на основе $\beta-Ti$ и примеси соединений церия (рис. 4.10, а), и однофазного $LaNi_5$ (рис. 4.10, б), полученных традиционными методами.



а)



б)

Рисунок 4.10. Структура и химический состав сплавов а) TiFe+Mn и б) LaNi₅

На первом цикле заряда/разряда сплавы TiFe+Mn и LaNi₅ демонстрируют резкий спад кривой разрядной емкости без плато контролируемого диффузией переноса заряда (рис. 4.11), что говорит о необходимости предварительной

активации этих материалов для обеспечения возможности протекания процесса их насыщения водородом.

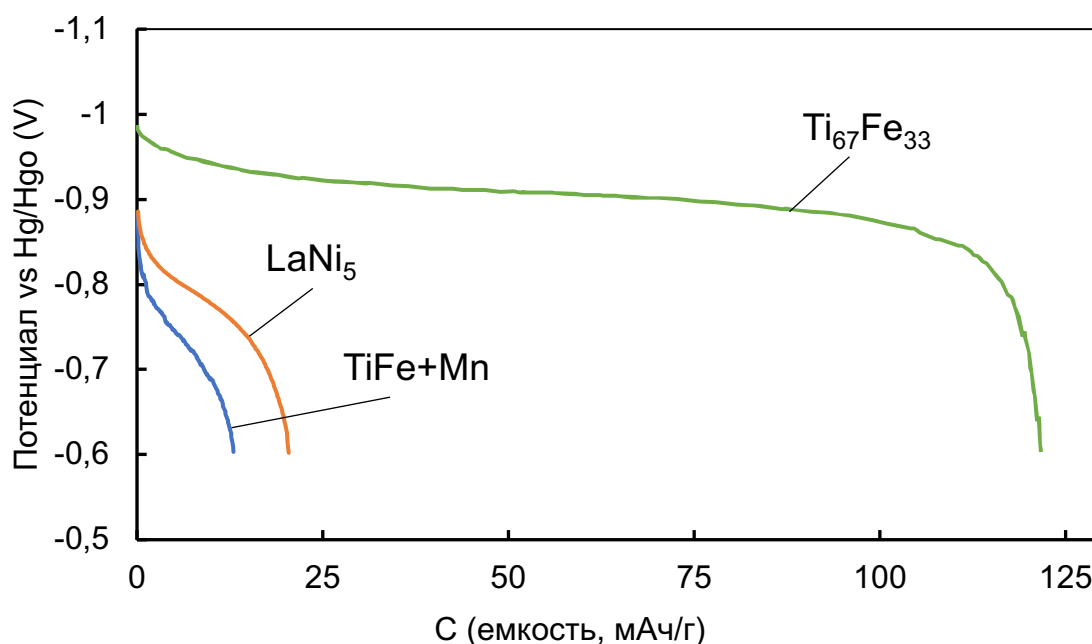


Рисунок 4.11. Разрядная емкость сплавов после первого цикла заряда

При последующих циклах заряда/разряда прототип с рабочим сплавом TiFe+Mn не проявляет признаков практически значимой тенденции к увеличению емкости (рис. 4.12, а). LaNi₅, напротив, с нарастанием числа циклов демонстрирует тенденцию к увеличению разрядной ёмкости (рис. 4.12, б). Это говорит о протекании процессов его активации при циклическом гидрировании/дегидрировании, но для выхода на рабочий режим этому материалу, требует не менее 20 циклов заряда-разряда.

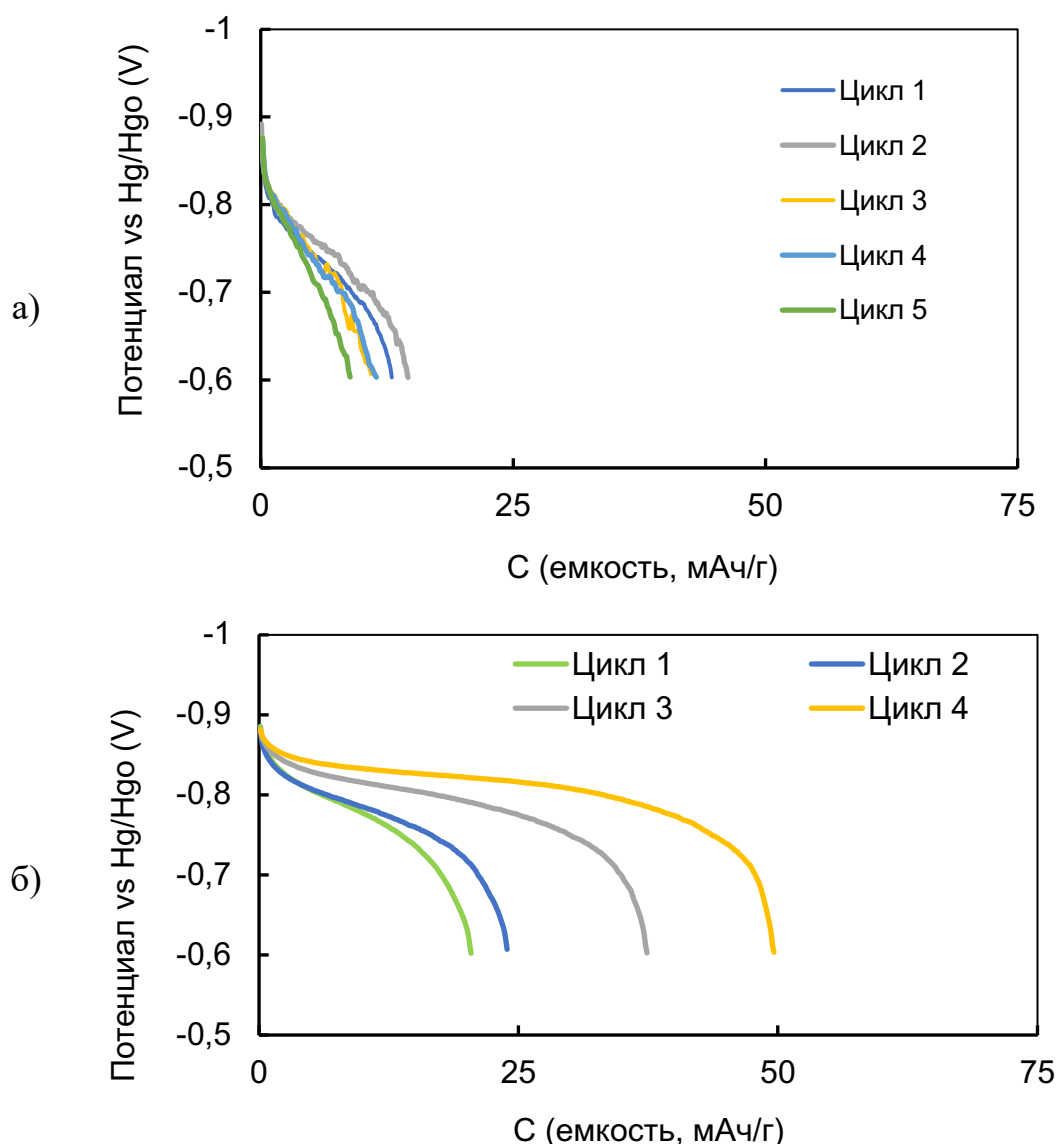


Рисунок 4.12. Разрядная емкость сплавов в зависимости от количества циклов заряда-разряда: а - TiFe+Mn, б - LaNi₅

Причиной низких емкостных характеристик сплава TiFe-Mn, могут являться оксидные пленки на поверхности TiFe и β -Ti, неспособные пропускать водород, и отсутствие в структуре Ti₂Fe, на поверхности которого возможно образование пассивирующего слоя, содержащего оксид Ti₄Fe₂O_{1-x}, проницаемый для водорода.

Согласно [136], для активированных материалов с рабочим TiFe, разрядная емкость уменьшается даже после одного цикла заряда/разряда и падает до 51,5 мАч/г уже во втором цикле. Это говорит о том, что рассматриваемые условия гидрирования/дегидрирования сами по себе способствуют формирования пассивирующих слоев на поверхности TiFe, что оказывает деактивирующее воздействие на материал и объясняет, почему в случае не активированного

материала TiFe+Mn при повторении циклов заряда/разряда его емкость остается на небольших значениях и не только не растет, но и начинает уменьшаться из-за утолщения оксидного слоя.

На рис 4.13 приведена полученная экспериментально зависимость разрядной емкости разработанного и известных материалов от числа циклов заряда/разряда.

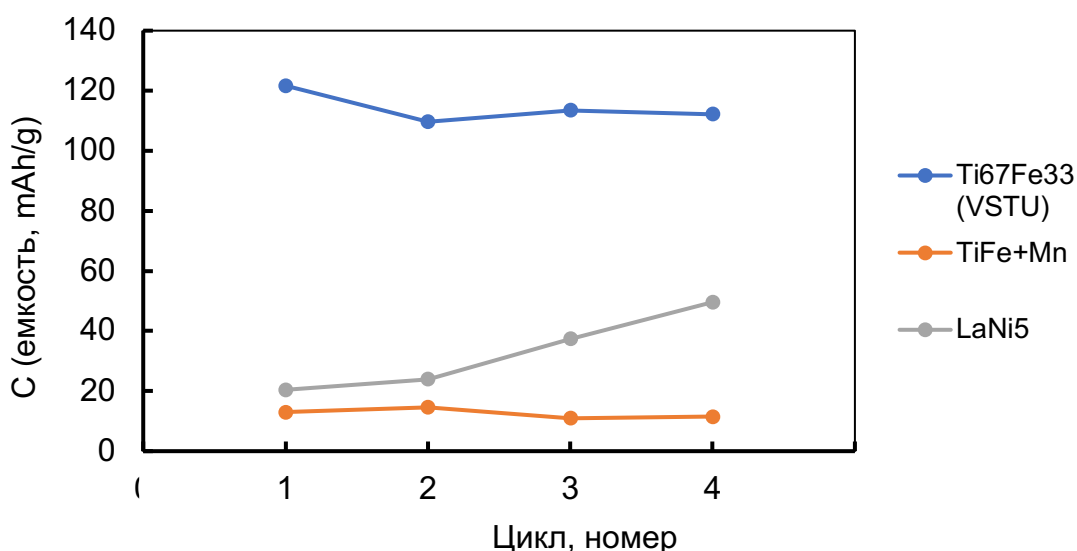


Рисунок 4.13. Эволюция разрядной способности с ростом числа циклов заряда/разряда.

Её рассмотрение показывает принципиальные преимущества при работе в щелочных растворах разработанного материала с повышенным содержанием титана и присутствием значительного количества интерметаллида Ti_2Fe в структуре, которые состоят в отсутствии необходимости активации и незначительном падении разрядной емкости с увеличением числа циклов заряда/разряда.

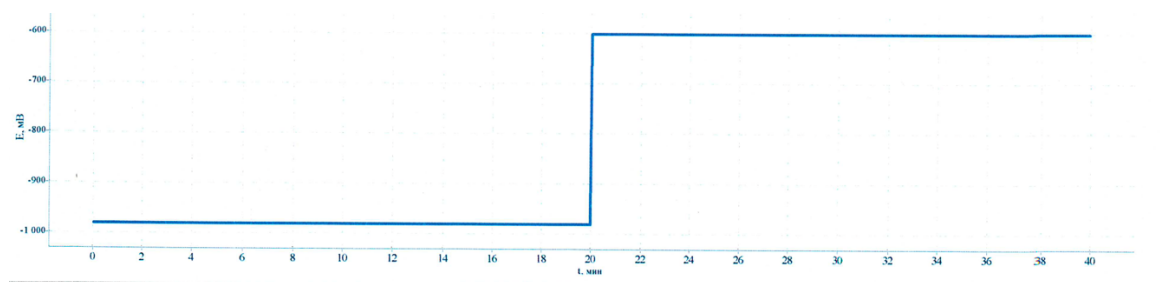
4.3 Рекомендации по получению материалов и их апробация

Разработанная технология позволила получить сплавы, не требующие активации и содержащие в своей структуре фазы TiFe, Ti₂Fe и Ti₄Fe (β -Ti).

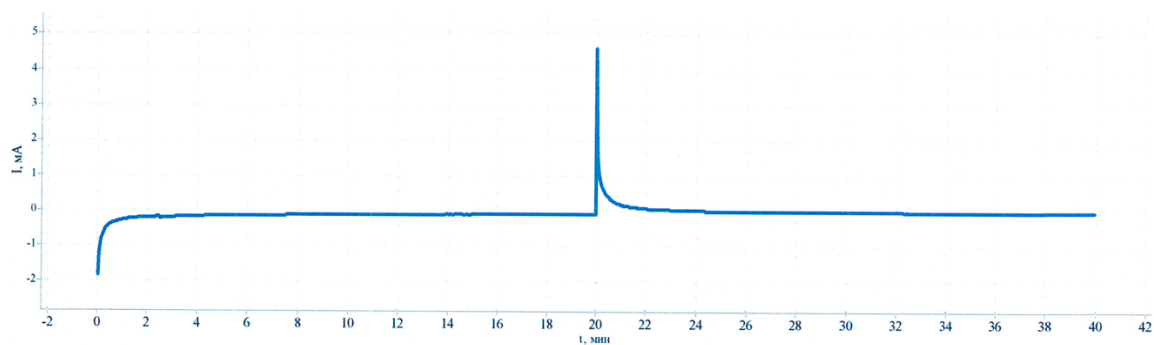
Образец материала, полученный взрывным прессованием смеси порошков титана (58,8 ат. %) и железа (41,2 ат. %) с последующим реакционным спеканием при температуре 1100°C, состоящий из 71,7 % TiFe, 15,6 % Ti₂Fe и 9,0 % Ti₄Fe с содержанием примесей Ti (C,N) и Ti₂O в количестве 3,8 % был передан в химическую лабораторию ЦЗЛ «РУСАЛ Волгоград» для проведения испытаний по гидрированию/дегидрированию материала в условиях, близких к условиям работы Ni-MH аккумуляторов. Перед испытаниями образцы не проходили процесс активации, транспортировка до места испытаний осуществлялась на воздухе.

Испытания проводились при атмосферном давлении и температуре 25°C на потенциостате Р-40 Х (Electrochemical Instruments, Россия) в трехэлектродной ячейке с 9 М водным раствором KOH в качестве электролита, Ni(OH)₂/NiOOH - противозлектродом и Hg/HgO - электродом сравнения. Потенциал насыщения устанавливался равным -0,98 В, потенциал разрядки -0,6 В. Были проведены потенциостатические испытания (рис.4.14. а, б) и снята вольтамперограмма циклического заряда-разряда (рис. 4.15. а, б, в).

Разработанный сплав, показал стабильность работы при первичном и последующих циклах гидрирования/дегидрирования. Области заряда и разряда имели ровные очертания и близкую по абсолютной величине площадь, что свидетельствует о стабильности работы сплава в щелочном растворе.

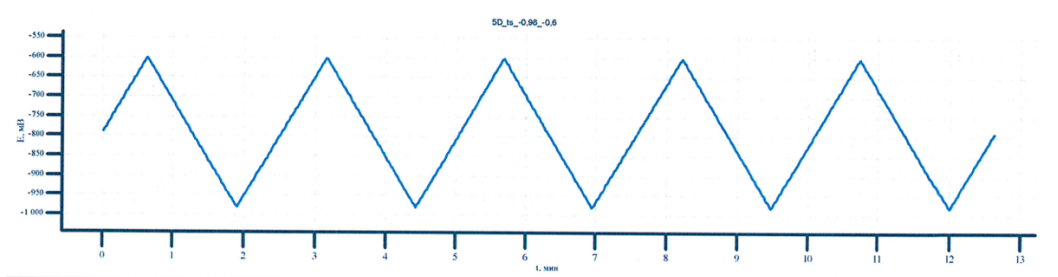


а)

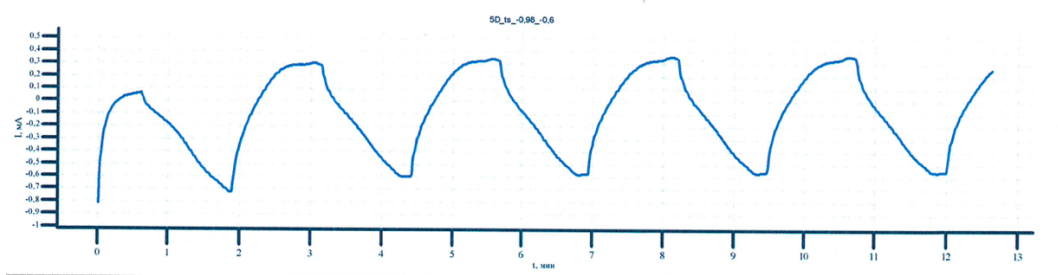


б)

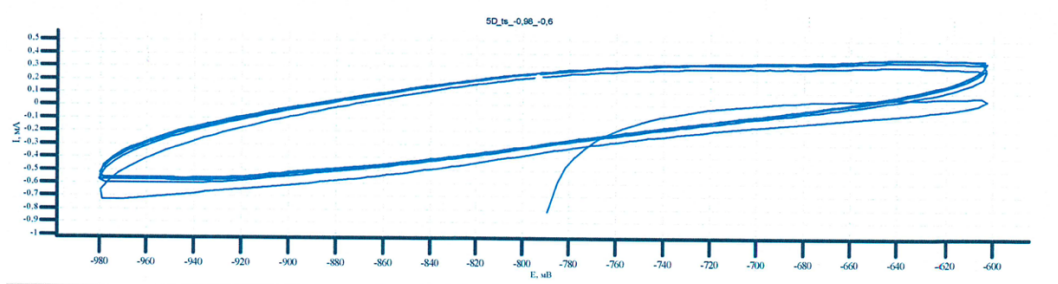
Рисунок 4.14. Результаты потенциостатических испытаний



а



б



в

Рисунок 4.15. Результаты проведения циклического заряда-разряда

Положительные результаты испытаний позволяют заключить, что разработанный материал может быть использован на производстве для изготовления анодных рабочих элементов электрохимических энергетических установок.

Для проведения испытаний по активации и поглощению водорода в Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет») был передан образец материала, полученный взрывным прессованием смеси порошков титана (64 ат. %) и железа (36 ат. %) с последующим реакционным спеканием при температуре 1100°C и содержащий в своей структуре 45,7 % TiFe, 33,1 % Ti₂Fe и 13,4 % Ti₄Fe (рис. 4.16).

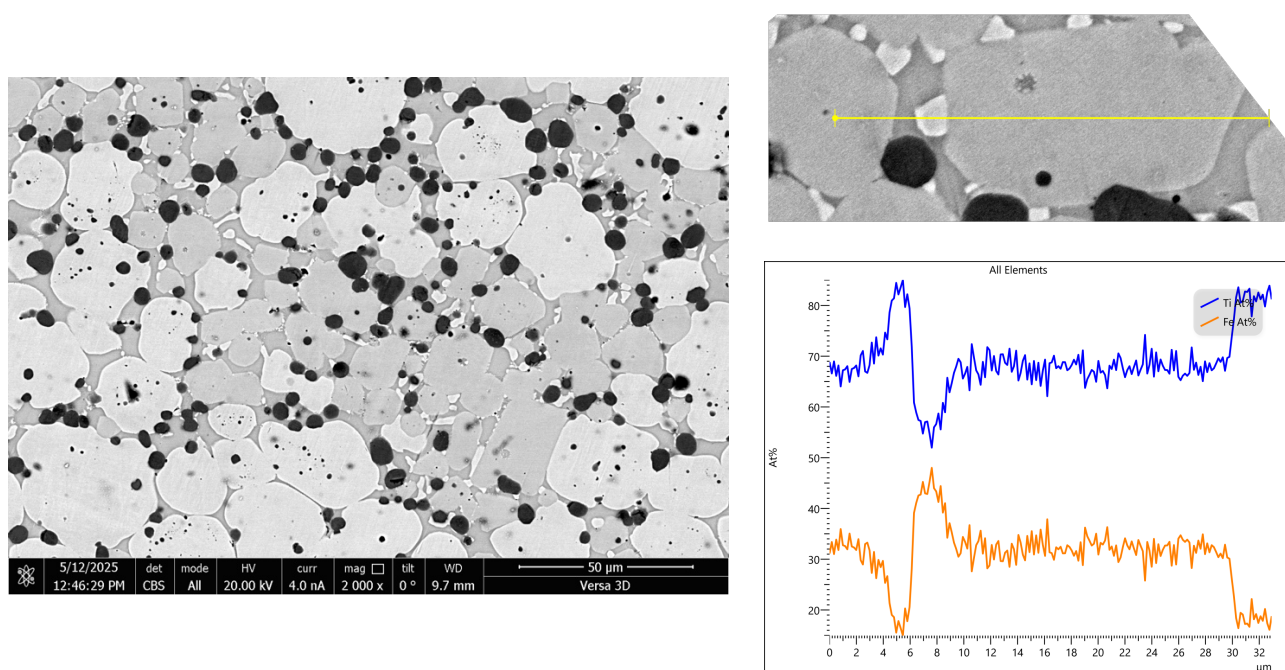


Рисунок 4.16. Структура и химический состав фаз исследуемого сплава Ti₆₄Fe₃₆

Исследование проводили методом реактивного шарового помола в атмосфере водорода на планетарной шаровой мельнице МП4/0.5. Исходное давление водорода составляло 30-31 атм. Процесс проводили при частоте вращения 400-450 об/мин. Соотношение массы шаров к массе порошка было принято равным 40:1; для этого 4 г сплава (в виде кусков размером до 8 мм) помещали в стальную ампулу

(калиброванный объем 100 см³) вместе с 30 стальными шарами общей массой ~160,0 г. Ампула, оснащенная датчиком давления, была изготовлена в лабораторных условиях. Кинетику поглощения водорода контролировали путем измерения падения давления в ампуле после каждого сеанса измельчения, предварительно охлаждая ее до комнатной температуры (20-25 °С). Результаты испытания приведены на рис. 4.17.

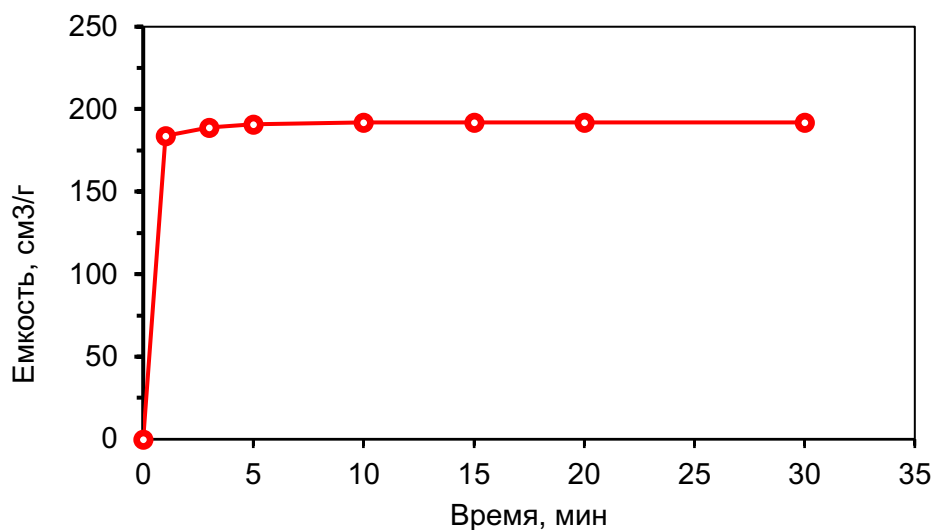


Рисунок 4.17. Поглощение водорода в процессе испытания

Проведенные испытания подтвердили способность материала к поглощению водорода без предварительной активации. Процесс гидрирования протекал без инкубационного периода и обеспечил поглощение водорода в объеме до 190 см³/г в течение 2,5 минут обработки.

Практические рекомендации для получения материалов на основе ИМС системы Ti-Fe заключаются в подборе оптимального состава порошковой смеси и назначении режима прессования и последующей термической обработки прессовок. На основании проведенных исследований можно рекомендовать режимы получения и состав порошковых смесей, приведенные в табл. 4.1, и обеспечивающие получение сплавов с оптимальной структурой и фазовым составом.

Таблица 4.1

Рекомендуемые параметры взрывного нагружения, термической обработки и состав порошковых смесей

Состав порошковой смеси, ат.%	Схема взрывного нагружения	Параметры взрывного прессования				Расчетная температура разогрева порошка при сжатии, °С	Режим термической обработки
		H, мм	Высота слоя порошка, мм	δ , мм	h, мм		
Ti 62-66 Fe 34-38	Плоскопараллельная	90-100	7	7	1	800	Нагрев и выдержка при 1100 °С

При проведении технологических операций мер по защите исходных материалов и заготовок от контакта с воздухом (кроме операции спекания) не требуется.

Предложенная технология позволяет получать материалы с высоким содержанием интерметаллических фаз TiFe и Ti₂Fe в структуре и гарантирует отсутствие необходимости их активации и высокие показатели обратимой водородной емкости.

Выводы

1. Наличие в составе водородаккумулирующего материала системы Ti-Fe метастабильного интерметаллида Ti_2Fe приводит к устранению необходимости проведения активации материала как при его использовании в качестве отрицательно элемента Ni-MH аккумуляторов, так и в условиях гидрирования в газовой фазе, что обеспечивает ряд технологических преимуществ по сравнению с традиционно используемыми материалами на основе TiFe и $LaNi_5$.

2. Высокие показатели обратимой водородной емкости, 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в диссертационной работе комплекс исследований позволил сформулировать основные выводы:

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 - β -Ti и Ti_2Fe , водородная емкость которых является существенно более высокой, чем водородная емкость основной фазы TiFe.

2. Насыщение водородом β -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 емкости 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 β -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 Ti₂Fe, 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- (TiFe + Ti₂Fe) или трехфазные (TiFe + Ti₂Fe + $\beta\text{-Ti(Fe)}$) структуры.

5. Полученные многофазные материалы системы Ti-Fe не требуют активации и имеют более высокую емкость при первичном гидрировании, чем TiFe. При этом повышенная водородная емкость интерметаллидной фазы Ti₂Fe 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 Ti₂Fe, что обеспечивает повышение концентрации электронного газа в решетке 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) емкости классического материала, состоящего только из TiFe (1,85 мас.%). При этом в структуре материалов оптимального состава содержится примерно одинаковое количество интерметаллидных фаз TiFe и Ti₂Fe, близкое к 40 об. %

7. Отсутствие необходимости активации, высокие показатели обратимой водородной емкости, 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.

Список использованных источников

1. Тарасов, Б. П. Металлогидридные системы обратимого хранения водорода / Б. П. Тарасов // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2003. – № S1. – С. 38-39.
2. Hydrogen storage properties of Mg–TM–La (TM= Ti, Fe, Ni) ternary composite powders prepared through arc plasma method / J. Zou H. Guo, X. Zeng, Si Zhou [и др.] // International journal of hydrogen energy. – 2013. – Т. 38, №. 21. – С. 8852-8862.
3. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation / J. O Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, O. M. Popoola // International journal of hydrogen energy. – 2019. – Т. 44, №. 29. – С. 15072-15086.
4. Rusman N. A. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications / N. A. A. Rusman, M. Dahari // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Т. 41, №. 28. – С. 12108-12126
5. Wolf E. Large-scale hydrogen energy storage / E. Wolf // Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing. – Elsevier, 2015. – С. 129-142.
6. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов / Б. П. Тарасов, В. В. Бурнашева, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртысь // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 12(32). – С. 14-37.
7. Combination of nanosizing and interfacial effect: Future perspective for designing Mg-based nanomaterials for hydrogen storage / Y. Jia, C. Sunc, S. Shen [и др.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Т. 44. – С. 289-303.
8. Фомин В. М. Водородная энергетика и современный транспорт / В. М. Фомин, Д. В. Шевченко // Транспорт на альтернативном топливе. – 2012. – №. 2 (26). – С. 56-60.
9. Barron A. R. Nanomaterials for alternative energy sources / A. R. Barron, J. Humphrey // Dalton Transactions. – 2008. – №. 40. – С. 5400-5413
10. Jongh P. E. Nanosizing and nanoconfinement: new strategies towards meeting hydrogen storage goals / P. E. Jongh, P. Adelhelm // ChemSusChem. – 2010. – Т. 3, №. 12. – С. 1332-1348.
11. Nano-Ni doped Li–Mn–B–H system as a new hydrogen storage candidate / P .Choudhury, S. Srinivasan, V. R. Bhethanabotla [и др.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Т. 34, №. 15. – С. 6325-6334.
12. Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review / L. Ouyang, J. Huang, H. Wang [и др.] // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – Т. 200. – С. 164-178.
13. Pistidda C. Solid-state hydrogen storage for a decarbonized society / C. Pistidda // Hydrogen. – 2021. – Т. 2, №. 4. – С. 428-443.

14. Hydrogen Storage by Reversible Metal Hydride Formation / P. Chen, E. Akiba, S. Orimo [и др.] // *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*. – 2016. – С. 763-790.
15. Тарасов Б. П. Сорбция водорода углеродными наноструктурами / Б. П. Тарасов, Н. Ф. Гольдшлегер // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2002. – №. 3. – С. 20-38.
16. Задорожный, М. Ю. Механосинтез и водородсорбционные свойства сплавов на основе нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe : специальность 05.16.09 "Материаловедение (по отраслям)" : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Задорожный Михаил Юрьевич. – Москва, 2013. – 24 с
17. Neutron diffraction study of α -iron titanium deuteride / P. Thompson, F. Reidinger, J. J. Reilly [и др.] // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1980. – Т. 10, №. 2. – С. L57.
18. Notten P. H. L. Electrocatalytic Hydride-Forming Compounds for rechargeable batteries / P. H. L. Notten, R. E. F. Einerhand // *Advanced Materials*. – 1991. – Т. 3, №. 7-8. – С. 343-350.
19. El-Kharouf A. Fuel-cell (hydrogen) electric hybrid vehicles / A. El-Kharouf, M. F. Kaya // *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance*. – Woodhead Publishing. – 2022. – С. 681-710.
20. Кулик О. П. Водородная энергетика: хранение и транспортировка водорода (обзор) / О. П. Кулик, Л. И. Чернышев // *Препринт НАН Украины, Ин-т проблем материаловедения им. ИИ Францевича*. – 2013.
21. Prabhukhot P. R., A review on solid state hydrogen storage material / P. R. Prabhukhot, M. M. Wagh, A. C. Gangal // *Advances in Energy and Power* 4 (2): 11-22, 2016. – 2016. – Т. 4. – С. 11-22.
22. Research progress of TiFe-based hydrogen storage alloys / Y. Zhang, C. Li, Z. Yuan [и др.] // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2022. – Т. 29, №. 4. – С. 537-551.
23. A study on crystal structure, bonding and hydriding properties of Ti–Fe–Ni intermetallics–Behind substitution of iron by nickel / K. D. Ćirić, A. Kocjan, A. Gradišek, V. J. Koteski [и др.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – Т. 37, №. 10. – С. 8408-8417.
24. Nickel–metal hydride battery using Nanocrystalline TiFe-type hydrogen storage alloys / E. Jankowska, M. Makowiecka, M. Jurczyk [и др.] // *Journal of alloys and compounds*. – 2005. – Т. 404. – С. 691-693.
25. Combinatorial synthesis of alloy libraries with a progressive composition gradient using laser engineered net shaping (LENS): Hydrogen storage alloys / M.

Polanski, M. Kwiatkowska, I. Kuncce, J. Bystrzycki // International journal of hydrogen energy. – 2013. – Т. 38, №. 27. – С. 12159-12171.

26. 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. – Т. 46, №. 77. – С. 38363-38369.

27. Hydriding combustion synthesis of TiFe / I. Saita, M. Sato, H. Uesugi, T. Akiyama // Journal of alloys and compounds. – 2007. – Т. 446. – С. 195-199.

28. Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline TiFe / E. A. Berdonosova, S. N. Klyamkin, V. Y. Zadorozhnyy [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Т. 688. – С. 1181-1185.

29. Chiang C. H. Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling / C. H. Chiang, Z. H. Chin, T. P. Perng // Journal of alloys and compounds. – 2000. – Т. 307, №. 1-2. – С. 259-265.

30. Dematteis E. M. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review / E. M. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas // Materials Advances. – 2021. – Т. 2, №. 8. – С. 2524-2560.

31. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view / G. Sandrock // Journal of alloys and compounds. – 1999. – Т. 293. – С. 877-888.

32. Lattice expansion as a measure of surface segregation and the solubility of hydrogen in α -FeTiH $_x$ / J. J. Reilly, J. R. Johnson, F. Reidinger [и др.] // Journal of the Less Common Metals. – 1980. – Т. 73, №. 1. – С. 175-182.

33. Characterization of microstructure and surface oxide of $Ti_{1.2}Fe$ hydrogen storage alloy / K. B. Park, T. W. Na, Y. Do Kim [и др.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Т. 46, №. 24. – С. 13082-13087.

34. An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication processes / G. K. Sujana, Z. Pan, H. Li [и др.] // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2020. – Т. 45, №. 5. – С. 410-427.

35. Lys A. Enhancing the hydrogen storage properties of A_xB_y intermetallic compounds by partial substitution: a short review / A. Lys, J. O. Fadonougbo, M. Faisal, // Hydrogen. – 2020. – Т. 1. – №. 1. – С. 38-63.

36. Задорожный В. Ю. Механохимический синтез и водородсорбционные свойства нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe / В. Ю. Задорожный, С. Н. Клямкин, С. Д. Калошкин // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, №. 10. – С. 1191-1196.

37. The use of metal hydrides in fuel cell applications / M. V. Lototsky, I. Tolj, L. Pickering [и др.] // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Т. 27, №. 1. – С. 3-20.

38. Microstructure and first hydrogenation properties of TiFe alloy with Zr and Mn as additives / A. K. Patel, A. Duguay, B. Tougas [и др.] // International journal of hydrogen energy. – 2020. – Т. 45, №. 1. – С. 787-797.
39. Ulate-Kolitsky E. First hydrogenation of mechanically processed TiFe-based alloy synthesized by gas atomization / E. Ulate-Kolitsky, B. Tougas, B. Neumann, // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Т. 46, №. 10. – С. 7381-7389.
40. Edalati K. Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences / K. Edalati, J. Matsuda, A. Yanagida // International journal of hydrogen energy. – 2014. – Т. 39, №. 28. – С. 15589-15594.
41. Lavrentyev A. A. Electronic structure of $Ti_4Fe_2O_x$ as determined from first-principles APW+ LO calculations and X-ray spectroscopy data / A. A. Lavrentyev, B. V. Gabrelian, P. N. Shkumat // Journal of alloys and compounds. – 2010. – Т. 492, №. 1-2. – С. 39-43.
42. Fruchart D. Structural and activation process studies of FeTi-like hydride compounds / D. Fruchart, M. Commandré, D. Sauvage // Journal of the Less Common Metals. – 1980. – Т. 74, №. 1. – С. 55-63.
43. Nagai H. Microstructure and hydriding characteristics of FeTi alloys containing manganese / H. Nagai, K. Kitagaki, K. Shoji // Journal of the Less Common Metals. – 1987. – Т. 134, №. 2. – С. 275-286.
44. A new approach to deal with the hysteresis phenomenon in hydride systems $TiFe_{1-x}M_x-H_2$ ($M= Mn, Ni$) / S. L. Isaack, E. A. Karakish, M. Soliman, E. El-Rafey // International journal of hydrogen energy. – 2004. – Т. 29, №. 15. – С. 1637-1642.
45. Mechanochemical synthesis of a TiFe nanocrystalline intermetallic compound and its mechanical alloying with third component / M. Y. Zadorozhnyi, S. D. Kaloshkin, S. N. Klyamkin [и др.] // Metal science and heat treatment. – 2013. – Т. 54. – С. 461-465.
46. Milling effect on the microstructural and hydrogenation properties of $TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$ alloy / A. Zeaiter, D. Chapelle, F. Cuevas [и др.] // Powder technology. – 2018. – Т. 339. – С. 903-910.
47. Chung H. S. Effect of partial substitution of Mn and Ni for Fe in FeTi on hydriding kinetics / H. S. Chung, J. Y. Lee // International journal of hydrogen energy. – 1986. – Т. 11, №. 5. – С. 335-339.
48. Lee S. M. Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of $TiFe_{1-x}M_x$ ($M= Ni, Co, Al$) alloys / S. M. Lee, T. P. Perng // Journal of alloys and compounds. – 1999. – Т. 291, №. 1-2. – С. 254-261.
49. Effect of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe / M. Bououdina, D. Fruchart, S. Jacquet [и др.] // International journal of hydrogen energy. – 1999. – Т. 24, №. 9. – С. 885-890.

- 50.** Fokin V. N. Study of the interaction with hydrogen and ammonia of titanium and its alloys with iron / V. N. Fokin, E. E. Fokina, B. P. Tarasov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – Т. 92. – С. 35-44.
- 51.** Hydrogen occupation in $Ti_4M_2O_y$ compounds ($M = Fe, Co, Ni, Cu$, and $y = 0,1$) and their hydrogen storage characteristics / T. Ha, Y. W. Cho, S. I. Lee [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Т. 891. – С. 162050.
- 52.** Guéguen A. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds $TiFe_{0.9}V_x$ and $TiFe_{0.8}Mn_{0.1}V_x$ ($x = 0, 0.05$ and 0.1) / A. Guéguen, M. Latroche // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Т. 509, №. 18. – С. 5562-5566.
- 53.** Manna J. First hydrogenation kinetics of Zr and Mn doped TiFe alloy after air exposure and reactivation by mechanical treatment / J. Manna, B. Tougas, J. Huot // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Т. 45, №. 20. – С. 11625-11631.
- 54.** Lv P. Effect of high zirconium content on hydrogenation properties and anti-poisoning ability of air-exposed TiFe alloy / P. Lv, Z. Liu // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Т. 8, №. 6. – С. 5972-5983.
- 55.** Manna J. Mechanical activation of air exposed TiFe+ 4 wt% Zr alloy for hydrogenation by cold rolling and ball milling / J. Manna, B. Tougas, J. Huot // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Т. 43, №. 45. – С. 20795-20800.
- 56.** Dematteis E. M. Fundamental hydrogen storage properties of TiFe-alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn / E. M. Dematteis, D. M. Dreistadt, G. Capurso // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 874. – С. 159925.
- 57.** Davids W. Advanced Ti-based AB and AB₂ hydride forming materials : дис. ... PhD / Davids Wafeeq. – Кейптаун, 2011. – 239 с.
- 58.** Bratanich T. I. Mechanical activation of hydrogen sorption with intermetallic compounds $LaNi_5$ and TiFe in powder systems / T. I. Bratanich, S. M. Solonin, V. V. Skorokhod // International journal of hydrogen energy. – 1995. – Т. 20, №. 5. – С. 353-355.
- 59.** Edalati K. Mechanism of activation of TiFe intermetallics for hydrogen storage by severe plastic deformation using high-pressure torsion / K. Edalati, J. Matsuda, M. Arita, // Applied Physics Letters. – 2013. – Т. 103, №. 14. – С. 143902-143902 (4).
- 60.** Singh B. K. Improved hydrogen sorption characteristics in $FeTi_{1+x}Mn$ material / B. K. Singh, A. K. Singh, O. N. Srivastava // International journal of hydrogen energy. – 1996. – Т. 21, №. 2. – С. 111-117.
- 61.** Lin Y. C. Kinetics study in Ti- Fe_2O_3 system by electro-thermal explosion method / Y. C. Lin, A. S. Shteinberg, P. J. McGinn, A. S. Mukasyan // International journal of thermal sciences. – 2014. – Т. 84. – С. 369-378.

62. Tomashchuk I. Metallurgical strategies for the joining of titanium alloys with steels / I. Tomashchuk, P. Sallamand // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – Т. 20, №. 6. – С. 1700764.
63. Шморгун В. Г. Химический состав диффузионной зоны в титаностальном композите / В. Г. Шморгун, О. В. Слаутин, Р. Е. Новиков // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2015. – №. 5. – С. 32-35.
64. Ulate-Kolitsky E. First hydrogenation of TiFe with addition of 20 wt.% Ti / E. Ulate-Kolitsky, B. Tougas, J. Huot // *Hydrogen*. – 2022. – Т. 3, №. 4. – С. 379-388.
65. Фокин В. Н. Исследование взаимодействия титана и его сплавов с железом с водородом и аммиаком / В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92, №. 1. – С. 39-48.
66. Zadorozhnyy V. Mechanochemical synthesis and hydrogenation behavior of (TiFe) 100-xNi alloys / V. Zadorozhnyy, E. Berdonosova, C. Gammer // *Journal of alloys and compounds*. – 2019. – Т. 796. – С. 42-46.
67. Тарасов Б. П. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода / Б. П. Тарасов, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртысь // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. 50. – №. 6. – С. 34-48.
68. Solid-state materials and methods for hydrogen storage: a critical review / K. L. Lim, H. Kazemian, Z. Yaakob, W. R. W. Daud // *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*. – 2010. – Т. 33, №. 2. – С. 213-226.
69. Electrochemical kinetic parameters of a metal hydride battery electrode / M. Tliha, H. Mathlouthi, J. Lamloumi, A. Percheron-Guegan // *International journal of hydrogen energy*. – 2007. – Т. 32, №. 5. – С. 611-614.
70. Mohammadi L. Ab-initio structural and electronic properties of the intermetallic compound TiFeH₂ / L. Mohammadi, B. Daoudi, A. Boukraa // *Computational Condensed Matter*. – 2015. – Т. 2. – С. 11-15.
71. Вербецкий, В. Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов : специальность 02.00.01 "Неорганическая химия" : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Вербецкий Виктор Николаевич. – Москва, 1998. – 73 с.
72. Bobet J. L. Relationship between hydrogen sorption properties and crystallography for TiMn₂ based alloys / J. L. Bobet, B. Darriet // *International journal of hydrogen energy*. – 2000. – Т. 25, №. 8. – С. 767-772.
73. Дехтяренко В. А. Структура и водородсорбционные свойства сплава (Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1} / В. А. Дехтяренко // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – №. 37, №. 5. – С. 683-688.

74. Shang H. Characteristics of electrochemical hydrogen storage using Ti–Fe based alloys prepared by ball milling / H. Shang, Y. Zhang, J. Gao // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – Т. 47, №. 2. – С. 1036-1047.
75. Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries / F. Cuevas, J. M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guegan // *Applied Physics A*. – 2001. – Т. 72. – С. 225-238.
76. Davids M. W. Manufacturing of hydride-forming alloys from mixed titanium-iron oxide / M. W. Davids, M. Lototsky, B. G. Pollet // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Т. 746. – С. 14-22.
77. Анализ влияния фазовых составляющих на водородную емкость материалов системы «титан-железо» / А. В. Крохалев, Д. Р. Черников, В. О. Харламов [и др.] // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2023. – № 6(277). – С. 47-51.
78. Metal hydride electrodes using titanium–iron-based alloys / H. Miyamura, M. Takada, K. Hirose, S. Kikuchi // *Journal of alloys and compounds*. – 2003. – Т. 356. – С. 755-758.
79. Facile synthesis of highly conducting and mesoporous carbon aerogel as platinum support for PEM fuel cells / R. Singh, M. K. Singh, S. Bhartiya, A. Singh [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Т. 42, №. 16. – С. 11110-11117.
80. Bershadsky E. Investigation of kinetics and structural changes in $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ after prolonged cycling / E. Bershadsky, Y. Josephy, M. Ron // *Journal of the Less Common Metals*. – 1991. – Т. 172. – С. 1036-1043.
81. Effect of Fe substitution on first hydrogenation kinetics of TiFe-based hydrogen storage alloys after air exposure/ K. B. Park, J. O. Fadonougbo, C. S. Park // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Т. 46, №. 60. – С. 30780-30789.
82. Zhilyaev A. P. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications / A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon // *Progress in Materials science*. – 2008. – Т. 53, №. 6. – С. 893-979.
83. High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure / K. Edalati, J. Matsuda, H. Iwaoka [и др.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2013. – Т. 38, №. 11. – С. 4622-4627.
84. Emami H. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling / H. Emami, K. Edalati, J. Matsuda // *Acta Materialia*. – 2015. – Т. 88. – С. 190-195.
85. Novakova A. A. Supersaturated solid solutions and metastable phases formation through different stages of mechanical alloying of FeTi / A. A. Novakova, O. V. Agladze, S. V. Sveshnikov // *Nanostructured materials*. – 1998. – Т. 10, №. 3. – С. 365-374.

- 86.** Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: Synthesis by mechanical alloying and compacting / V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, M. Zadorozhnyy [и др.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Т. 37, №. 22. – С. 17131-17136.
- 87.** Effect of chromium, manganese and yttrium on microstructure and hydrogen storage properties of TiFe-based alloy / T. Yang, P. Wang, C. Xia [и др.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Т. 45, №. 21. – С. 12071-12081.
- 88.** Plastic deformation and hysteresis for hydrogen storage in Pd–Rh alloys / P. J. Cappillino, E. J. Lavernia, M. D. Ong // Journal of alloys and compounds. – 2014. – Т. 586. – С. 59-65.
- 89.** Zadorozhnyy V. Y. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped by aluminum and chromium / V. Y. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, M. Y. Zadorozhnyy // Journal of alloys and compounds. – 2014. – Т. 586. – С. S56-S60.
- 90.** Рогозин, В. Д. Взрывная обработка порошковых материалов / В. Д. Рогозин ; Волгоградский государственный технический университет. – Волгоград : РПК Политехник, 2002. – 136 с.
- 91.** Прессование порошков взрывом / В. И. Лысак, А. В. Крохалев, С. В. Кузьмин [и др.]. – Москва : Издательство "Машиностроение-1", 2015. – 252 с.
- 92.** Application of explosion treatment methods for production items of powder materials / V. Dragobetskii, V. Zagirnyak, S. Shlyk [и др.] // Przegląd Elektrotechniczny. – 2019. – Т. 95, №. 5. – С. 39-42.
- 93.** Prümmer R. Explosive compaction of powders, principle and prospects / R. Prümmer // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 1989. – Т. 20, №. 12. – С. 410-415
- 94.** Закономерности формирования твердых сплавов из смесей порошков карбида хрома с титаном с использованием энергии взрыва / А. В. Крохалев, В. О. Харламов, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 1. – С. 32-37.
- 95.** Бондарь М. П. Деформации на контактах и критерии образования соединения при импульсных воздействиях / М. П. Бондарь, В. Ф. Нестеренко // Физика горения и взрыва. – 1991. – Т. 27, №. 3. – С. 103-117.
- 96.** Оголихин, В. М. Традиционные и комбинированные схемы взрывной обработки порошковых материалов / В. М. Оголихин, И. В. Яковлев, С. Д. Шемелин // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2015. – № 2. – С. 34-39.
- 97.** Харламов, В. О. Получение антифрикционных покрытий системы Cr₃C₂-Ti взрывной обработкой порошков на стальной подложке : специальность 05.16.09 "Материаловедение (по отраслям)" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Харламов Валентин Олегович. – Волгоград, 2012. – 140 с.

98. Explosive compaction of powders and composites / R. A. Pruemmer, T. Balakrishna Bhat, K. Siva Kumar, K. Hokamoto ; Science Publishers. - Enfield : CRC Press, 2006. – 206с. – ISBN-13: 978-1-57808-270-4.

99. Каунов, А.М. О некоторых особенностях формирования покрытий при взрывном нанесении порошков на монолитные подложки: 2-е совещание по обработке материалов взрывом - Новосибирск. СО АН СССР, 1981, с. 272-274.

100. Сохранение покрытий системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ при их нанесении на стальные подложки взрывом / В. О. Харламов, А. В. Крохалев, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак // Актуальные проблемы порошкового материаловедения : Материалы международной научно-технической конференции, посвященной 85-летию со дня рождения академика В.Н. Анциферова, Пермь, 26–28 ноября 2018 года / Под редакцией А.А. Ташкинова. – Пермь: Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2018. – С. 225-228.

101. Исследование механизма выноса покрытий при скользящем взрывном нагружении на металлических подложках смесей порошков карбида хрома и титана / А. В. Крохалев, В. О. Харламов, Е. А. Иваненко [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 11(234). – С. 68-74.

102. Исследование формирования твердых сплавов при взрывном прессовании смесей порошков карбида хрома с титаном / В. О. Харламов, А. В. Крохалев, С. В. Кузьмин [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2012. – № 14(101). – С. 99-109.

103. Сохранение порошковых покрытий из твердых сплавов на монолитных подложках при взрывном плакировании / М. А. Тупицын, А. В. Крохалев, В. О. Харламов [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2014. – № 20(147). – С. 77-81.

104. Влияние режима взрывного прессования на фазовый состав порошковых твердых сплавов на основе карбида хрома с титаном / В. О. Харламов, А. В. Крохалев, С. В. Кузьмин [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2014. – № 20(147). – С. 66-70.

105. Dong C. A new icosahedral quasicrystal in rapidly solidified FeTi_2 / C. Dong, Z. K. Hei, L. B. Wang // Scripta metallurgica. – 1986. – Т. 20. – С. 1155-1158.

106. Reilly J. J. Formation and properties of iron titanium hydride / J. J. Reilly, R. H. Wiswall // Inorganic Chemistry. – 1974. – Т. 13, №. 1. – С. 218-222.

107. Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems / G. Cacciamani, J. De Keyzer, R. Ferro [и др.] // Intermetallics. – 2006. – Т. 14, №. 10-11. – С. 1312-1325.

108. Valøen L. O. Metal hydrides for rechargeable batteries: дис. ... PhD / Lars Ole Valøen – Trondheim, 2000. – 250 с.

109. Fromm E. Surface phenomena in hydrogen absorption kinetics of metals and intermetallic compounds / E. Fromm, H. Uchida // Journal of the Less Common Metals. – 1987. – Т. 131, №. 1-2. – С. 1-12.

110. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi / L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Т. 217, №. 2. – С. 295-300.

111. Heller E. M. B. Hydrogen uptake kinetics of Pd coated FeTi films / E. M. B. Heller, A. M. Vredenberg, D. O. Boerma // Applied Surface Science. – 2006. – Т. 253, №. 2. – С. 771-777.

112. X-ray emission study of bonding states in FeTiH_x hydrides / S. G. Porutsky, S. A. Mogilevsky, S. V. Mitrokhin [и др.] // Solid state communications. – 1992. – Т. 84, №. 4. – С. 389-392.

113. Лысак, В. И. Сварка взрывом / В. И. Лысак, С. В. Кузьмин. – М.: Машиностроение – 1, 2005. – 544 с.

114. Красулин, Ю. Л. Микросварка давлением / Ю. Л. Красулин, Г. З. Назаров. – М.: Металлургия, 1976. – 160 с.

115. Кинетика роста газонасыщенных (охрупченных) слоев на титане при вакуумном отжиге / А. Б. Булков, В. В. Пешков, В. Ф. Селиванов, Н. Е. Михалевич // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2020. – Т. 16, № 2. – С. 142-148.

116. Повышение ресурсных характеристик технического титана путем оптимизации параметров газонасыщенных слоев / А. Б. Коломенский, С. В. Шахов, Б. А. Коломенский, И. В. Зубарев // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2018. – Т. 14, №. 3. – С. 135-140.

117. Особенности окисления субмикрокристаллического титана при нагревании в воздухе / А. В. Коршунов, А. П. Ильин, А. И. Лотков [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2011. – Т. 319, №. 3. – С. 10-16.

118. Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation / I. Vaquila, L. I. Vergara, M. C. G. Passeggi Jr [и др.] // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Т. 122, №. 1. – С. 67-71.

119. Спекание нанодисперсного порошка железа / С. В. Матренин, А. П. Ильин, А. И. Слосман, Л. О. Толбанова // Перспективные материалы. – 2008, № 4. – С. 81-87.

120. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives / J. B. Von Colbe, J. R. Ares, J. Barale [и др.] // International journal of hydrogen energy. – 2019. – Т. 44, №. 15. – С. 7780-7808.

121. Об основных принципах проектирования режимов сварки взрывом металлических слоистых композитов / С.В. Кузьмин, В.И. Лысак, С.В. Хаустов, Т.Ш.

Сильченко // Изв. ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений: Межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2006. - Вып.2, №9. - С. 4-17.

122. Magnesium–carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen / M. Lototskyu, J.M. Sibanyoni, R.V. Denys [и др.] // Carbon. – 2013. – Т. 57. – С. 146-160.

123. Луданов К.И. Аккумулирование водорода. Кинетика поглощения водорода в металлах / К.И. Луданов, Т. И. Братанич // Відновлювана енергетика. – 2016. – №1: С. 5-12.

124. Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием / Б. П. Тарасов, С. А. Можжухин, А. А. Арбузов [и др.] // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 5. – С. 772-777.

125. , Influence of intrinsic hydrogenation/dehydrogenation kinetics on the dynamic behaviour of metal hydrides: Asemi-empirical model and its verification / T. Forde, J.P. Maehlen, V.A.Yartys [и др.] // International journal of hydrogen energy. – 2007. – Т. 32, №. 8. – С. 1041-1049.

126. Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: a review / M. Tliha, C. Khaldi, S. Boussami [и др.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2014, Т. 18. – С. 577-593.

127. Zheng G. Determination of Transport and Electrochemical Kinetic Parameters of Bare and Copper-Coated $\text{LaNi}_{4.27}\text{Sn}_{0.24}$ Electrodes in Alkaline Solution / G. Zheng, B. N. Popov, R. E. White // Journal of the Electrochemical Society. – 1996. – Т. 143, №. 3. – С. 834.

128. Шадрина, Н. И. Решение задач оптимизации в Microsoft Excel 2010 : учеб. пособие / Н. И. Шадрина, Н. Д. Берман ; [науч. ред. Э. М. Вихтенко]. – Хабаровск : Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2016. – 101 с.

129. Lukas H. Computational thermodynamics. The Calphad method. / H. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman. – Cambridge: University Press, – 2007. – 324 с.

130. Raghavan, R. Analysis of phase formation in multi-component alloys / R. Raghavan, K.C. Hari Kumar, B.S Murty // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Т. 544. – С. 152-158.

131. МІМ-технологія як спосіб виготовлення точних деталей із металопорошкових композицій, в том числі титанових сплавів (обзор) / А. И. Васильев, С. В. Путырский, А. Ю. Коротченко, А. Ю. Анисимова // Труды ВИАМ. – 2021. – № 3(97). – С. 16-27.

132. Кротов, Д. М. Структуры двухкомпонентного титанового порошка α - и β -фаз в МІМ-технологии / Д. М. Кротов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника. – 2022. – № 71. – С. 74-82.

133. Кротов, Д. М. Практическое применение титановых изделий, полученных по технологии МІМ (TIMIM) / Д. М. Кротов, С. В. Резник // Научно-образовательные дискуссии: фундаментальные и прикладные исследования : Материалы XXX Всероссийской научно-практической конференции. В 2-х частях, Ростов-на-Дону, 14 апреля 2021 года. Том Часть 2. – Ростов-на-Дону: Южный Университет (ИУБиП), ООО "Издательство ВВМ", 2021. – С. 72-74.

134. Маркелова, О. А. Технология создания индивидуальных внутрикостных конструкций с использованием метода послойной печати металл-полимерным филаментом / О. А. Маркелова, С. Я. Пичхидзе, А. А. Фомин // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2023. – № 1(96). – С. 83-90.

135. Голышев, А. А. Аддитивное производство in-situ армированных композитов с Металлической матрицей (обзор) / А. А. Голышев // Композиты и наноструктуры. – 2022. – Т. 14, № 2(54). – С. 93-116.

136. Fabrication of TiFe-based electrodes using high-energy ball mill with Mn additive for NiMH batteries / A. Zali, S. F. Kashani-Bozorg, Z. Lalegani // Batteries. – 2022. – Т. 8, №. 10. – С. 182.

137. Лучинский Г. П. Химия титана / Лучинский Г. П. ; Москва.: Издательство «Химия», 1971. -471 с.

138. Modeling the thermodynamics of the FeTi hydrogenation under para-equilibrium: an ab-initio and experimental study / E. Alvares, P. Jerabek, Y7 Shang // Calphad. – 2022. – Т. 77. – С. 102426.

139. Rupp B. On the change in physical properties of $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$ during hydrogenation I: Activation behaviour of ternary oxides $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$ and β -Ti / B. Rupp //Journal of the Less Common Metals. – 1984. – Т. 104, №. 1. – С. 51-63.

140. Корреляция между характеристиками процессов газофазного 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.

141. Phase transformations in the systems Ti_2Fe-H_2 and Ti_2Fe-NH_3 / V. N. Fokin, E. E. Fokina, I. I. Korobov, B. P. Tarasov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Т. 61, №. 7. – С. 891-895.

142. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : [в 3 томах] / под общей редакцией Н. П. Лякишева. - Москва : Машиностроение, 1996 - 2001.

143. Hydrogen-accumulating materials based on titanium and iron alloys / M. V. Lototsky, M. W. Davids, V. N. Fokin [и др.] // Thermal Engineering. – 2024. – Т. 71, №. 3. – С. 264-279.

144. A review on crucibles for induction melting of titanium alloys / S. Fashu, M. Lototsky, M. W. Davids [и др.] // Materials & Design. – 2020. – Т. 186. – С. 108295.

145. Lee S. M. Effects of boron and carbon on the hydrogenation properties of TiFe and Ti_{1.1}Fe / S. M. Lee, T. P. Perng // International journal of hydrogen energy. – 2000. – Т. 25, №. 9. – С. 831-836.

146. Influence of substitutional impurities on hydrogen diffusion in B2-TiFe alloy / A. V. Bakulin, S. S. Kulkov, S. E. Kulkova // International journal of hydrogen energy. – 2014. – Т. 39, №. 23. – С. 12213-12220.

147. 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. – Т. 46, №. 77. – С. 38363-38369.

148. Hydrogen storage performance of the multi-principal-component CoFeMnTiVZr alloy in electrochemical and gas–solid reactions / B. Sarac, V. Zadorozhnyy, E. Berdonosova // RSC advances. – 2020. – Т. 10, №. 41. – С. 24613-24623.

149. Особенности синтеза и изучение свойств материала-накопителя водорода на основе сплава титан-железо / Д. И. Моисеева, В. Н. Кудияров, Н. Е. Курдюмов, А. Е. Жданов // Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения : Сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции, Томск, 11–15 декабря 2023 года. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2023. – С. 201-202.

150. Studies on the synergetic effects in multi-phase metal hydride alloys / K. Young, T. Ouchi, T. Meng, D. F. Wong // Batteries. – 2016. – Т. 2, №. 2. – С. 15.

151. Lan P. F. Fermi energy, metals and the drift velocity of electrons / P. F. Lan // Chemical Physics Letters. – 2021. – Т. 770. – С. 138447.

152. Hydrides of Laves type Ti–Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced metal hydride battery anodes / ID Wijayanti, R Denys, AA Volodin // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 828. – С. 154354.

ПРИЛОЖЕНИЯ

УТВЕРЖДАЮ

Начальник службы качества

«РУСАЛ Волгоград»

С.Н. Савинков

«КАНЦЕЛЯРИЯ» 2025 г.



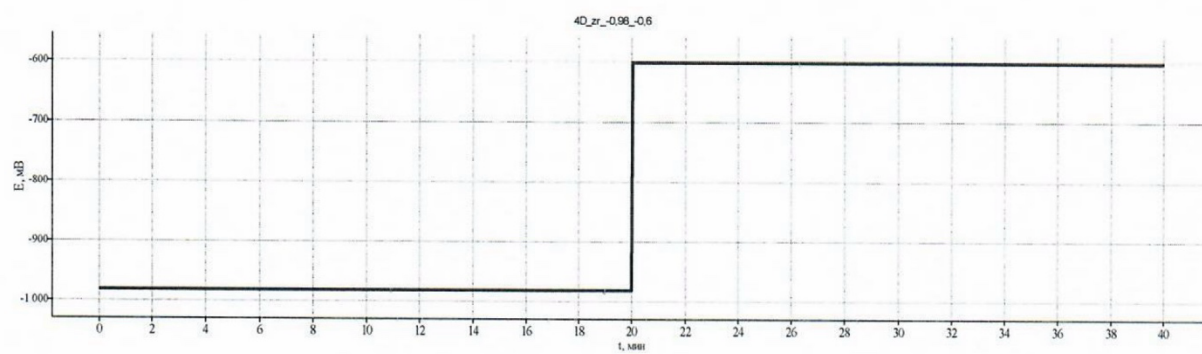
А К Т

о проведении испытаний
материала на основе интерметаллидов системы Ti-Fe, полученного взрывным
прессованием смеси порошков железа и титана с последующим реакционным
спеканием прессовок

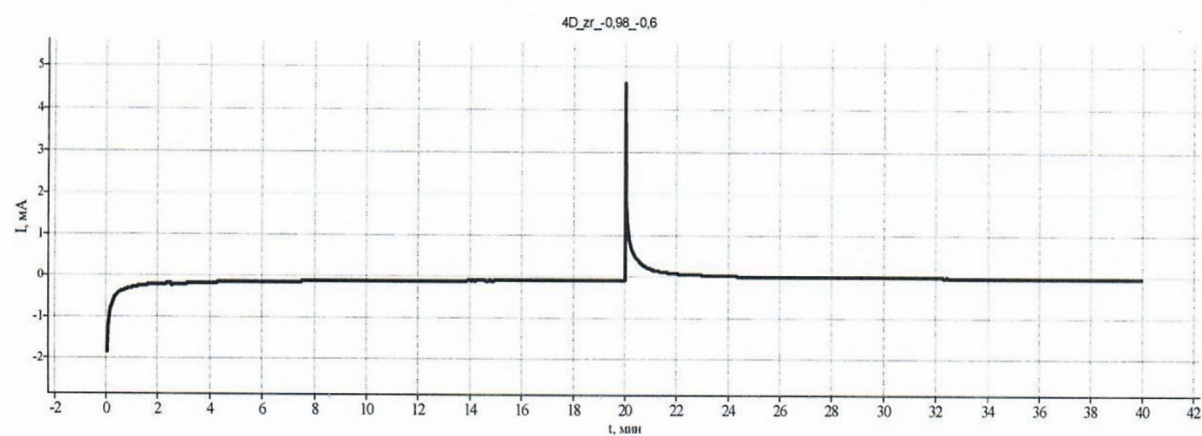
Настоящим подтверждаем, что Волгоградским государственным техническим университетом (ВолГТУ) был передан в химическую лабораторию Центральной заводской лаборатории «РУСАЛ Волгоград» (ВгАЗ) образец материала, полученный взрывным прессованием смеси порошков титана (58,8 ат.%) и железа (41,2 ат.%) с последующим реакционным спеканием при температуре 1100°C, состоящий из 71,7 % TiFe, 15,6 % Ti₂Fe и 9,0 Ti₄Fe с содержанием примесей Ti(C,N) и Ti₂O в количестве 3,8 % для проведения испытаний по гидрированию/дегидрированию материала в условиях, близких к условиям работы Ni-MH аккумуляторов.

Испытания проводились при атмосферном давлении и температуре 25°C на потенциостате Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия) в трехэлектродной ячейке с 9М водным раствором KOH в качестве электролита, Ni(OH)₂/NiOOH - противоэлектродом и Hg/HgO - электродом сравнения.

Потенциал насыщения устанавливался равным -0,98 В, потенциал разрядки -0,6 В. Были проведены потенциостатические испытания (рис. 1 а, б) и снята вольтамперограмма циклического заряда-разряда (рис. 2 а, б, в). Транспортировка и подготовка образца к испытаниям производились на воздухе. Активация образцов перед испытаниями не проводилась.

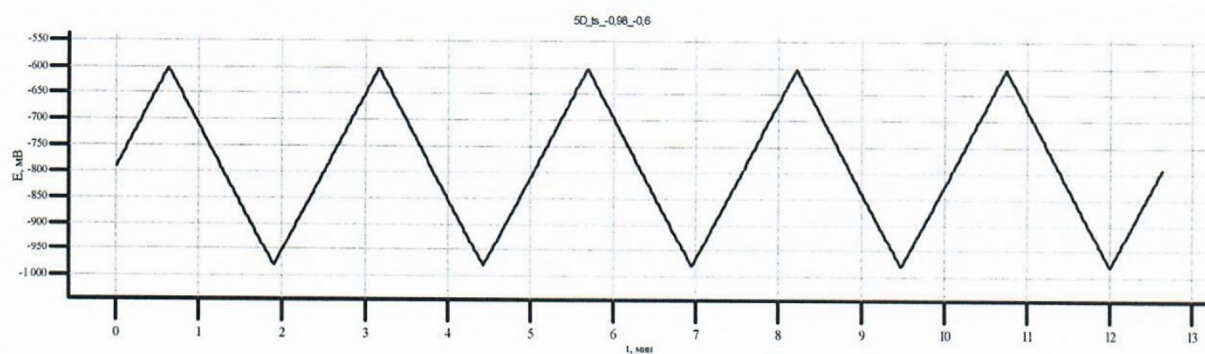


а

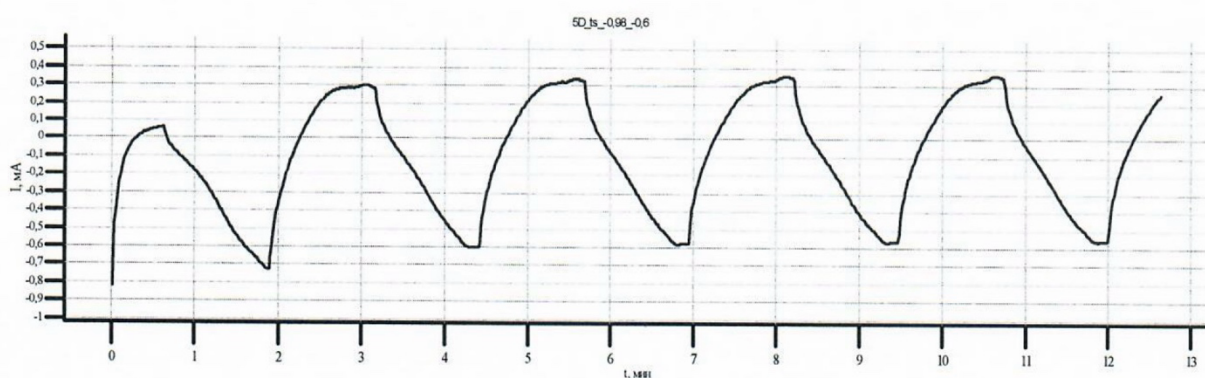


б

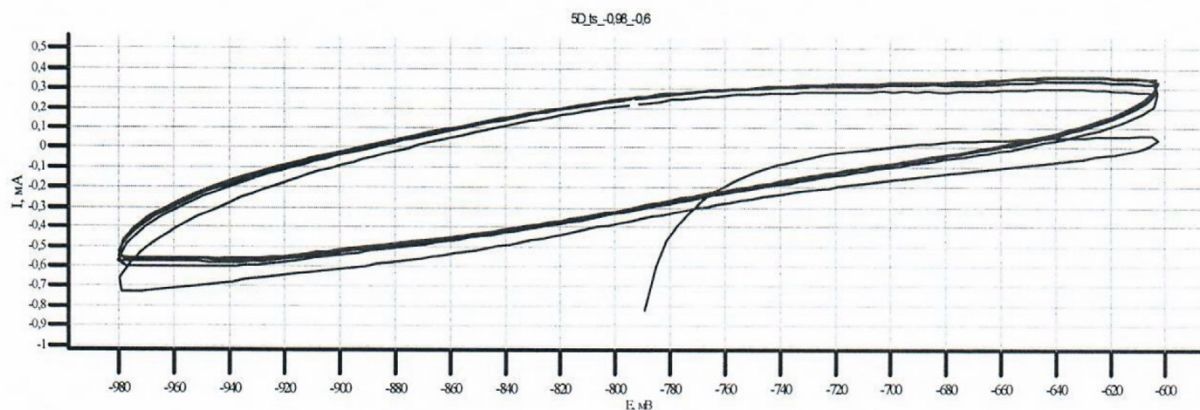
Рис.1 Результаты потенциостатических испытаний



а



б



В

Рис.2 Результаты проведения циклического заряда-разряда

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Проведенные испытания показали, что представленный материал способен к гидрированию/дегидрированию в условиях, близких к условиям работы Ni-MH аккумуляторов, не требует предварительной активации и не проявляет признаков пассивации поверхности при повторяющихся циклах заряда/разряда. Положительные результаты испытаний позволяют заключить, что разработанный материал может быть использован на производстве для изготовления анодных рабочих элементов электрохимических энергетических установок.

/ Начальник центральной заводской
лаборатории «РУСАЛ Волгоград»

Судак

Н.С.Губанова

УТВЕРЖДАЮ
И. о. заместителя директора по
перспективным проектам
АО «Гиредмет» _____ В.В. Санин
«23» сентября 2025 г.

АКТ

о проведении экспресс-испытаний по активации и поглощению водорода образцом материала на основе интерметаллидов системы Ti-Fe, полученным взрывным прессованием и спеканием

Настоящим подтверждаем, что Волгоградским государственным техническим университетом (ВолгГТУ) был передан в Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет») образец материала, полученный взрывным прессованием смеси порошков титана (64 ат.%) и железа (36 ат.%) с последующим реакционным спеканием при температуре 1100°C для проведения испытаний по активации и поглощению водорода.

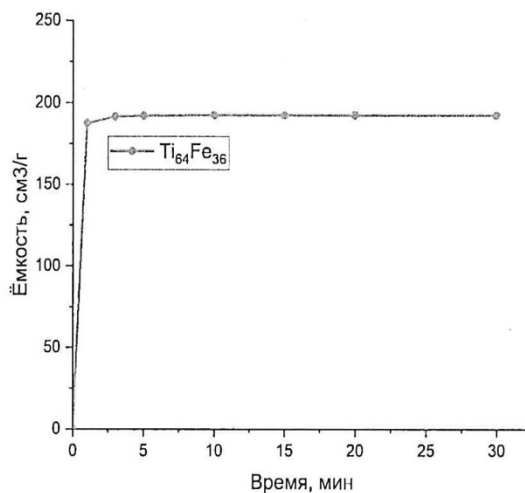


Рис.1 Поглощение водорода в процессе испытания

Исследование проводили методом реактивного шарового помола в атмосфере водорода на планетарной шаровой мельнице МП4/0.5. Исходное давление водорода составляло 30–31 атм. Процесс проводили при частоте вращения 400–450 об/мин. Соотношение массы шаров к массе порошка было принято равным 40:1; для этого 4 г сплава (в виде кусков размером до 8 мм) помещали в стальную ампулу (калиброванный объем 100 см³) вместе с 30 стальными шарами общей массой ~160,0 г. Ампула, оснащенная датчиком давления, была изготовлена в лабораторных условиях. Кинетику поглощения водорода контролировали путем измерения падения давления в ампуле после

каждого сеанса измельчения, предварительно охлаждая ее до комнатной температуры (20–25 °С). Результаты испытания приведены на рис.1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Проведенные испытания подтвердили способность переданного материала к поглощению водорода без предварительной активации. Процесс гидрирования характеризуется отсутствием инкубационного периода и высокой скоростью достижения максимальной емкости (в течение 2,5 мин.). Полученные результаты позволяют признать материал перспективным для дальнейшего рассмотрения в качестве кандидата для систем водородной энергетики. Для окончательного решения о целесообразности практического применения необходимо проведение испытаний на укрупненных образцах с оценкой масштабного фактора и повторяемости данных.

Научный руководитель лаборатории
металлургических процессов АО «Гиредмет»  / Мельников С.А.

Старший научный сотрудник лаборатории
металлургических процессов АО «Гиредмет»  / Ржеуцкий А.А.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2793680

Способ получения материала для абсорбции и десорбции водорода

Патентообладатель: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)**

Авторы: **Черников Дмитрий Романович (RU), Крохалев Александр Васильевич (RU), Харламов Валентин Олегович (RU), Кузьмин Сергей Викторович (RU), Лысак Владимир Ильич (RU)**

Заявка № 2022132313

Приоритет изобретения **09 декабря 2022 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **04 апреля 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **09 декабря 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 68b80077e14e40f0a94edbd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 20.03.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2830799

Способ получения материала для абсорбции и десорбции водорода

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)*

Авторы: *Черников Дмитрий Романович (RU), Крохалев Александр Васильевич (RU), Харламов Валентин Олегович (RU), Россеин Дмитрий Владимирович (RU), Кузьмин Сергей Викторович (RU), Лысак Владимир Ильич (RU)*

Заявка № 2024112081

Приоритет изобретения 03 мая 2024 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 26 ноября 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 03 мая 2044 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

Сертификат 0692e7c1a6300b1f54f240f670bca2026
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов

