

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. Курдюмова

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Дехтяренко Володимир Анатолійович

УДК 546.112: 54-19: 546.82: 621.78

ДИСЕРТАЦІЯ

Закономірності та механізми взаємодії водню з багатокomпонентними
сплавами титану на основі фаз Лавеса та ОЦК-твердого розчину

Спеціальність 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант:

д.ф.-м.н., с.н.с.

Саввакін Дмитро Георгійович

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

В.А. Дехтяренко. Закономірності та механізми взаємодії водню з багатокомпонентними сплавами титану на основі фаз Лавеса та ОЦК-твердого розчину. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів. – Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці фізико-технологічних засад створення матеріалів-акумуляторів водню на основі титану з підвищеною водневою ємністю та прискореною кінетикою сорбції-десорбції водню шляхом оптимізації їх хімічного та фазового складу і мікроструктури.

З проведеного аналізу літературних даних встановлено, що інтерметалідні з'єднання на основі титану зі структурою фази Лавеса типу AB_2 є перспективним класом матеріалів-акумуляторів водню. При цьому додаткове легування сплавів на основі титану є найбільш ефективним способом впливу на їх водневу ємність та кінетику процесів сорбції-десорбції водню, іншими важливими методами впливу є зміна фазового складу; термічна обробка та зміна способу отримання сплаву. Визначено критерії вибору легувальних елементів, введення яких забезпечить збільшення кількості водню, поглинутого сплавами. Першим критерієм вибору легувальних елементів є їх більший атомний радіус у порівнянні з компонентом сплаву, який він заміщує. Легування такими елементами веде до збільшення об'єму елементарної комірки сплаву, і, відповідно, до збільшення радіусу тетраедричного міжвузля, де локалізуються атоми водню при розчиненні. З аналізу термодинамічних даних щодо енергії формування дигідриду при взаємодії **3d** або **4d** елементів з воднем визначено метали, які мають від'ємне значення зміни енергії при взаємодії з воднем та здатні утворювати з ним стійку хімічну сполуку, що є другим критерієм вибору легувальних елементів. Для перевірки дієвості вказаних критеріїв та визначення

закономірностей впливу легувальних елементів на водневосорбційні властивості титанових сплавів обрано ванадій, хром та гольмій, які задовольняють вказаним критеріям, та залізо, яке не відповідає жодному.

Перевірку визначених критеріїв вибору легувальних елементів розпочато на однофазному сплаві системи Ti-Zr-Mn, що складається з гексагональної фази Лавеса типу C14, в якому частково замінено марганець на ванадій та хром. Встановлено, що легування ванадієм не змінює фазовий склад вихідного сплаву, тоді як при легуванні хромом в структурі з'являється другий інтерметалід (фаза Лавеса типу C15). Експериментально підтверджено, що часткова заміна марганцю на елементи з більшим атомним радіусом (ванадій, хром) призводить до збільшення об'єму елементарної комірки, що веде до підвищення кількості поглинутого водню сплавом на 15%. При цьому кінетика поглинання водню не погіршується: як і вихідний сплав системи Ti-Zr-Mn, сплави, додатково леговані ванадієм та хромом, взаємодіють з воднем при кімнатній температурі та тиску водню 0,23-0,6 МПа з високою швидкістю.

Встановлено важливий з практичної точки зору факт, що присутність у фазовому складі сплаву поряд з фазою Лавеса типу C14 фази Лавеса типу C15, не погіршуючи кінетику поглинання водню, призводить до зниження термічної стабільності отриманого гідриду. Це пов'язано з тим, що при переході від фази Лавеса типу C14 до C15 відбуваються зміни геометричних факторів (зміна типу кристалічної ґратки з ГЦУ на ГЦК), та кількості атомів на елементарну комірку з 12 для ГЦУ на 6 для ГЦК, також зменшується радіус тетраедричного міжвузля.

На прикладі однофазних сплавів зі структурою фази Лавеса доведено можливість зниження собівартості сплаву-акумулятору водню без погіршення кінетики сорбції-десорбції та без зниження водневої ємності шляхом заміни високочистих вихідних матеріалів на елементи технічної чистоти зі збільшеним вмістом домішок втілення (кисень, азот). Крім того, розроблено технологічну схему отримання масивних зливків методом індукційної плавки у відкритих тиглях з Al_2O_3 , перспективну з технологічної та економічної точок зору. Запропонована схема забезпечує відсутність суттєвої взаємодії між матеріалом

тиглю та розплавом, зберігаючи допустимий міст домішок алюмінію в сплаві, завдяки чому зберігається його структура, фазовий склад та необхідні водневосорбційні властивості.

В роботі окрім однофазних сплавів зі структурою фази Лавеса, також розглянуто новий клас перспективних матеріалів-аккумуляторів водню «Laves phase-related BCC solid solution», структура яких поєднує дві фази з привабливими характеристиками: інтерметалідну фазу, яка здатна взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі та з високою швидкістю, і ОЦК-твердий розчин, що характеризується високою водневою ємністю ($H/Me \sim 2$). Показано, що присутність у фазовому складі сплаву певної кількості ОЦК-твердого розчину (об'ємна доля фази не більше 35 %) позитивно впливає на загальну водневу ємність, без суттєвого погіршення кінетики процесів поглинання та виділення водню. На прикладі сплавів зі структурою фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину доведено, що критерії вибору легувальних елементів для збільшення загальної кількості поглинутого водню, раніше визначені для однофазних сплавів, є справедливими й для гетерофазних матеріалів. На здатність гетерофазного сплаву взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі критично впливає об'єм елементарної комірки, і, відповідно цьому, радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса.

Експериментально доведено, що використання в якості первинного джерела не молекулярного, а атомарного водню, розчиненого в кристалічній ґратці співіснуючої інтерметалідної фази, призводить до можливості швидко насичувати ОЦК-твердий розчин на основі титану при кімнатній температурі та тиску водню в межах 0,23-0,6 МПа, даний процес при індивідуальному гідруванні ОЦК фази потребує нагріву до температури 400-600 °С та тривалої витримки (декілька годин). В прискоренні процесу гідрування гетерофазних сплавів своєрідним каталізатором є поверхня кристалів фази Лавеса, будучи місцем швидкої дисоціації молекул та забезпечуючи швидке проникнення атомарного водню вглиб матеріалу. Максимальна щільність контакту між співіснуючими фазами полегшує дифузію водню через міжфазні поверхні в

ОЦК-твердий розчин, кристалічна ґратка якого характеризується високою водневою ємністю.

Встановлена можливість збільшення кількості поглинутого водню утворених гідридів на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину завдяки додатковому заповненню наявних тетраедричних міжвузлів кристалічної ґратки при зміні параметрів гідрування. Показано, що збільшення тиску водню від 0,23 до 3 МПа та температури від кімнатної до 400 °С дозволяє збільшити загальну водневу ємність сплавів на 6-7 %.

На прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Fe-Mn визначено, що повна заміна інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса) на тип АВ призвела до погіршення водневосорбційних властивостей, а саме, до неможливості проведення першого гідрування при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа. Також на сплавах даної системи показано, що повна заміна гідридоутворюючого компонента (цирконію) на елемент, який не взаємодіє з воднем та має менший атомний радіус (залізо), призводить до зменшення радіусу тетраедричних міжвузлів та співвідношення гідридоутворюючого до неутворюючого компонента, що має результатом зменшення загальної водневої ємності.

На гетерофазних сплавах системи Ti-Zr-Mn-V-No встановлено, що важливим критерієм при виборі легувального елемента, окрім його атомного радіуса та здатності утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, є його достатня взаємна розчинність з основними компонентами сплаву, цей фактор має особливе значення при використанні рідкоземельних елементів. Показано, що гольмій, який має більший атомний радіус, ніж будь-який інший компонент сплаву, та здатний утворювати стійку хімічну сполуку з воднем (HoH_3), практично не розчиняючись у вихідних фазових складових, призводить до формування оксидних виділень, що супроводжується зниженням загальної кількості поглинутого водню та погіршенням водневосорбційних властивостей.

Розроблено спосіб насичення воднем порошку магнію без застосування попередньої довготривалої обробки. Показано, що використання в якості джерела водню суміші гідридів на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину

не потребує створення на поверхні магнію особливих умов для дисоціації молекул водню, оскільки водень, який виділяється із зазначених гідридів при нагріванні, знаходиться в атомарному стані, і в місцях щільного контакту між частинками здатен дифундувати в магній.

На гетерофазних сплавах зі структурою фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину визначено, що вакуумна термічна обробка, при якій відбувається збільшення розмірів фазових складових сплаву (при незмінності фазового складу і загальної площі співіснуючих фаз на поверхні сплаву) та розчинення поверхневої окисної плівки, покращує водневосорбційні властивості, скорочуючи час насичення матеріалу воднем та/або знижуючи температуру гідрування до кімнатної. При збільшенні розмірів кристалів інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину одночасно зменшується кількість, але збільшується довжина міжфазних границь. Тому на початкових етапах гідрування невідповідність об'ємних ефектів між сусідніми кристалами різних фаз стає більш вираженою (у порівнянні з вихідною суттєво дисперснішою структурою), що веде до виникнення більших напружень та швидкого утворення тріщин на поверхні, активуючи сорбцію водню.

При насиченні воднем усіх досліджених груп сплавів, як однофазних зі структурою фази Лавеса, так і гетерофазних зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину, утворення нових фаз або розчинення присутніх не відбувається. Гідриди утворюються тільки на основі вихідних фаз інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину.

Для усіх досліджених груп сплавів, незалежно від їх вихідного хімічного та фазового складу, при першому гідруванні відбувається диспергування монолітного зразка у порошок різної фракції, що суттєво збільшує активну питому поверхню. Під час десорбції водню з усіх сплавів спостерігається виділення водяної пари, що свідчить про часткове відновлення оксидних плівок на поверхнях матеріалу в результаті взаємодії оксидів з атомарним воднем, який виділяється при десорбції. Збільшення активної питомої поверхні завдяки диспергуванню та відновлення оксидних бар'єрів на поверхні веде до

прискореного насичення воднем без помітного інкубаційного періоду усіх груп сплавів при другому та послідуючих циклах гідрування, при кімнатній температурі та тиску водню 0,21 МПа.

Розроблено склади сплавів, які переважають аналоги що існують за показником водневої ємності, можуть використовуватися у литому стані (не потребуючи додаткових довготривалих високотемпературних термічних або механічних обробок з метою активації), та виробляються із відносно дешевих металів технічної чистоти, що в комплексі суттєво знижує собівартість кінцевого продукту і робить запропоновані матеріали більш конкурентоздатними. Крім того, роботі розроблено методику отримання масивних зливків, яка може бути використана при практичному виробництві цих матеріалів в промислових об'єктах.

Зразки розроблених матеріалів – акумуляторів водню досліджено в промислових умовах. Результати проведених випробувань показали, що використання розроблених матеріалів на виробництві для безпечного зберігання і видобутку водню мають значні перспективи. Зокрема, це дозволить підвищити продуктивність технологічних процесів водневої обробки, сприятиме покращенню їх економічних показників та підвищенню безпеки виробництва.

Ключові слова: сплави-акумулятори водню, фазовий склад, мікроструктура, фаза Лавеса, гетерофазні сплави, композит, інтерметалід, ОЦК-твердий розчин, тетраедричні міжвузля, гідрування, дегідрування, інкубаційний період, воднева ємність.

ABSTRACT

V.A. Dekhtyarenko. Regularities and mechanisms of interaction of hydrogen with multicomponent titanium alloys based on Laves phases and BCC solid solution. - Qualification scientific work as a manuscript.

The dissertation for the Engineering Science Doctor degree according to the specialty 05.16.01 – metal science and heat treatment of metals. – G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of physical and technological bases for the creation of materials-sorbents of hydrogen based on titanium with increased hydrogen capacity and accelerated kinetics of sorption-desorption of hydrogen by optimizing their chemical and phase composition and microstructure.

From the analysis of the literature data, it was found that intermetallic compounds based on titanium with a structure of Laves phase type AB_2 are a promising class of hydrogen storage materials. Additional doping of titanium-based alloys is the most effective way to affect their hydrogen capacity and kinetics of hydrogen sorption-desorption processes; other important methods are the change of phase composition; heat treatment and changing the processes of fabrication the alloys. The criteria for selection of alloying elements are determined, which allow to increase the amount of hydrogen absorbed by the alloys. The first criterion for selecting alloying elements is their larger atomic radii compared to the component of the alloy. Alloying with such elements leads to an increase in the volume of the unit cell of the alloys, and, accordingly, to an increase in the radius of the tetrahedral internode where dissolved hydrogen atoms are localized. The analysis of thermodynamic data on the energy of dihydride formation upon the interaction of *3d* or *4d* elements with hydrogen allowed to identify metals that have a negative value of energy change in interaction with hydrogen and are able to form stable chemical compounds, which is the second criterion for selecting alloying elements. To test the effectiveness of these criteria and to determine the patterns of influence of alloying elements on the hydrogen absorption properties of titanium alloys, vanadium, chromium and holmium, which meet these criteria, and iron, which does not meet any, were selected.

The verification of the determined criteria for the selection of alloying elements was started on a single-phase alloy of the Ti-Zr-Mn system, consisting of a hexagonal Laves phase of type C14, in which manganese was partially replaced by vanadium and

chromium. It was found that alloying with vanadium did not change the phase composition of the starting alloy, whereas a second intermetallic (Laves phase type C15) appeared in the material after alloying with chromium. It was experimentally confirmed that partial replacement of manganese by elements with a larger atomic radius (vanadium, chromium) led to an increase in the volume of the unit cell, which resulted in an increase in the amount of hydrogen absorbed by the alloy by 15 %. The hydrogen absorption kinetics did not deteriorate: like initial alloy of the Ti-Zr-Mn system, alloys with additions of vanadium and chromium intensely interacted with hydrogen at room temperature and hydrogen pressure of 0.23-0.6 MPa.

It is established from the practical point of view that the presence of Laves type C15 phase along with the Laves type C14 phase led to a decrease in the thermal stability of the obtained hydride without deteriorating the kinetics of hydrogen absorption. This is due to the fact that the transition from the Laves phase C14 to C15 changes in geometric factors (the type of crystal lattice changes from HCP to FCC), as well as the number of atoms per unit cell from 12 for HCP to 6 for FCC, and also decreases the radius of tetrahedral internode.

On the example of single-phase alloys with Laves phase structure, the possibility of reducing the cost of hydrogen-battery alloy without deteriorating the kinetics of sorption-desorption and without reducing hydrogen capacity by replacing high-purity starting materials with elements of technical purity with increased impurities (oxygen, nitrogen) was shown. In addition, a technological scheme for producing massive ingots by the method of induction melting in open Al_2O_3 crucibles, promising from a technological and economic point of view, has been developed. The proposed scheme ensures the absence of significant interaction between the crucible material and the melt, while maintaining an allowable level of aluminum impurities in the alloy, thereby preserving its structure, phase composition and the necessary hydrogen absorption properties.

Beside the single-phase alloys with structure Laves phase, a new class of promising hydrogen storage materials "Laves phase-related BCC solid solution" is considered in the work, whose structure combines two phases with attractive

characteristics: intermetallic phase capable of intense interaction with hydrogen at room temperature, and BCC solid solution characterized by high hydrogen capacity ($H/Me \sim 2$). It is shown that the presence of a certain amount of BCC solid solution (volume fraction of the phase not more than 35 %) has a positive effect on the total hydrogen capacity, without significantly deterioration of the kinetics of hydrogen absorption and desorption. On the example of alloys with structure comprised of Laves phase and BCC-solid solution, it is proved that the criteria for selecting alloying elements to increase the total amount of absorbed hydrogen, previously defined for the single-phase alloys, are also valid for multiphase materials. The ability of a multiphase alloy to interact with hydrogen at room temperature is critically affected by the volume of the unit cell and, accordingly, by the radius of the Laves phase tetrahedral internode.

It is experimentally proven that the use of not molecular but atomic hydrogen dissolved in the crystal lattice of the intermetallic phase as a primary source leads to the ability to quickly saturate BCC solid solution based on titanium at room temperature and hydrogen pressure in the range of 0.23-0.6 MPa, whereas for individual hydrogenation of the BCC phase this process requires heating to a temperature of 400-600 °C and long exposure (several hours). In the acceleration of the hydrogenation process of multiphase alloys, the surface of Laves phase crystals plays a role of catalyst, being a place of rapid dissociation of molecules and ensuring rapid penetration of atomic hydrogen into the material. The maximum contact density between coexisting phases facilitates the diffusion of hydrogen through the interfacial surfaces into the BCC solid solution, whose crystal lattice has a high hydrogen capacity.

The observed possibility of increasing the amount of absorbed hydrogen of the formed hydrides based on the Laves phase and BCC solid solution is explained by the additional filling of the tetrahedral internodes of the crystal lattice when changing the hydrogenation parameters. It is shown that increasing the hydrogen pressure from 0.23 to 3 MPa and the temperature from room temperature to 400 °C allows to increase the total hydrogen capacity of the alloys by 6-7%.

On the example of multiphase alloys of the Ti-Fe-Mn system it was determined that complete replacement of intermetallic type AB_2 (Laves phase) with type AB phase led to deterioration of hydrogen absorption properties, namely, to the impossibility of the hydrogenation start at room temperature and hydrogen pressure 0.6 MPa. Besides, it is shown on the alloys of this system that the complete replacement of the hydride-forming component (zirconium) by an element that does not interact with hydrogen and has a smaller atomic radius (i.e. by iron) leads to a decrease in the radius of tetrahedral internodes and the ratio of hydride-forming component to the non-forming component, and as a result the total hydrogen capacity decreases.

On multiphase alloys of the Ti-Zr-Mn-V-Nb system it is established that an important criterion in choosing an alloying element, in addition to its atomic radius and ability to form a stable chemical compound with hydrogen, is its sufficient mutual solubility with the main components of the alloy; this factor is especially important when using rare earth elements. It is shown that holmium, which has a larger atomic radius than any other component of the alloy and is able to form a stable chemical compound with hydrogen (HoH_3) and is practically insoluble in the initial phases, leads to the formation of oxide precipitations; as a result, holmium reduces the total amount of absorbed hydrogen and deteriorates hydrogen absorption properties.

A method of hydrogen saturation of magnesium powder without the use of prior long-term treatment has been developed. It is shown that the use of a mixture of hydrides comprised of the Laves phase and BCC solid solution as a source of hydrogen does not require special conditions on the surface of magnesium for dissociation of hydrogen molecules, since hydrogen released from these hydrides under heating is in the atomic state and is able to diffuse into magnesium the close contacts between the particles.

On multiphase alloys comprised of the Laves phase and BCC solid solution, it is determined that vacuum heat treatment, which increases the size of the phase components of the alloy (with constant phase composition and total area of coexisting phases on the alloy surface) and dissolves the surface oxide scale, improves hydrogen absorption properties by reducing the time of saturation of the material with hydrogen

and/or reducing the hydrogenation temperature to room temperature. As the size of the crystals of intermetallic and BCC solid solution increases, the density of interphase boundaries decreases, but their length increases. Therefore, at the initial stages of hydrogenation, the mismatch of volumes of neighboring crystallites of different phases becomes more pronounced (compared to the initial much more fine structure), which leads to higher stresses and rapid crack formation on the surface, activating hydrogen sorption.

Upon hydrogen saturation of all studied groups of alloys, both single-phase comprised of the Laves phase and multiphase comprised of intermetallic and BCC solid solution, the formation of new phases or dissolution of already present does not occur. Hydrides form only on the basis of the initial phases of intermetallic and BCC solid solution.

For all investigated groups of alloys, regardless of their initial chemical and phase composition, during the first hydrogenation the bulk sample transformed into a powder of different fractions, which significantly increased the active specific surface area. During the desorption of hydrogen from all the alloys, the release of water vapor was observed, which indicated the partial reduction of oxide scales on the surfaces of the material as a result of the interaction of oxides with atomic hydrogen released during desorption. The increase in the active specific surface area due to dispersion and reduction of oxide barriers on the surface led to accelerated hydrogen saturation without a significant incubation period in all alloys at the second and subsequent hydrogenation cycles under room temperature and hydrogen pressure of 0.21 MPa.

The developed compositions of alloys outperform the analogues that exist in terms of hydrogen capacity and can be used in as-cast state (without the need for additional long-term high-temperature annealing or mechanical treatments for activation), and are made of relatively cheap metals of technical purity, which significantly reduces the cost of products and makes the proposed materials more competitive. In addition, a method of producing bulk ingots was developed in the work, which can be used in the practical production of these materials in industrial volumes.

The developed materials can be used in industry, for example, in hydrogen batteries. The experimental results showed that the use of developed materials in production for safe storage and production of hydrogen has significant prospects. In particular, it will increase the productivity of technological processes of hydrogen treatment, will improve their economic performance and increase production safety.

Key words: hydrogen storage alloys, phase composition, microstructure, Laves phase, multiphase alloys, composite, intermetallic compound, BCC solid solution, tetrahedral internodes, hydrogenation, dehydrogenation, incubation period, hydrogen capacity.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. В.Г. Иванченко, В.А. Дехтяренко, Т.В. Прядко. Сорбционные свойства гетерофазных сплавов $\beta(\text{Ti,Zr,Mn}) + (\text{Ti,Zr})\text{Mn}_{2-x}$. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2011. Т. 33 (спецвыпуск) С. 479-484.
2. В.Г. Иванченко, В.А. Дехтяренко, Т.В. Прядко. Влияние фазового и структурного состояния на процесс гидридообразования в сплаве 57,2 ат. %Ti - 21,2 ат. %Fe - 21,6 ат. %Mn. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2013. Т. 35. № 4. С. 523-529.
3. В.Г. Иванченко, В.А. Дехтяренко, Т.В. Прядко, И.И. Мельник. Влияние фазы Лавеса на процессы гидридообразования в гетерофазных сплавах системы Ti–Fe–Mn. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2013. Т. 35. № 11. С. 1465-1473.
4. В.А. Дехтяренко. Влияние добавки ванадия на водородную ёмкость и кинетику сорбции-десорбции эвтектического сплава системы Ti-Zr-Mn. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2014. Т. 36. № 3. С. 375-381.
<https://doi.org/10.15407/mfint.36.03.0375>
5. В.Г. Иванченко, В.А. Дехтяренко, Т.В. Прядко, В.И. Ничипоренко. Влияние V на структуру и фазовый состав эвтектического сплава $\text{Ti}_{0,475}\text{Zr}_{0,3}\text{Mn}_{0,225}$. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2014. Т. 36. № 6. С. 803-813.
<https://doi.org/10.15407/mfint.36.06.080>

6. V.G. Ivanchenko, V.A. Dekhtyarenko, T.V. Pryadko. Hydrogen Sorptive Properties of $\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.3}\text{Mn}_{0.225}$ Eutectic Alloy Alloyed with 2 at.% and 5 at.% of Vanadium. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2015. V. 37. No. 4. P. 521-530.
<https://doi.org/10.15407/mfint.37.04.0521>
7. В.А. Дехтяренко. Структура и водородсорбционные свойства сплава $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{1.1}\text{V}_{0.1}$. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т. 37. № 7. С. 683-688. <https://doi.org/10.15407/mfint.37.05.0683>
8. V.G. Ivanchenko, V.A. Dekhtyarenko, T.V. Pryadko, D.G. Savvakina, I.K. Evlash. Influence of Heat Treatment on the Hydrogen-Sorption Properties of $\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.3}\text{Mn}_{0.225}$ Eutectic Alloy Doped with Vanadium. *Materials Science*. 2015. V. 51. No. 4. P. 492-499. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9867-7>
9. В.А. Дехтяренко. Водородсорбционные свойства композита (Ti-Zr-Mn-V)-Mg. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2016. Т. 38. № 2. С. 167-174.
<https://doi.org/10.15407/mfint.38.02.0167>
10. Т.В. Прядко, В.А. Дехтяренко. Влияние частичной замены марганца хромом на структуру и кинетику гидрирования сплава на основе интерметаллида $(\text{Ti,Zr})(\text{V,Mn})_{2-x}$. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2018. Т. 40. № 5. С. 649-660. <https://doi.org/10.15407/mfint.40.05.0649>
11. V. Dekhtyarenko, T. Pryadko, O. Boshko. Effect of the phase composition of the Ti-Zr-Mn-V alloys on the interaction kinetics with hydrogen. *Chemistry of metals and alloys*. 2018. V. 11. No. 3/4. P. 77-84. <https://doi.org/10.30970/cma11.0371>
12. V.A. Dekhtyarenko. Structure, phase composition and hydrogen sorption properties of eutectic alloy $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30.2}\text{Mn}_{22.5}$ obtained using titanium sponge. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. 2019. V. 5. No. 3. P. 78-80.
13. V.A. Dekhtyarenko. Alloy based on intermetallic $(\text{Ti,Zr})(\text{V,Mn,Cr})_{2-x}$ obtained using titanium sponge for hydrogen sorption. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2019. V.41. No. 10. P. 1283-1290. <https://doi.org/10.15407/mfint.41.10.1283>
14. V. Dekhtyarenko, T. Pryadko, V. Bondarchuk, G. Mogyl'nyy, E. Khranovskaya. An alloy for accumulation of hydrogen with structure of Laves phase and BCC solid

solution for the needs of alternative energy. *Machines. Technologies. Materials*. 2019. V. 13. No. 11. P. 1455-1468.

15. В.А. Дехтяренко, Т.В. Прядко, Д.Г. Саввакин, Т.А. Косорукова. Структура, фазовый состав и водородсорбционные свойства эвтектических сплавов системы Ti-Zr-Mn-V. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2019. Т. 41. № 11. С. 649-660. <https://doi.org/10.15407/mfint.41.11.1455>

16. T.V. Pryadko, V.A. Dekhtyarenko, K.M. Khranovs'ka, H.S. Mohyl'nyi. Influence of the Substitution of Chromium for Manganese on the Structure and Hydrogen-Sorption Properties of $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{22.5}$ Eutectic Alloy. *Materials Science*. 2020. V. 55. No. 6. P. 854-862. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00379-0>

17. В.Г. Иванченко, Т.В. Прядко, В.А. Дехтяренко. Вплив фазових та структурних станів на воднево-сорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V. Розділ в колективній монографії «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях». 2015. С. 175-181.

18. О.Д. Рудь, Т.В. Прядко, Д.Г. Саввакін, А.М. Лахник, В.А. Дехтяренко, І.М. Кір'ян. Створення багатокомпонентних гетерофазних водневосорбційних матеріалів на основі магнію та титану. Розділ в колективній монографії «Відновлювано-воднева енергетика і паливні комірки». 2018. С. 166-176.

19. В.Г. Иванченко, Т.В. Прядко, В.А. Дехтяренко, Д.Г. Саввакін. Сплав для зберігання водню. Патент Україна на винахід № 108340 Від 10.04.2015 Бюл. №7.

20. В.А. Дехтяренко, Д.Г. Саввакін. Спосіб гідрування порошку магнію. Патент Україна на винахід № 110190 Від 25.11.2015 Бюл. №22.

21. В.А. Дехтяренко, Д.Г. Саввакін, Т.В. Прядко. Спосіб гідрування сплаву системи Ti-Zr-Mn-V із структурою фази Лавеса і ОЦК-твердого розчину. Патент Україна на винахід № 114684 Від 10.07.2017 Бюл. №13.

22. В.А. Дехтяренко, Т.В. Прядко. Сплав для зберігання водню. Патент Україна на винахід № 118516 Від 25.01.2019 Бюл. №2.

23. В.А. Дехтяренко, С.М. Теус, О.О. Стасюк. Сплав для зберігання водню. Патент Україна на винахід № 122028 Від 25.08.2020 Бюл. №16.

ЗМІСТ

Анотація.....	2
Вступ.....	20

РОЗДІЛ 1

Аналітичний огляд літературних даних.....	35
1.1. Основні типи матеріалів для зберігання водню у зв'язаному стані та перспективи їх використання.....	35
1.2. Водневосорбційні властивості сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2	47
1.2.1. Вплив хімічного складу на водневосорбційні властивості.....	47
1.2.2. Вплив легування на водневосорбційні властивості.....	51
1.3. Вплив зміни фазово-структурного стану на водневосорбційні властивості сплавів на основі інтерметаліду $TiMn_2$	60
1.3.1. Взаємодія з воднем гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину.....	60
1.3.2. Взаємодія з воднем сплавів на основі ОЦК-твердого розчину.....	63
1.4. Вплив попередньої термічної обробки на кінетику взаємодії з воднем гетерофазних сплавів.....	65
1.5. Зміна способу отримання сплаву як метод впливу на водневосорбційні характеристики.....	69
1.6. Постановка задач дослідження.....	74

РОЗДІЛ 2

Матеріали, апаратура, методики досліджень.....	77
2.1. Обґрунтування вибору методів дослідження.....	77
2.2. Матеріали, обрані для досліджень.....	78
2.3. Дослідження взаємодії водню із матеріалами методом Сівертса з використанням установки ІВГМ-2М.....	80
2.4. Визначення вмісту водню в матеріалах.....	82

2.4.1. Об'ємний метод.....	83
2.4.2. Гравіметричний метод (за різницею мас).....	83
2.5. Визначення кількості поглинутого водню за змінами термодинамічних параметрів.....	84
2.6. Визначення температури початку активного поглинання водню.....	86
2.7. Мас-спектроскопічні дослідження процесів десорбції водню.....	87
2.8. Рентгенівський фазовий аналіз.....	88
2.9. Металографічний аналіз.....	89
2.10. Диференційний термічний аналіз.....	90

РОЗДІЛ 3

Дослідження однофазних сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2....	92
3.1. Вплив легування ванадієм на водневосорбційні властивості сплаву на основі фази Лавеса системи Ti-Zr-Mn.....	92
3.1.1. Мікроструктура та фазовий склад сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1}$	95
3.1.2. Дослідження воднесорбційних властивостей сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1}$	99
3.2. Вплив легування хромом на водневосорбційні властивості сплаву на основі фази Лавеса системи Ti-Zr-Mn-V.....	105
3.2.1. Визначення змін у структурі та фазовому складі сплаву.....	107
3.2.2. Взаємодія з воднем сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{0,96}V_{0,12}Cr_{0,11}$ отриманого з використанням різного типу вихідного титану.....	111
3.3. Використання індукційної плавки для отримання масивних зливків сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{0,96}V_{0,12}Cr_{0,11}$ та його водневосорбційні властивості.....	121
3.3.1. Дослідження хімічного складу отриманого сплаву.....	121
3.3.2. Мікроструктура та фазовий склад сплаву.....	124
3.3.3. Визначення характеристик сорбції-десорбції водню.....	126
3.4. Висновки до розділу.....	130

РОЗДІЛ 4

Дослідження гетерофазних сплавів на основі інтерметаліду.....	132
4.1. Водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn	132
4.1.1. Визначення мікроструктури та фазового складу досліджуваних сплавів.....	134
4.1.2. Взаємодія з воднем гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn.....	138
4.2. Вплив легування ванадієм на водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn.....	146
4.2.1. Еволюція мікроструктури та фазового складу при термічній обробці.....	147
4.2.2. Вплив зміни термо-баричних умов гідрування на кількість водню, поглинутого гетерофазними сплавами.....	153
4.3. Водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Fe-Mn	160
4.3.1. Дослідження водневосорбційних властивостей двофазного сплаву.....	163
4.3.1.1. Мікроструктура та фазовий склад сплаву.....	164
4.3.1.2. Взаємодія з воднем двофазного сплаву зі структурою інтерметаліду типу АВ та ОЦК-твердого розчину.....	168
4.3.2. Дослідження водневосорбційних властивостей гетерофазних сплавів.....	175
4.3.2.1. Дослідження структури та фазового складу сплавів.....	176
4.3.2.2. Вплив присутності інтерметаліду типу АВ ₂ на взаємодію з воднем гетерофазних сплавів.....	180
4.4. Висновки до розділу.....	189

РОЗДІЛ 5

Дослідження гетерофазних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину...	191
5.1. Водневосорбційні властивості сплаву системи Ti-Zr-Mn на основі ОЦК-твердого розчину легованого ванадієм.....	192

5.1.1. Вплив легування ванадієм та термічної обробки на структуру та фазовий склад сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$	193
5.1.2. Взаємодія з воднем сплавів на основі ОЦК-твердого розчину системи Ti-Zr-Mn-V у різному вихідному стані.....	203
5.1.3. Встановлення механізму гідридоутворення у гетерофазних сплавах системи Ti-Zr-Mn-V при кімнатній температурі.....	212
5.1.4. Взаємодія композиту (Ti-Zr-Mn-V)-Mg з воднем.....	220
5.2. Вплив легування ванадієм та хромом на водневосорбційні властивості сплаву системи Ti-Zr-Mn на основі ОЦК-твердого розчину.....	224
5.2.1. Вплив одночасного легування двома елементами на фазовий склад сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$	225
5.2.2. Вплив зміни типу фази Лавеса на водневосорбційні властивості сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$	228
5.3. Вплив легування РЗМ на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V.....	234
5.3.1. Визначення закономірностей впливу легування РЗМ на структуру та фазовий склад.....	235
5.3.2. Взаємодія з воднем сплавів системи Ti-Zr-Mn-V-No.....	242
5.4. Висновки до розділу.....	247
УЗАГАЛЬНЮЮЧІ ВИСНОВКИ.....	249
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	252
ДОДАТОК А.....	277
ДОДАТОК Б.....	278

ВСТУП

Основу сучасної світової енергетики складають невідновлювані джерела енергії (нафта, газ та вугілля), запаси яких обмежені, що вимагає пошуку нових альтернативних джерел та технологій видобутку енергії. Завдяки науковому і технологічному прогресу людство вже вступило в перехідний період - від енергетики, що базується на органічних природних ресурсах, до відновлювальних джерел, які є практично невичерпними. Основними причинами, що визначають важливість якнайшвидшого переходу до альтернативної енергетики, є екологічний, економічний та соціальний фактори.

Альтернативні джерела енергії засновані на використанні природних ресурсів, таких як енергія Сонця, вітру, а також морських хвиль, крім того, важливе місце у цьому переліку займає воднева енергетика. Воднева енергетика вигідно відрізняється тим, що на сьогодні лише вона може бути більш ефективно застосована «on board» в транспортних засобах. Вибір водню [1] як енергоносія обумовлений рядом суттєвих переваг у порівнянні з вуглеводнями. Головними з цих переваг є [2]: практично необмежені запаси сировини, якщо у якості матеріалу для отримання водню розглядати воду (вміст води в гідросфері $1,39 \cdot 10^{18}$ т); екологічна безпека водню, оскільки продуктом його згорання є вода; теплота згорання водню є найбільшою серед інших видів палива і дорівнює - 143,06 МДж/кг (для умовного вуглеводневого палива - 29,3 МДж/кг); висока теплопровідність, а також низька в'язкість, що дуже важливо при його транспортуванні по трубопроводах.

Проте, на сьогоднішній день у водневій енергетиці існує низка проблем, що стримують її практичне використання, тому їх вирішення має значне економічне та екологічне значення. Однією з основних задач є пошук наукових та технологічних рішень для зручного зберігання та транспортування водню. Розв'язання даної задачі дасть поштовх подальшому розвитку використання водневих джерел енергії [3,4]. Звичайні методи збереження, розроблені для рідкого і газоподібного водню, в широкому ряді випадків неприйнятні з цілої

низки причин: високий тиск, значна маса та об'єм контейнерів у розрахунку на одиницю маси водню, що зберігається; великі витрати енергії на зрідження [5-7].

На даний час окрім зберігання водню в рідкому та газоподібному стані існують адсорбційні методи його накопичення в цеолітах і вуглецевих матеріалах (активоване вугілля, нанотрубки, нановолокна та полімери), а також у високопористих каркасних металоорганічних з'єднаннях [2]. Проте, недоліками цих матеріалів як сорбентів водню є те, що вони можуть працювати тільки при низьких температурах ~ 70 К. Також їх сорбційні властивості значною мірою залежать від розгалуженості поверхні, тому досягти водневої ємності вище 2,0 мас.% не вдається.

Не дивлячись на те, що запропоновані методи зберігання водню знайшли своє певне застосування, більшість дослідників прийшли до думки, що найперспективнішим для розв'язання цих проблем все-таки є використання твердих сполук - металевих гідридів як зручних способів зберігання та транспортування водню [8-12]. Цей клас матеріалів характеризується значним об'ємом поглинутого ними водню, який на декілька порядків перевищує об'єм вихідного сплаву, але одночасно такі матеріали повинні відповідати цілій низці вимог. Металевим матеріалам, що використовуються в якості накопичувачів водню, повинні бути притаманні такі властивості, як оберненість процесів поглинання та виділення водню, легке керування цими процесами шляхом зміни термічних або баричних умов, високі воднева ємність та швидкість реакції з воднем. Крім того, важливою характеристикою матеріалу, особливо для використання в якості мобільних джерел енергії, є його низька питома вага.

Сучасні розроблені матеріали дозволяють підбирати для вирішення конкретних технічних завдань водневої енергетики (стаціонарне або мобільне зберігання водню, транспортування водню, гідридні компресори, гетери водню та NiMH-батареї) цілком певні матеріали з заданими властивостями - температурою і тиском синтезу і розкладання гідридів, термодинамічними і кінетичними характеристиками процесів гідридоутворення [13-15]. До таких

матеріалів в першу чергу відносять магній та сплави на його основі, титан та ОЦК-тверді розчини на його основі, а також інтерметаліди.

Магній та титан займають особливе місце серед металевих матеріалів-акумуляторів водню, оскільки вони мають високу водневу ємність ($Mg \sim 7,67$ мас.% [16], $Ti \sim 4$ мас.% [17]) та здатні зворотно виділяти водень. Проте, незважаючи на їх високу водневу ємність, вони не використовуються в якості сорбентів у автономних або стаціонарних системах зберігання водню. Це пов'язано з тим, що швидкість взаємодії з воднем, навіть при високих тисках і температурах (400-600 °C), дуже низька і зменшується в процесі гідридоутворення.

Інший клас перспективних водень-акумулюючих матеріалів - це інтерметаліди, і хоча вони мають відносно невисоку водневу ємність (1,4-1,9 мас.%, тобто відношення маси поглинутого водню до маси матеріалу сорбенту, яка складає близько 1 кг водню на 50 кг металу), проте вони здатні з високою швидкістю взаємодіяти з воднем, що і робить їх більш привабливими для практичного використання. Важливість параметру швидкості взаємодії матеріалу з воднем у порівнянні з водневою ємністю обумовлена тим, що при практичному використанні на транспорті дуже важливо, скільки часу буде витрачатися на перезарядження водневого акумулятора. Гідриди інтерметалідів, у порівнянні з гідридами на основі магнію та ОЦК-твердими розчинами на основі титану, мають наступні переваги: можливість реалізації процесу гідрування при кімнатній температурі; достатня швидкість взаємодії з воднем; дані матеріали не потребують попередньої термовакuumної або механічної обробки для активації взаємодії з воднем; можливість зворотного виділення водню при відносно невисоких температурах. Основним недоліком даного класу матеріалів - акумуляторів водню, який обмежував їх практичне застосування на транспортних засобах досить довгий час, вважалась їх низька воднева ємність у порівнянні з магнієм та ОЦК-твердими розчинами на основі титану [18,19], проте тепер цей недолік було використано як перевагу при практичному використанні

для вантажного транспорту (заміна штатної противаги на водневий акумулятор) [20,21].

На даний час до інтерметалідів, які можуть використовуватися у якості сорбентів у мобільних або стаціонарних системах зберігання та транспортування водню, відносяться інтерметаліди таких типів як AB_5 ($LaNi_5$) [22], AB ($TiFe$) [23] і AB_2 ($TiMn_2$) [24]. І хоча сьогодні кожен з перерахованих типів інтерметалідів вже знайшов своє застосування для розв'язання певних задач водневої енергетики, проте найбільш перспективним для масового використання вважається інтерметалід типу AB_2 , основним представником даного класу є сполука $TiMn_2$ (гексагональна фаза Лавеса типу $C14$).

Так, в роботі [25] було показано, що практичне застосування інтерметаліду типу AB ($TiFe$), у порівнянні з інтерметалідами типів AB_5 та AB_2 , обмежено у зв'язку зі складним активаційним процесом першого гідрування. Авторами показано, що хоча процес і відбувається при кімнатній температурі та тиску водню 5 МПа, але при цьому швидкість процесу є дуже низькою.

Основою перевагою інтерметалідів типу AB_2 у порівнянні з іншими типами інтерметалідів, при інших однакових кінетичних параметрах сорбції-десорбції, є його теоретична воднева ємність. Так, відповідно до літературних даних [2], для інтерметалідних з'єднань типу AB_2 вона становить 3,9 мас.%, в той час, як у інтерметаліду типу AB_5 теоретична воднева ємність становить 2,0 мас.% (на практиці вдається отримати лише 1,4-1,5 мас.%). Для кожного матеріалу теоретична воднева ємність визначається, виходячи з кількості наявних міжвузлів, в яких може локалізуватися водень при розчиненні. Так, в інтерметалідах типу AB_2 (гексагональна фаза Лавеса) наявні три типи міжвузлів, які зменшуються у наступній послідовності $[A_2B_2] > [AB_3] > [B_4]$, (як приклад, для інтерметаліду $TiMn_2$ це $[Ti_2Mn_2] > [TiMn_3] > [Mn_4]$) при умові розміщення атома водню в кожному міжвузлі й була розрахована теоретична воднева ємність.

Відповідно до літературних даних [26], головними вимогами для розміщення атома водню у кожному наявному міжвузлі є: радіус міжвузлів повинен бути більшим за 0,4 Å; відстань між атомами водню, які розміщені у

сусідніх міжвузлях, повинна бути більше за 1,8-2 Å. Не дивлячись на те, що сьогодні існує багато робіт, направлених на збільшення водневої ємності та покращення кінетичних параметрів процесів сорбції-десорбції водню сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 , досягти теоретичної ємності, або навіть суттєво наблизитися до неї не вдалося. Це пов'язано з тим, що на практиці вдається заповнити атомами водню тільки один тип міжвузлів $[A_2B_2]$, оскільки він має найбільший розмір, та оточений максимальною кількістю атомів активного стосовно водню компонента A .

Існуюча проблема підвищення практичної водневої ємності до теоретичного значення є важливою матеріалознавчою задачею, вирішення якої буде мати суттєве практичне значення. Основним напрямом досягнення теоретичної водневої ємності інтерметалідами типу AB_2 вважається часткове заміщення A або B компонентів іншими металами. Це свідчить про те, що при виборі елемента для заміщення компонентів A або B треба орієнтуватися на розмір його атома та активність стосовно водню. Тобто заміна компонента на атом більшого розміру може призвести до збільшення параметрів кристалічної ґратки, і, відповідно, до збільшення розмірів міжвузля. Тому при практичному використанні вказаних інтерметалідів, найчастіше використовують потрібні або навіть більш складні системи, оскільки заміна одного або декількох елементів у вказаних інтерметалідах дозволяє, не змінюючи їх структурний тип, в досить широкому інтервалі змінювати водневосорбційні властивості. Максимальний вміст поглинутого водню, який вдалося отримати для сплавів на основі інтерметалідів AB_2 , на сьогоднішній день становить $\sim 2,0$ мас.%, що якраз і визначає актуальність подальшого пошуку шляхів для наближення до теоретичної водневої ємності.

У зв'язку з тим, що до цього часу не вдається досягти або навіть суттєво наблизитися до теоретичної водневої ємності сплавами на основі інтерметалідів типу AB_2 тільки за рахунок варіації компонентів, без зміни структурного типу кристалічної ґратки, вважається, що зміна фазового складу, може бути іншим

ефективним напрямом досліджень, спрямованих на збільшення водневої ємності.

В роботах [27,28] було апробовано ідею стосовно того, що зміна фазового складу сплаву на основі інтерметаліду типу AB_2 , може бути ефективним методом впливу на водневу ємність. Так, авторами показано, що у випадках, коли структура сплаву складалася з інтерметаліду та співіснуючого з ним у певній кількості ОЦК-твердого розчину, досягалась значно вища воднева ємність, без втрати кінетичних характеристик процесу сорбції водню у порівнянні з однофазними сплавами.

Отже, враховуючи усе вище викладене щодо загальних підходів створення матеріалів-акумуляторів водню, для його безпечного зберігання та транспортування у зв'язаному стані, перспективними є сплави, що мають структуру інтерметалідів типу AB_2 , а також і гетерофазні сплави зі структурою інтерметаліду та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину. Але для підвищення їх водневосорбційних характеристик, зокрема, для досягнення показників водневої ємності, наближених до теоретично можливих значень, важливим є встановлення механізмів та закономірностей впливу хімічного складу сплавів, їх мікроструктури та фазового складу, а також чистоти вихідних компонентів при їх створенні та додаткової активаційної обробки на процеси взаємодії з воднем.

Актуальність теми

Темпи переходу від традиційних джерел енергії до відновлювальної (водневої) енергетики гальмуються проблемами, які пов'язані з безпечним зберіганням та транспортуванням водню. Здатність водню взаємодіяти практично з усіма матеріалами раніше вважалась прикладом негативного впливу зовнішнього середовища на механічні властивості конструкційних матеріалів, що проявлялось в їх передчасному руйнуванні. Це гальмувало технічний прогрес в хімічних, енергетичних та інших галузях, пов'язаних з процесами транспортування та зберігання водню.

Водень є елементом, який характеризується унікальними фізико-хімічними властивостями, і до того ж широко розповсюдженим у світі. Водень, маючи здатність до швидкої дифузії у твердих тілах і будучи активним по відношенню до більшості матеріалів та сполук, має унікальні властивості як легувальний елемент, не тільки розчиняється в кристалічних ґратках та формувати нові фази, але і практично повністю виводиться з матеріалів при зміні термічних та баричних умов. Дані особливості водню покладено в основу багатьох технологій обробки матеріалів з метою керованого впливу на їх структуру, фізичні та механічні характеристики. Здатність водню до оберненої взаємодії з матеріалами (тобто, тимчасово насичувати їх до певних концентрацій і потім легко виходити) було використано як базис при створенні матеріалів-акумуляторів водню, широко відомими представниками яких є тверді сполуки – металеві гідриди. Саме металеві гідриди є найбільш перспективним класом матеріалів для безпечного зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані.

Розвиток водневих технологій, в тому числі для застосування у транспортній сфері, постійно потребує нових матеріалів-сорбентів водню, з високою водневою ємністю та м'якими термобаричними умовами поглинання та виділення водню, що обумовлено необхідністю швидкого перезарядження водневого акумулятора та часу роботи транспортного засобу на одній зарядці.

Надзвичайно важливою матеріалознавчою задачею є необхідність створення нових матеріалів-сорбентів водню з покращеними характеристиками. Враховуючи, що за основними показниками одними з найбільш перспективних матеріалів-сорбентів водню є сплави із структурою інтерметалідів типу АВ і АВ₂ та гетерофазні сплави, що складаються з інтерметалідної фази та співіснуючого з нею ОЦК-твердого розчину, створення таких сплавів на основі титану або удосконалення вже існуючих композицій потребує розробки фізико-технологічних засад, що визначали б загальні вимоги до їх хімічного складу та пов'язаних з ними фазово-структурні стани, а також розробки методів впливу на ці матеріали з метою їх активації при взаємодії з воднем для прогнозування та

керованого покращення водневосорбційних властивостей. Розв’язання вказаної проблеми має суттєве наукове значення та широкі перспективи практичного використання розроблених матеріалів, що визначає актуальність теми даної роботи.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України відповідно до планів науково-дослідних робіт за темами: 0112U001127 “Фізико-технологічні засади створення нових матеріалів на основі заліза, кобальту, нікелю та титану для потреб енергетики та машинобудування” (2012-2014), 0111U005364 “Вплив фазових та структурних станів на воднево-сорбційні властивості гетерофазних сплавів систем Ti-Fe-Mn та Ti-Zr-Mn-V” (2011-2015), 0116U006683 “Створення багатокомпонентних гетерофазних водневосорбційних матеріалів на основі магнію та титану” (2016-2018), 0115U003007 “Фазові рівноваги в багатокомпонентних евтектичних сплавах на основі Al, Co, Ni та Ti, перспективних для використання в енергетиці та машинобудуванні” (2015-2019), 0118U100164 “Фізичне металознавство воднестійких конструкційних матеріалів і матеріалів-накопичувачів водню” (2018-2019) та 0120U103313 «Вплив фазового та структурного станів евтектичних сплавів на основі нікелю та титану на їх фізико-механічні властивості» (2020-2024 рр.).

Мета і завдання дослідження

Мета роботи полягає у розробці фізико-технологічних засад створення матеріалів-сорбентів водню на основі титану з підвищеною водневою ємністю та прискореною кінетикою сорбції-десорбції водню шляхом оптимізації їх хімічного та фазового складу і мікроструктури.

Для досягнення цієї мети були сформульовані та розв’язані наступні завдання:

1. На основі аналізу потенційного впливу легувальних елементів на зміни кристалічної структури сплавів системи Ti-Zr-Mn на основі фази Лавеса та термодинамічних параметрів взаємодії цих елементів з воднем, визначити елементи, перспективні для додаткового легування вказаних сплавів з метою підвищення їх водневосорбційних характеристик. Експериментально встановити вплив додаткового легування обраними елементами на структуру, фазовий склад та водневосорбційні характеристики.

2. Встановити закономірності впливу ОЦК-твердого розчину на основі титану, що співіснує з фазою Лавеса, на водневосорбційні властивості двофазних сплавів; визначити механізм гідридоутворення у вказаних сплавах та роль кожної фази в кінетиці процесів взаємодії з воднем при м'яких термобаричних умовах.

3. Визначити можливі шляхи збільшення загальної водневої ємності та покращення кінетики сорбції-десорбції у гетерофазних сплавах зі структурою інтерметаліду та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину; зокрема, встановити технологічні можливості та умови реалізації гідрування при м'яких термобаричних параметрах.

4. Встановити вплив додаткового легування ванадієм, хромом та РЗМ на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn на основі ОЦК-твердого розчину.

5. Встановити потенційні методи активації взаємодії з воднем вказаних сплавів шляхом збільшення їх питомої поверхні (диспергування в порошковий стан), термічних та термоводневих (перший цикл сорбція-десорбція) обробок.

6. Розробити технологічні підходи для отримання масивних злитків сплавів - сорбентів водню, зокрема, з використанням дешевих вихідних металів промислової чистоти та індукційної плавки у відкритих тиглях, для відповідного зниження собівартості кінцевого продукту.

Об'єкт дослідження. Фізико-технологічні закономірності і механізми формування оптимальних структурно-фазових станів в сплавах титану для

створення матеріалів-акумуляторів водню з необхідними характеристиками на основі металевих гідридів.

Предмет дослідження. Вплив легування та термічної обробки на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості матеріалів на основі системи Ti-Zr-Mn; механізми гідридоутворення в гетерофазних сплавах титану.

Методи досліджень

Для реалізації сформульованих завдань та досягнення мети досліджень використано комплекс сучасних методів наукових досліджень:

1. Метод Сівертса для визначення кінетики взаємодії досліджуваних матеріалів з воднем.
2. Гравіметричний та об'ємний метод для визначення кількості поглинутого водню.
3. Диференційний термічний аналіз для визначення температур фазових перетворень.
4. Оптична мікроскопія для вивчення мікроструктури досліджуваних матеріалів.
5. Скануюча електронна мікроскопія із локальним рентгеноспектральним аналізом (EDAX) для визначення мікроструктурних особливостей і хімічного складу фазових складових.
6. Рентгенівський фазовий аналіз для визначення фазового складу і параметрів кристалічних ґраток вихідних матеріалів та продуктів гідрування.
7. Мас-спектроскопія для визначення особливостей процесу виділення водню з отриманих гідридів.

Наукова новизна одержаних результатів

Отримані результати розширюють існуючі та дають нові знання щодо фізичних причин та механізмів впливу на водневу ємність та кінетику процесів поглинання та виділення водню сплавами та композитами на основі титану.

Розроблено фізико-технологічні засади створення фазово-структурних станів титанових сплавів зі структурою фаз Лавеса, гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину та композитів на основі гетерофазного сплаву системи Ti-Zr-Mn-V з магнієм, які забезпечують покращені характеристики взаємодії з воднем, необхідні для використання вказаних матеріалів у якості сорбентів водню при створенні мобільних або стаціонарних джерел водневого палива. Основними результатами роботи є наступні.

Показано, що основними критеріями вибору легувального елементу для збільшення водневої ємності при додатковому легуванні сплаву є здатність утворювати стійку хімічну сполуку з воднем (від'ємне значення зміни вільної енергії при формуванні хімічної сполуки), більший атомний радіус у порівнянні з компонентом сплаву, який він заміщує, а також висока взаємна розчинність з основними компонентами сплаву. Визначено, що часткова заміна в сплавах системи Ti-Zr-Mn марганцю, який не утворює гідриди, на елементи, що здатні взаємодіяти з воднем та мають більший атомний радіус, призводить до зростання об'єму елементарної комірки, а, відповідно, і до збільшення радіусу міжвузлів, які є місцями локалізації атомів водню в кристалічній ґратці, що позитивно впливає на підвищення водневої ємності сплаву. Встановлено, що повна заміна цирконію, на елемент, який не взаємодіє з воднем і має менший атомний радіус, призводить до зменшення радіусу тетраедричного міжвузля і загальної кількості гідридоутворюючого компоненту сплаву, і, як результат, до неможливості насичувати дані сплави при кімнатній температурі, а також до зниження загальної кількості поглинутого водню.

Вперше показано, що повна заміна високочистого йодидного титану як основи сплаву на відносно дешеву титанову губку ТГ-110 з суттєво більшим вмістом домішок втілення (кисень, азот) не погіршує водневосорбційні властивості сплаву, але при цьому суттєво знижує собівартість отриманого гідриду, що робить його конкурентоздатним із матеріалами-сорбентами водню на основі інших хімічних елементів.

Вперше експериментально встановлено механізм насичення воднем при м'яких термобаричних умовах гідрування гетерофазних сплавів зі структурою фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину на основі титану, та визначена роль фазових складових у цьому процесі. Показано, що на початковому етапі поглинання водню ключову роль грає фаза Лавеса, некомпенсовані міжатомні зв'язки на поверхні якої полегшують дисоціацію молекул водню (хемосорбцію), сприяючи проникненню атомарного водню в кристалічну ґратку, в подальшому фаза Лавеса слугує донором водню для ОЦК-твердого розчину, в якому накопичується основна кількість цього елемента.

Доведена можливість збільшення водневої ємності утворених гідридів на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину завдяки додатковому заповненню тетраедричних міжвузлів кристалічної ґратки при зміні термо-баричних умов гідрування.

Показано, що ефективним шляхом прискорення кінетики процесу поглинання водню є укрупнення фазових складових в гетерофазних структурах і очищення поверхні від бар'єрних оксидних плівок при термічній обробці досліджуваних матеріалів у вакуумі.

Встановлено, що при насиченні воднем досліджуваних матеріалів незалежно від вихідної структури, фазового та хімічного складу декомпозиціювання фаз не відбувається. При гідруванні утворюються тільки гідриди на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину.

Показано, що попередня активація матеріалів циклом сорбція-десорбція водню є корисною для всіх досліджуваних сплавів, незалежно від їх вихідного фазового та хімічного складу. Встановлено, що перший цикл взаємодії з воднем призводить до диспергування масивного матеріалу, перетворюючи його на порошок із розміром частинок від 1 до 100 мкм, збільшуючи на 2-3 порядки питому поверхню та утворюючи нові ювенільні поверхні, що при наступних циклах сорбція-десорбція суттєво прискорює кінетику гідрування, тим самим скорочуючи час, необхідний для досягнення максимально можливої концентрації поглинутого водню в матеріалі.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані результати дозволяють сформулювати практичні рекомендації щодо створення матеріалів-аккумуляторів водню на основі титану, включаючи оптимізацію їх хімічного складу та/або термічну обробку для досягнення підвищеної водневої ємності при одночасному покращенні кінетики процесів сорбції-десорбції водню. Розроблено технологічні підходи, які, при поліпшених характеристиках взаємодії з воднем, забезпечують зниження собівартості виготовлення матеріалів на основі титану для їх успішної конкуренції з іншими типами матеріалів-аккумуляторів водню.

Результати випробувань розроблених матеріалів – аккумуляторів водню в промислових умовах показали, що використання даних матеріалів для безпечного зберігання і видобутку водню дозволяє підвищити продуктивність виробничих процесів, оснований на водневій обробці, зокрема, при виробництві гідрованої титанової губки, сприяє підвищенню економічності технологічних процесів та підвищенню безпеки виробництва.

Особистий внесок здобувача

В дисертаційній роботі узагальнені результати досліджень, виконаних безпосередньо автором, а також при його участі як відповідального виконавця держбюджетних НДР відділу та конкурсних проектів НАН України.

Особистий внесок автора у колективних публікаціях полягав в запропонуванні ідей, розробці загальної стратегії та схеми досліджень, плануванні та постановці експериментів, та, на основі аналізу одержаних результатів, розв'язанні задач щодо пошуку факторів і закономірностей впливу на водневу ємність, кінетику процесів сорбції-десорбції водню і визначення механізмів взаємодії з воднем сплавів на основі фази Лавеса і гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину. Здобувач брав безпосередню участь в обговоренні результатів та написанні статей і доповідей. Автором особисто сформульовані всі наукові положення та висновки, що виносяться на захист.

Дослідження процесів виділення водню з продуктів гідрування проводилось спільно з співробітниками відділу фізики міцності та пластичності негомогенних сплавів Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Дослідження фазового складу вихідних зразків та продуктів гідрування, отриманих при насиченні досліджуваних матеріалів воднем, здійснювали на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М спільно із співробітниками відділу фізичних основ легування сталей і сплавів Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Дослідження мікроструктури сплавів та визначення хімічного складу фаз проводилось спільно зі співробітниками лабораторії електронної мікроскопії Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Матеріали кандидатської дисертації автора використані виключно в літературному огляді.

Апробація результатів роботи

Результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на **9** конференціях та **4** форумах різного рівня:

1. II Всеукраїнська конференція молодих вчених. “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології”, Київ, Україна, 16-18 листопада 2011 рік.
2. IV Міжнародна конференція. “Наноразмерные системы: Строение, Свойства, Технологии”, Киев, Украина, 19-22 ноября 2013 год.
3. Міжнародний дискусійний захід “Science-Society-Personality”, Київ, Україна, 19 травня 2016 року.
4. Конференція “Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем”, Київ, Україна, 25-27 травня 2016 року.
5. Форум “UkraineLab: поліфонія активізму та дослідження європейськості”, Берлін, Німеччина, 19-22 вересня 2016 року.
6. Форум “UkraineLab: Лабораторія сталості для громадських ініціатив та культури”, Херсон, Україна, 27-30 квітня 2017 року.

7. Міжнародна науково-технічна конференція “Science-Society-Personality”, Київ, Україна, 18 травня 2017 року.

8. Форум “UkraineLab: Холістичний та еко-системний підходи”, Івано-Франківськ, Україна, 19-22 вересня 2017 року.

9. Міжнародна конференція “Функціональні матеріали для інноваційної енергетики ФМІЕ-2019”, Київ, Україна, 13-15 травня 2019 року.

10. V міжнародна конференція “MATERIAL SCIENCE. NON-EQUILIBRIUM PHASE TRANSFORMATIONS”, Варна, Болгарія, 9-12 вересня 2019 року.

11. Форум молодих науковців “Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології”, Київ, Україна, 10-12 жовтня 2019 року.

12. IV Міжнародна конференція “INDUSTRY 4.0”, Боровец, Болгарія, 12-14 грудня 2019 року.

13. II Міжнародна конференція “Функціональні матеріали для інноваційної енергетики ФМІЕ-2020”, Київ, Україна, 25-27 травня 2020 року.

Публікації

Основні результати дисертації викладені у 23 друкованих працях, з яких 2 статті опубліковані в іноземних виданнях, 14 статей у спеціалізованих наукових виданнях, що відносяться до переліку наукових фахових видань України, затвердженого наказами МОН України, і входять до міжнародної наукометричної бази даних Web of Science та/або Scopus, 2 розділи у колективних монографіях. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 5 патентів України на винахід.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 240 найменувань та 2 додатків. Загальний обсяг роботи становить 278 сторінок друкованого тексту, включаючи 24 таблиці та 77 рисунків.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ

1.1. Основні типи матеріалів для зберігання водню у зв'язаному стані та перспективи їх використання

Виходячи з літературних даних [2,4, 29-36], на даний час доведено, що зберігання водню у зв'язаному стані у порівнянні з рідким та газоподібним станом є більш вигідним та безпечним способом. Зберігання водню у зв'язаному стані можна поділити на два основні типи, а саме, адсорбційні методи та зберігання у вигляді металевих гідридів.

При адсорбційних методах, накопичення водню відбувається в цеолітах і вуглецевих матеріалах різної морфології (активоване вугілля, нанотрубки, нановолокна та полімери), а також у високопористих каркасних металоорганічних з'єднаннях [2]. Проте, основними недоліками цих матеріалів як сорбентів водню є те, що вони можуть працювати тільки при низьких температурах ~ 70 К. Також їх водневосорбційні властивості значною мірою залежать від розгалуженості поверхні, тому досягти кількості поглинутого водню вище 2,0 мас.% не вдається.

Не дивлячись на те, що усі запропоновані методи зберігання водню вже знайшли своє певне застосування у виробництві, більшість дослідників прийшли до думки, що найперспективнішим для розв'язання проблеми зберігання водню все-таки є використання твердих сполук - металевих гідридів як зручних матеріалів для накопичення, вивільнення, зберігання та транспортування водню [4, 37-39]. Цей клас металевих матеріалів характеризується тим, що об'єм поглинутого ними водню на декілька порядків перевищує об'єм вихідного сплаву, однак при цьому до них висувається ціла низка вимог. Так, матеріалам сорбентам водню, перш за все, повинні бути притаманні такі властивості, як оберненість процесів поглинання та виділення газу, високі значення кількості поглинутого водню та висока швидкість реакції з ним.

Так, відповідно до літературних даних [29,40], сам процес взаємодії металевих матеріалів з воднем (рис. 1) є досить складним і може бути поділений на основні стадії:

- контакт молекулярного водню з металевою поверхнею;
- накопичення молекул водню на поверхні і їх дисоціація (фізична адсорбція, дисоціація і хімічна адсорбція (хемосорбція) молекул водню);
- перерозподіл атомів водню по об'єму металу (дифузія);
- упорядковане розміщення атомів водню у міжвузлях металевої матриці з поступовим утворенням гідриду.

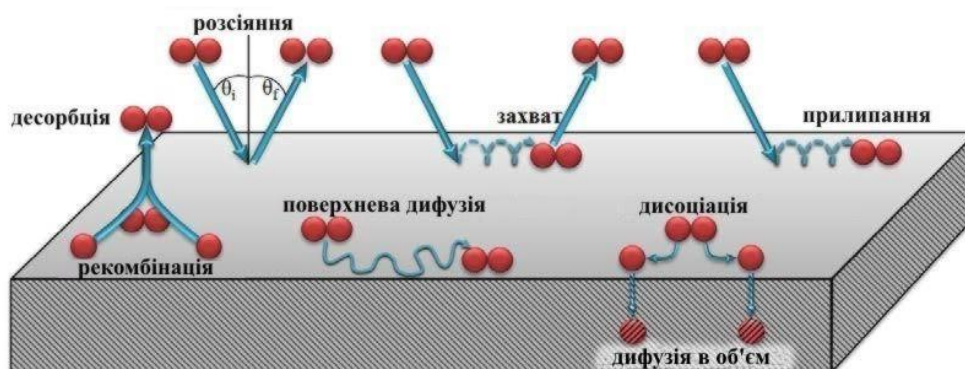


Рис. 1. Схематичне зображення реакцій, що відбуваються на поверхні розподілу водень/метал [40]

Під абсорбцією (розчиненням, поглинанням) водню металом зазвичай мається на увазі перехід водню з газоподібного стану в метал. Під терміном абсорбований водень розуміється весь поглинутий водень, що знаходиться як у твердому розчині, так і у вигляді хімічної сполуки (гідрид). Воднева ємність – це гранична кількість водню, яку здатний поглинути певний метал.

В роботі [40] базуючись на даних [41] було зазначено, що не існує якихось певних сил, що викликають адсорбцію водню. Проте пояснюється, що адсорбція молекул водню поверхнею металу відбувається завдяки силам тяжіння між молекулярним воднем та поверхневими атомами адсорбенту. Молекули водню можуть бути адсорбовані поверхнею металу завдяки фізичній або хімічній

адсорбції. Автори [40] стверджують, що фізична адсорбція заснована на взаємодії Ван-дер-Ваальса між молекулярним воднем і атомами адсорбенту, при цьому процесі молекула водню одночасно взаємодіє з декількома атомами адсорбенту (рис. 1.). Потенційна енергія молекули водню має мінімум на відстані приблизно одного радіуса молекули адсорбенту (0,2 нм) [42-43]. Енергія фізичної адсорбції зазвичай негативна, її значення по модулю не перевищує 20 кДж / моль Н (-0,2 еВ). Для багатьох металів енергія фізичної адсорбції близька до -5 кДж / моль Н (-0,05 еВ) [42], саме тому значна фізична адсорбція має місце тільки при низьких температурах (<273 K) [43-44].

Наступний етап в реакції взаємодії метал-водень (М-Н) це дисоціація молекули водню на атоми, оскільки тільки атомарний водень здатен подолати енергетичний бар'єр для проникнення з поверхні металу в його об'єм. Цей процес називається хемосорбцією, його енергія зазвичай негативна, її значення від -20 до -400 кДж / моль Н, при цьому для багатьох металів ця енергія становить -50 кДж / моль Н [42]. Як зазначають автори [40], на останньому етапі відбувається упорядковане розміщення атомів водню в міжвузлях металеві матриці з утворенням гідриду певної стехіометрії. В роботі [45] було зроблено уточнення, що це є можливим тільки у тих випадках, коли радіус міжвузля є більшим за 0,4 Å (що пов'язане з розмірами атому водню, який повинен там поміститися) та відстань між атомами водню, які розміщені у сусідніх міжвузлях, більше ніж 1,8-2 Å.

Проте і сам процес утворення гідриду є досить складним. Відповідно до даних, представлених в роботах [2,26], пояснити процес утворення гідридної фази можна, виходячи з експериментальних ізотерм тиск-склад (рис. 2).

З рисунка 2 видно, що на початковому етапі **a**, тиск як функція константи водню в металі зростає досить швидко це відповідає утворенню α -твердого розчину водню в металі. При подальшій взаємодії з воднем α -твердий розчин при певному тиску та концентрації стає насиченим і подальше розчинення водню призводить до утворення β -гідридної фази. На вказаній діаграмі (рис. 2) стадія утворення гідриду відповідає горизонтальній ділянці **b**, що відповідає плато

$\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення. Це пояснюється тим [2], що відповідно до правила фаз Гіббса, утворення β -гідриду є інваріантною рівновагою і в ідеальних умовах повинно відбуватися при постійному тиску. Кінець горизонтальної ділянки відповідає завершенню процесу утворення гідриду. Подальше збільшення тиску з ростом концентрації водню відповідає розчиненню водню в гідридній фазі (ділянка *c*). Саме тому в реальних системах підвищення плато тиску веде до збільшення часу на утворення пересиченого α -твердого розчину, знижуючи загальну швидкість взаємодії з воднем, та потребує вищих тисків реакції.

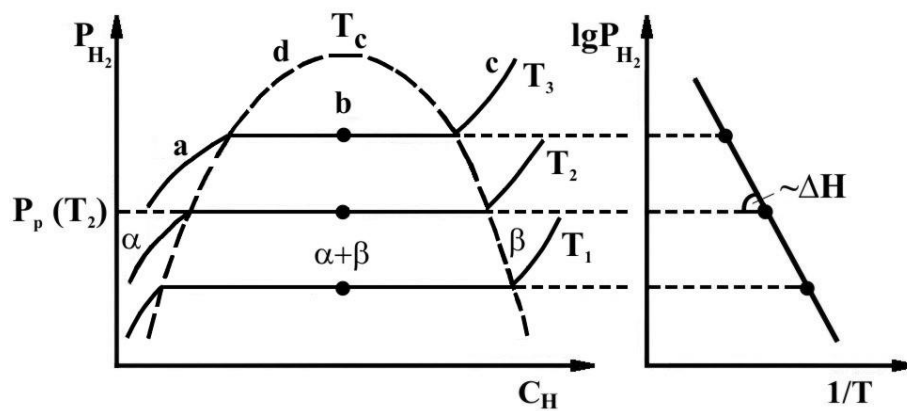


Рис. 2. Діаграма рТС стану системи метал-водень [2]

Багатьма авторами [2,4, 29-36] зазначається, що описаний вище процес утворення гідриду є теоретичним, тоді як для реальних систем завжди присутній гістерезис тиску (рис. 3).

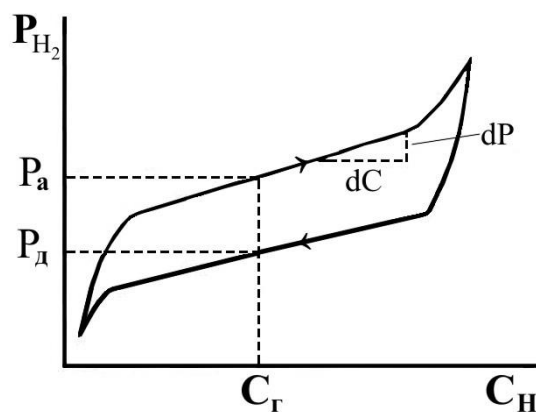


Рис. 3. Гистерезис та нахил тиску плато на рС – ізотермах [2]

Поглинання водню завжди відбувається при більш високому тиску ніж його виділення, що пояснюється [2] проявом залишкової пластичної деформації по причині швидкої зміни об'єму кристалічної ґратки при зворотному переході від насиченого α -твердого розчину до β -гідриду. В реальних системах горизонталь плато $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення найчастіше відсутня (рис. 3), причому для різних металів ступінь відхилення від горизонталі суттєва. Збільшення гістерезису призводить до погіршення процесу десорбції водню, що є важливим процесом при практичному використанні гідридів у якості матеріалів сорбентів водню.

В роботі [45] на металах, здатних утворювати металеві гідриди (рис. 4), було досліджено, які зміни відбуваються в їх структурі при взаємодії з воднем, тим самим було встановлено, що розчинення водню в ґратці металу може:

- супроводжуватися принциповою перебудовою металеві ґратки, наприклад, переходом від об'ємноцентрованого кубічного (ОЦК) пакування в структурі металу до гранецентрованого кубічного (ГЦК) пакування в металевій підґратці гідриду;
- не призводити до істотної зміни структури металу; в цьому випадку пакування атомів металу в металевій підґратці гідриду не відрізняється від пакування в структурі вихідного металу, при цьому відбувається лише деформація елементарної комірки.

Проте важливим було питання, чи всі металеві матеріали однаково здатні взаємодіяти з воднем та утворювати хімічні сполуки з ним (гідриди). В роботах [40,46] виходячи з характеру утворених хімічних зв'язків, згідно з прийнятою класифікацією, всі з'єднання М-Н (матеріал-водень) було поділено на три основні класи (рис. 4):

- іонні гідриди (солі);
- металеві гідриди;
- ковалентні гідриди (молекулярні сполуки).

Row	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	Li (yellow)	Be (orange)											B (orange)	C (orange)	N (orange)	O (orange)	F (orange)	Ne (white)
3	Na (yellow)	Mg (yellow)											Al (orange)	Si (orange)	P (orange)	S (orange)	Cl (orange)	Ar (white)
4	K (yellow)	Ca (yellow)	Sc (blue)	Ti (blue)	V (blue)	Cr (blue)	Mn (white)	Fe (white)	Co (white)	Ni (blue)	Cu (green)	Zn (green)	Ga (orange)	Ge (orange)	As (orange)	Se (orange)	Br (orange)	Kr (white)
5	Rb (yellow)	Sr (yellow)	Y (blue)	Zr (blue)	Nb (blue)	Mo (white)	Tc (white)	Ru (white)	Rh (white)	Pd (blue)	Ag (white)	Cd (white)	In (orange)	Sn (orange)	Sb (orange)	Te (orange)	I (orange)	Xe (white)
6	Cs (yellow)	Ba (yellow)	La (blue)	Hf (blue)	Ta (blue)	W (white)	Re (white)	Os (white)	Ir (white)	Pt (white)	Au (white)	Hg (white)	Tl (orange)	Pb (orange)	Bi (white)	Po (white)	At (orange)	Rn (white)

Рис. 4. Класифікація з'єднань метал-водень в періодичній таблиці Д.І. Менделєєва [40]

З представленого рисунку 4 чітко видно, що тільки частина металів в періодичній системі Д.І. Менделєєва здатна взаємодіяти з воднем та утворювати металеві гідриди (позначені синім кольором). Відповідно до даних [2] такі елементи як марганець, залізо та кобальт не взаємодіють з воднем, тоді як щодо досить великої групи металів, як зазначають [40,46], на даний час можливість такої взаємодії невідома (білий колір). Відповідно до літературних даних [2,4] доведено, що поєднанням в певні хімічні сполуки (наприклад інтерметаліди) двох металів (або навіть більше), які мають суттєво різну активність по відношенню до водню (рис. 4) (наприклад титану та марганцю) вдається створювати композиції, які суттєво переважають вихідні метали у водневосорбційних властивостях.

Базуючись на даних представлених в роботах [47-50], відносно розрахунків електронної структури гідридів (для моногідридів), в роботі [51] застосовуючи розрахунки з перших принципів було визначено зміну енергії формування дигідриду для $3d$ та $4d$ металів (рис. 5). Автори [51] стверджують, що тільки у випадках коли зміна енергії формування сполуки, при взаємодії $3d$ або $4d$ металу з воднем, має від'ємне значення (рис. 5) дана реакція є

термодинамічно вигідною для системи. Відповідно цьому елементи які мають від'ємну зміну енергії здатні утворювати стійку хімічну сполуку з воднем (гідрид) (рис. 4 та 5). Отримані авторами [51] дані, збігаються з даними представленими в роботі [40], що при переході в ряду таблиці Д.І. Менделєєва з ліва на право, для **3d** та **4d** металів, здатність утворювати стійку хімічну сполуку з воднем різко знижується.

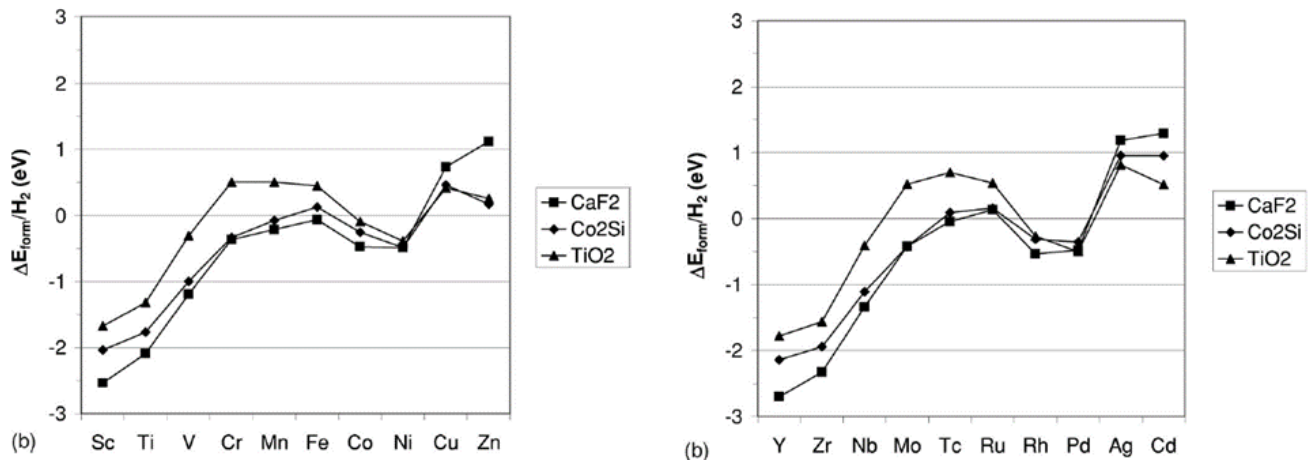


Рис. 5. Зміна енергії формування дигідриду для **3d** та **4d** металів [51]

Сучасний розвиток водневого матеріалознавства дозволяє підбирати для вирішення конкретних технічних завдань водневої енергетики цілком певні матеріали з заданими властивостями - температурою і тиском синтезу і розкладання гідридів, термодинамічними і кінетичними характеристиками процесів гідридоутворення. Таблиця 1 класифікує відомі водень - поглинаючі металеві матеріали, виходячи з їх структури, кількості поглинутого водню та характеристик процесів гідрування-дегідрування [2,4].

До таких матеріалів в першу чергу відносять магній та сплави на його основі, титан та ОЦК-тверді розчини на його основі, а також інтерметалідні сполуки. Кожен тип існуючих на даний час водень-акумулюючих матеріалів має як свої переваги, так і недоліки, які описано нижче.

До основних переваг магнію, як водень-акумулюючого матеріалу, можна віднести можливість отримання гідриду шляхом гідрування цього металу в середовищі газоподібного водню, а також найвища з відомих матеріалів

кількість сорбованого водню на рівні 7,67 мас.% [16]. Проте, сам процес отримання гідриду магнію є утрудненим і вимагає використання досить жорстких термобаричних умов для його реалізації та складної активаційної обробки. Крім того, при багаторазових циклах сорбція-десорбція стабільність гідриду магнію є недостатньою, що веде до поступової втрати необхідних характеристик.

Таблиця 1.1. Характеристики різних класів водень - поглинаючих сплавів

Клас	Сплави	Ємність		Робочий інтервал температур, °C	Тиск дисоціації, атм.	Швидкість гідрування	Умови активації
		Н/М	мас. %				
AB ₅	LaNi ₅	1,4	0,8-1,2	кімнатна	0,5-15	висока	м'які
	MmNi ₅						
AB ₂ (Laves phases)	ZrMn ₂	1,3	1,5-2,0	кімнатна	0,5-20	висока	м'які
	TiMn ₂						
	ZrV ₂						
AB	TiFe	1,2	1,4-1,81	кімнатна	0,5-15	низька	жорсткі
(ОЦК)	Ti-V	2,0	3,9-4,0	400-600	1-15	низька	жорсткі
(Mg)	Mg-Ni	2,0	6,5-7,67	350-450	1-10	низька	жорсткі

Магній як матеріал для зберігання водню має дуже низьку швидкість взаємодії з воднем, особливо під час першого гідрування, що є найбільш проблемним моментом. Це пов'язано з утворенням на поверхні частинок тонкого шару гідриду магнію, що гальмує дифузійне проникнення атомів водню в глиб металу. Згідно з даними [52], перше гідрування магнію при температурі 340-350 °C та тиску водню до 3 МПа може бути завершено впродовж 6-336 годин. Такі великі розбіжності по часу взаємодії з воднем, викликані високою чутливістю швидкості реакції, розміром частинок і станом поверхні вихідного металу, умовами активації, чистотою газоподібного водню. Реакцію можна прискорити, збільшивши температуру гідрування до 400 - 450 °C і тиск водню до 10-20 МПа в поєднанні з деякими каталізаторами. Проте замість впливу тиску та температури на кінетику процесу сорбції, широко застосовують механічну активаційну обробку (наприклад, подрібнення магнію в шаровому

млині) під тиском водню, що також є ефективним методом впливу на кінетику поглинання водню [53]. Пізніше було показано, що деякі інші методи пластичної деформації магнію та сплавів на його основі дозволяють суттєво покращити кінетику процесу при першому гідруванні. Зокрема, рівноканальне кутове пресування масивних зливків сплавів магнію з подальшим їх диспергуванням в порошок виявилось таким же ефективним, як і тривале подрібнення в шаровому млині, для прискорення кінетики гідрування [54,55]. Також було продемонстровано позитивний вплив кручення під високим тиском як на кінетику процесу гідрування, так і на зниження температури початку активного поглинання [56]. Основна проблема з запропонованими методами покращення кінетики гідрування магнію полягає в їх технологічній складності, високій вартості й, особливо, в отриманні збільшених об'ємів матеріалу із необхідними характеристиками при переході від лабораторних досліджень до практичного використання [16]. Відповідно до літературних даних [57] гідрид на основі магнію має високу термічну стабільність, що є негативною рисою для практичного використання. Наприклад, необхідно нагрівання гідриду магнію до досить високої температури $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, щоб забезпечити тиск водню на рівні 0,1 МПа.

Окрім зазначених недоліків, пов'язаних з кінетикою процесів сорбції-десорбції, магній та сплави на його основі також мають погану циклічну стабільність, що виражається в деградації водневосорбційних характеристик при збільшенні кількості циклів наводнення/зневоднення. Хоча літературні дані, що стосуються дослідженню циклічної стабільності, досить суперечливі (швидше за все, через різні експериментальні умови), було зафіксовано ефекти деградації під час циклування, які пов'язані з частковою незворотною втратою кількості поглинутого водню [58] та із погіршенням кінетики процесів сорбції-десорбції водню, особливо при більш низьких температурах [59]. Враховуючи усі зазначені переваги та недоліки, магній та сплави на його основі, на даний час, дуже лімітовано використовуються в якості матеріалів-сорбентів у автономних або стаціонарних системах зберігання водню.

Основними перевагами титану або ОЦК-твердих розчинів на його основі як водень-акумуляуючого матеріалу є можливість отримання гідриду шляхом прямої реакції гідрування в середовищі газоподібного водню, а також досить висока кількість сорбованого водню до 4 мас.% [61,62], але при цьому сам процес отримання гідриду титану та його розкладання, як і для магнію, має ряд недоліків.

Відповідно до літературних даних [60-63], отримати гідрид титану можна шляхом нагрівання металу в попередньо вакуумованих печах під тиском водню з наступною витримкою при температурах 400 - 600 °C в атмосфері газу. Проте, як зазначають автори, такий процес гідрування титану займає декілька годин, що пов'язане із поступовим дифузійним насиченням воднем кристалічної ґратки металу, тому і вимагає значних енергетичних затрат. Крім того, значна тривалість процесу суттєво підвищує ризик забруднення отриманих гідридів сторонніми домішками (кисень, азот) із залишкової атмосфери вакуумованої печі, що негативно впливає як на кількість поглинутого водню, так і на кінетику процесів сорбції-десорбції.

В роботах [64-65] було доведено, що і процес розкладання гідриду титану, як і процес його отримання, вимагає значних енергетичних затрат. Автори стверджують, що гідрид титану за відносно повільного (7 °C/хв) нагріву при початковому тиску в камері (10^{-4} Па) розпочинає виділяти водень при температурі вище 300 °C, а завершується даний процес при 600 °C. Крім цього також зазначається, що на температуру завершення процесу десорбції водню із гідриду титану суттєво впливає швидкість нагрівання. Показано, що при високих швидкостях нагріву (20 °C/хв і вище) температура завершення процесу десорбції водню зміщується у бік вищих значень і закінчується процес з досягненням вмісту водню в матеріалі на рівні 0,01 мас.% при температурах 1250...1350 °C. Враховуючи той факт, що процеси отримання гідриду титану та його розкладання вимагають нагрівання до високих температур та довготривалої витримки, саме тому титан або ОЦК-тверді розчини на його основі практично не

використовуються у якості матеріалу сорбенту для акумулювання водню в автономних та мобільних системах зберігання водню.

Інтерметаліди, на відміну від титану та магнію, характеризуються відносно низькою кількістю поглинутого водню - до 2,0 мас.% [18,19], проте вони здатні з високою швидкістю взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі без застосування попередньої активаційної термовакуумної або механічної обробки для активації взаємодії з воднем, крім того, процес розкладання отриманих гідридів для виділення водню не потребує великих енергетичних затрат (при температурі 350 °C на інтерметалідах вдається досягти виділення всього поглинутого водню [66]), що і робить їх більш привабливими для практичного використання, особливо на транспорті. Важливість параметрів швидкості взаємодії матеріалу з воднем та температур процесів сорбції-десорбції водню у порівнянні з водневою ємністю обумовлена тим, що при практичному використанні на транспорті дуже важливо мінімізувати витрати часу та енергії на перезарядження водневого акумулятора.

Відповідно до представлених у таблиці 1 даних, інтерметаліди, які можуть застосовуватися у мобільних або стаціонарних системах зберігання водню поділяються на три основні типи AB_5 , AB та AB_2 , де основними представниками є з'єднання $(LaNi_5)$ [22,67], $(TiFe)$ [23,68] $(TiMn_2)$ [24,69] відповідно. Кожен із представлених інтерметалідів має суттєво різні водневосорбційні властивості, що і визначає умови та межі їх практичного застосування.

В роботі [25] авторами показано, що практичне застосування інтерметаліду типу AB ($TiFe$), у порівнянні з інтерметалідами типів AB_5 та AB_2 , лімітується у зв'язку зі складним активаційним процесом першого гідрування. Автори стверджують, що хоча процес взаємодії з воднем може відбуватися при кімнатній температурі та тиску 5 МПа, але при цьому швидкість поглинання є дуже низькою. Для активації процесу поглинання водню при першому гідруванні інтерметаліду $TiFe$ в роботах [70,71] було запропоновано ідею стосовно того, що легування може суттєво вплинути на швидкість взаємодії з воднем. Авторами [70] при дослідженні сплавів на основі інтерметаліду $TiFe$ ($TiFeZr_{0.05}$,

$\text{Ti}_{0.95}\text{FeZr}_{0.05}$ та $\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}$) було показано, що завдяки додаванню цирконію вдається вплинути на швидкість поглинання водню при першому гідруванні. Також стверджується, що сплав $\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}$ у порівнянні з інтерметалідом TiFe та іншими досліджуваними сплавами даної серії, мав значно вищу водневу ємність. Попри певне покращення водневосорбційних характеристик внаслідок легування, інтерметалід типу АВ і досі не використовується у якості сорбенту при створенні водневого акумулятора.

Аналіз літературних даних [2,22, 72-76] показав, що останнім часом для практичного застосування водневих акумуляторів, особливо на транспорті, в якості матеріалів сорбентів водню, більш перспективними є сплави на основі інтерметалідів AB_5 або AB_2 .

В роботі [73] дослідниками при створенні металогібридного акумулятора для вантажопідйомника, з застосуванням у якості матеріалу сорбенту водню сплаву на основі інтерметаліду AB_2 , було доведено, що він має суттєві переваги у порівнянні з першим створеним для цих цілей акумулятором на основі сплаву типу AB_5 [22], що виражається у компактності акумулятора та збільшеному часі роботи без перезарядження, завдяки суттєво різній питомій ваги інтерметалідів типу AB_5 та AB_2 та кількості поглинутого водню на одиницю маси матеріалу сорбенту. Крім того, базуючись на раніше проведених дослідженнях [77] в роботі [78], авторами доведено, що для сплавів на основі інтерметалідів типу AB_2 швидкість взаємодії з воднем на 20-50 % вище від відповідного показника для сплавів на основі інтерметаліду типу AB_5 (LaNi_5), що скорочує час, необхідний для перезарядження водневого акумулятора, будучи особливо важливим при практичному використанні.

У зв'язку з перевагами матеріалів - акумуляторів водню на основі інтерметалідів типу AB_2 , особливої актуальності набуває розробка і створення нових металевих композицій на основі даного типу з'єднань.

1.2. Водневосорбційні властивості сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2

1.2.1. Вплив хімічного складу на водневосорбційні властивості

З багатьох інтерметалідів, що належать до типу AB_2 (фаза Лавеса) на даний час, найбільш застосовуваним у реверсивних системах зберігання водню, є інтерметалід $TiMn_2$. Це пов'язано з тим, що інтерметалід $TiMn_2$ займає особливе місце серед аналогів у своєму класі ($ZrMn_2$ та ZrV_2) [2,4,26], завдяки швидкій та простій активації, прийнятним кінетичним параметрам процесів сорбції – десорбції, досить значній кількості поглинутого водню $\sim 1,0$ Н/Ме [79,80] (в роботі [81] було доведено, що в елементарній комірці фази Лавеса може розміщуватися 6 атомів водню), високій швидкості гідрування [82-83], а також має область гомогенності 11 ат.% і відносно невисоку вартість. Крім того, ще однією дуже важливою перевагою, особливо при використанні на транспорті, інтерметаліду $TiMn_2$ у порівнянні з аналогами є його мала питома вага. Відповідно до літературних даних [84,85] інтерметалід $TiMn_2$ (фаза Лавеса типу $C14$) має гексагональну кристалічну ґратку, що належить до структурного типу $MgZn_2$ просторової групи $P6_3/mmc$ (символ Пірсона $hP12$). Відповідно до даних, представлених в роботах [86-88], параметри кристалічної ґратки інтерметаліду $TiMn_2$ зі збільшенням вмісту титану у складі сплаву від 30 ат.% до 41 ат.% лінійно змінюються від a 0,4812 до 0,4880 нм та c від 0,7892 до 0,7992 нм, відповідно.

Так у роботі [89] авторами досліджено взаємодію з воднем сплавів бінарної системи $Ti-Mn$ в області складів (59-70 ат. % Mn), що відповідають області гомогенності інтерметаліду $TiMn_2$ [90]. Авторами встановлено, що кількість поглинутого водню суттєво підвищується при збільшенні кількості титану в складі сплаву у вказаній області й, що найкращі кінетичні властивості процесів сорбції-десорбції, а також максимально можлива кількість поглинутого водню була досягнута на сплаві ($Ti-59$ ат.% Mn), склад якого відповідав нижній межі області існування даного інтерметаліду.

В роботі [91] при дослідженні водневосорбційних властивостей відпалених сплавів бінарної системи Ti-Mn в області складів (56,4 - 66,8 ат.% Mn) було підтверджено отримані в роботі [90] дані, що здатність взаємодіяти з воднем, а також кількість поглинутого водню, сплавами на основі інтерметаліду $TiMn_2$, значною мірою залежить від їх хімічного складу. Досліджуючи мікроструктуру та фазовий склад відпалених сплавів у зазначеній області, було показано, що всі досліджувані сплави виявилися гетерофазними, структура яких складалася з інтерметаліду $TiMn_2$, а також інтерметаліду $TiMn$. Присутність у фазовому складі відпалених сплавів інтерметаліду $TiMn$ авторами [91] була пояснена частковим розпадом інтерметаліду $TiMn_2$ під час термічної обробки. Крім цього було зазначено, що об'ємна доля інтерметаліду $TiMn_2$, у досліджуваній області складів, збільшується зі збільшенням кількості марганцю у складі сплаву. Так для сплаву Ti-56,4 ат. % Mn об'ємна доля інтерметаліду $TiMn_2$ становить 60 % тоді як для сплаву Ti-66,8 ат. % Mn вона зростає до 97 %.

Також було встановлено той факт, що в інтервалі складів від Ti-56,4 до Ti-59,4 ат. % Mn, вміст марганцю в інтерметаліді $TiMn_2$ майже незмінний і становить на рівні 60 ат. %, тоді як для сплавів від Ti-59,4 ат. % Mn до Ti-66,8 ат. % Mn концентрація марганцю зростає і знаходиться в інтервалі від 60 до 66 ат.% відповідно. І хоча авторами не було зазначено про причини збільшення об'ємної долі інтерметаліду $TiMn_2$ у складі сплаву, збільшення об'ємної долі у досліджуваній області складів може бути пов'язане саме зі збільшенням кількості марганцю у складі зазначеної фази, що і зменшує її розпад при термічній обробці.

Водневосорбційні властивості сплавів у області складів (56,4-66,8 ат.%Mn) було досліджено при тиску водню 3,2 МПа та кімнатній температурі. Авторами [91] було показано, що при вказаних параметрах гідрування, сплави з вмістом марганцю від 56,4 до 59,8 ат. % під час першого гідрування поглинали водень з високою швидкістю, тоді як сплави Ti-62,0, Ti-64,0 та Ti-66,8 ат. % Mn не взаємодіяли з воднем взагалі. Крім цього і кількість поглинутого водню також суттєво відрізнялась. Так при переході від сплаву Ti-56,4 до Ti-59,4 ат. % Mn

кількість поглинутого водню збільшувалась з $H/Me \sim 0,8$ до $1,0$ відповідно, тоді як при збільшенні вмісту марганцю до $61,2$ ат. % H/Me відбувалось різке зменшення до $H/Me \sim 0,2$. Отримані дані добре корелюють з даними, представленими у роботі [92]. Таку відмінність у кінетиці поглинання та кількості сорбованого водню сплавами, автори пов'язують саме зі збільшенням кількості марганцю у фазі Лавеса від 60 до 66 ат. % для сплавів загального складу від $Ti-59,4$ до $Ti-66,8$ ат. % Mn . Тим самим автори зазначають, що для досягнення сплавами на основі інтерметаліду $TiMn_2$ одночасно як високої швидкості взаємодії з воднем, так і водневої ємності, в їх фазовому складі повинна бути максимально можлива об'ємна доля даної фази, та, що найголовніше, мінімально можливий вміст марганцю у ній.

Також авторами [91] було порівняно кількість поглинутого водню після першого та другого (після циклу сорбція-десорбція) гідрування та встановлено, що вже при другому гідруванні може з'являться різниця у водневій ємності. Проте, як було зазначено авторами, різниця у кількості поглинутого водню під час першого та другого циклів зменшується зі збільшенням у складі сплаву концентрації марганцю. Так для сплаву $Ti-56,4$ ат. % Mn різниця H/Me становить $0,2$, тоді як для сплавів в межах $59,4 - 62,0$ ат. % Mn вона вже відсутня. Це підтверджує зроблене авторами твердження, що зі збільшенням об'ємної долі інтерметаліду $TiMn_2$ у фазовому складі сплаву та зі зменшенням у ньому вмісту марганцю збільшується кількість поглинутого водню і під час другого циклу гідрування.

В роботі [92] на сплаві $Ti - 60$ ат. % Mn , який використовувався авторами в литому стані, було більш детально досліджено встановлений авторами [91] факт зниження кількості поглинутого водню при збільшенні кількості циклів сорбції-десорбції. Дослідження проводились шляхом порівняння кількості поглинутого водню після першого гідрування та 30 циклів сорбції-десорбції. Автори зазначають, що у литому стані структура досліджуваного сплаву складається з інтерметаліду $TiMn_2$, а також незначної кількості інтерметаліду $TiMn$, що співпадає з даними [91]. Процес гідрування досліджуваного сплаву проводився

при тиску 3,2 МПа та кімнатній температурі, тоді як десорбцію водню досліджували шляхом зниження тиску водню з 3,2 до 0,01 МПа. Авторами показано, що кількість поглинутого водню, яка була визначена по кривим РСТ, різко знижується зі збільшенням кількості циклів сорбція-десорбція. Зниження кількості поглинутого водню, при циклах сорбції-десорбції, автори пов'язують з багатьма факторами: розширенням кристалічної ґратки та її неоднорідною деформацією; присутністю у фазовому складі сплаву після гідрування δ -гідриду на основі титану. В роботі [92] було показано, що лише при нагріванні до температури 400 °С та з наступною витримкою впродовж 60 хвилин вдається повністю виділити увесь водень, поглинутий сплавом.

Поява у фазовому складі δ -гідриду (температура початку десорбції водню з якого вище 300 °С [64,65]) призводить до збільшення кількості водню, що не виділилася при умовах розкладання гідриду на основі інтерметаліду TiMn_2 , тим самим відбувається накопичення залишкового водню в матеріалі з кожним наступним циклом сорбції-десорбції. Цей факт пояснює зниження кількості поглинутого та виділеного водню при кожному наступному циклі.

Отже, підсумовуючи усе вище зазначене, приходимо до висновку, що основними недоліками сплавів на основі інтерметаліду TiMn_2 бінарної системи Ti-Mn є високе рівноважне плато тиску, та гістерезисний ефект [79] (різниця між тиском сорбції та десорбції водню).

Як було показано вище, усі спроби покращити кінетику сорбції-десорбції, а також суттєво збільшити кількість поглинутого водню сплавами на основі інтерметаліду TiMn_2 (досягнута максимальна кількість поглинутого водню на рівні 1,8 мас.% $\text{H/Me} \sim 1,0$), завдяки збільшенню кількості циклів сорбція-десорбція водню, зміні вихідного стану (литий або відпалений) або варіацією співвідношення титану до марганцю (відповідно до бінарної діаграми стану системи Ti-Mn досліджено усю область існування інтерметаліду TiMn_2 [90]) не призвели до суттєвого покращення водневосорбційних характеристик. Оскільки, відповідно до літературних даних [2], для інтерметаліду типу AB_2 була розрахована теоретична воднева ємність на рівні 3,9 мас.%, то це свідчить про

значний потенціал підвищення практично досягнутих значень водневої ємності сплавів даного класу, і вимагає подальшого пошуку шляхів збільшення водневої ємності.

Базуючись на даних проведених досліджень у роботах [2,79,91,92], більшість дослідників запропонувала ідею стосовно того, що покращити кінетику процесів сорбції-десорбції та суттєво збільшити кількість поглинутого водню сплавів на основі інтерметаліду $TiMn_2$ (суттєво наблизитися до теоретичної водневої ємності в 3,9 мас.%) можна буде лише шляхом додаткового легування даної фази [2,93-95].

Саме тому, на даний час, при створенні металогідридних акумуляторів для транспорту із застосуванням у якості матеріалу сорбенту водню сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 , найчастіше використовують потрійні або навіть більш складні легувальні системи. В роботі [2] було зазначено, що потенційним шляхом підвищення водневої ємності є збереження кристалічної структури інтерметаліду типу AB_2 із введенням при цьому в його структуру одного або навіть декількох легувальних елементів. Це, потенційно, дозволить в досить широкому інтервалі змінювати водневосорбційні властивості матеріалу. Дана ідея визначає актуальність пошуку хімічних елементів, здатних позитивно вплинути на кінетику процесів сорбції-десорбції водню сплавами $Ti-Mn$ зі структурою інтерметаліду типу AB_2 , а також на кількість поглинутого ними водню та зменшити деградацію властивостей при циклах сорбції-десорбції.

1.2.2. Вплив легування на водневосорбційні властивості

Авторами [96, 97-99] було запропоновано провести часткове заміщення титану на цирконій (як компоненту А) в інтерметаліді $TiMn_2$. Автори зазначають, що вибір цирконію як легувального компоненту був пов'язаний з наступними міркуваннями. По-перше, цирконій у порівнянні з титаном має дещо вищу спорідненість з воднем, і, відповідно цьому, присутність цирконію у складі сплаву може призвести до зростання кількості поглинутого водню. По-друге, цирконій має більший атомний радіус (0,160 нм) у порівнянні з титаном

(0,147 нм), і завдяки цьому, при частковій заміні в інтерметаліді TiMn_2 атомів титану на атоми цирконію повинні збільшуватися параметри кристалічної ґратки і, як наслідок, збільшуватися об'єм міжвузлів, в яких розміщуються атоми водню при розчиненні, що повинно також призвести до збільшення кількості поглинутого водню. По-третє, відповідно до літературних даних [100,101], було встановлено, що між ізоструктурними сполуками TiMn_2 і ZrMn_2 існує неперервний ряд твердих розчинів, тобто утворення нових фаз, при введенні цирконію в інтерметалід TiMn_2 , відбуватися не повинне, отже трикомпонентний матеріал Ti-Zr-Mn зберігає бажаний тип кристалічної структури в певному концентраційному діапазоні.

В роботі [66] було досліджено кінетику процесів сорбції-десорбції та визначено кількість поглинутого водню сплавами $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_2$ ($x=0,4;0,6;0,8$) зі структурою інтерметаліду типу AB_2 при тиску 7 МПа та кімнатній температурі. Авторами показано, що при збільшенні вмісту цирконію у всьому вказаному інтервалі, відбувається поступове збільшення кількості поглинутого водню Н/Ме від 0,9, до 1,2. Крім цього, авторами зазначено, що для всіх досліджуваних сплавів після шести циклів сорбції-десорбції відбувалось зниження кількості поглинутого водню, а продукти гідрування, завдяки диспергуванню, становились пірофорними. Зниження кількості поглинутого водню найімовірніше за все, відбувається внаслідок утворення у фазовому складі сплаву після гідрування δ -гідриду на основі титану, як це було доведено у роботі [91]. Процес десорбції водню досліджували при кімнатній температурі шляхом зниження тиску водню від 7 МПа (тиск гідрування) до 0,01 МПа, тим самим було встановлено, що лише при певному хімічному складі вдається отримати досить високу кількість виділеного водню.

Результати, отримані в роботі [102], на сплавах $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) відносно кінетики процесів сорбції-десорбції та кількості поглинутого водню (на рівні Н/Ме 0,9-1,2) при параметрах гідрування, тиск водню 7 МПа та кімнатній температурі повністю співпали з представленими в [80]. Проте, авторами зазначено, що суттєва зміна параметрів гідрування призводить до збільшення

кількості поглинутого водню. Показано, що завдяки зниженню тиску водню від 7 МПа до 4 МПа при одночасному зниженні і температури гідрування від 293 К до 80 К на сплавах, що знаходяться в інтервалі $0 \leq x \leq 0,6$, вдається збільшити кількість поглинутого водню до $H/Me \sim 1,32$, тоді як на сплавах $0,6 \leq x \leq 1$ досягнутий максимум практично не змінюється. Також порівняльні дослідження було проведено і при збільшенні тиску від 7 МПа до 30 МПа та двох температурах 80 К та 293 К, проте досягти кількості поглинутого водню більше ніж $H/Me \sim 1,32$ не вдалося.

Представлені результати в роботах [80,102] відносно впливу легування цирконієм на водневосорбційні властивості сплавів на основі інтерметаліду $TiMn_2$ було отримано виключно на сплавах, що відповідали стехіометричному складу AB_2 . Проте важливим залишалось питання, як вплине відхилення від стехіометрії на кінетику процесів сорбції-десорбції та кількість поглинутого водню у сплавах системи $Ti-Zr-Mn$ зі структурою AB_2 . У роботі [79] на сплавах $(Ti_{0,95}Zr_{0,05})Mn_{2-x}$, (де $x = -0,05; 0,00; 0,05; 0,15; 0,35$) було досліджено саме вплив відхилення від стехіометрії на водневосорбційні властивості. Було зазначено, що у досліджуваному діапазоні, незалежно від обраного хімічного складу, всі сплави виявилися однофазними зі структурою гексагональної фази Лавеса типу $C14$. Процес взаємодії з воднем автори досліджували при тиску 5 МПа та температурі 150 °С. Ними було встановлено, що в інтервалі концентрацій марганцю - $0,05 \leq x \leq 0,05$ відбувається збільшення кількості поглинутого водню від $H/Me \sim 0,97$ до 1,02, тоді як подальше збільшення x від 0,05 до 0,35 (зменшення кількості марганцю у складі сплаву) навпаки призводило до зменшення водневої ємності H/Me від 1,02 до 0,88. Проте, автори зазначають, що у всьому досліджуваному інтервалі $-0,05 \leq x \leq 0,35$ при збільшенні x відбувається зниження рівноважного плато тиску, та гістерезисного ефекту. Як було зазначено вище (рис. 2 та 3), зниження плато тиску суттєво прискорює утворення гідриду, а зменшення гістерезису покращує процес десорбції водню.

Зниження кількості поглинутого водню в інтервалі $0,05 \leq x \leq 0,35$, а також зниження рівноважного плато тиску, та гістерезисного ефекту, автори [79]

пов'язують зі спотворенням міжвузлів, в яких повинен локалізуватися водень при розчиненні, що співпадає з даними, представленими в [103,104].

Ідею, запропоновану в [79], що деяке зниження вмісту марганцю в сплавах на основі інтерметаліду TiMn_2 позитивно впливає на кількість поглинутого водню, було використано у [99] при дослідженні порошків (розміром 317 мкм) сплавів $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_{1,4}$ (де $x=0;0,1;0,2;0,3;0,4$). Показано, що у всьому досліджуваному концентраційному інтервалі структура сплаву складалася виключно з гексагональної фази Лавеса типу C14. Проте як було встановлено, при збільшенні кількості цирконію у складі сплаву відбувається збільшення параметрів кристалічної ґратки від $a=0,48620$ (нм) та $c=0,79777$ (нм) при $x=0$ до $a=0,49837$ (нм) та $c=0,81719$ (нм) при $x=0,4$, що автори пояснюють більшим атомним радіусом цирконію у порівнянні з титаном. Взаємодію з воднем, сплавів у вказаному діапазоні, досліджували при кімнатній температурі та тиску 3 МПа. Показано, що зі збільшенням у складі сплаву вмісту цирконію рівноважне плато тиску знижується, тоді як кількість поглинутого водню збільшується. Так для сплаву $\text{TiMn}_{1,4}$ ($x=0$) кількість поглинутого водню становила $\text{H/Me} \sim 0,92$ тоді як для сплаву $\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Mn}_{1,4}$ ($x=0,4$) зростала до рівня $\text{H/Me} \sim 1,22$. Базуючись на літературних даних [105] автори [99] пов'язують збільшення кількості поглинутого водню як зі збільшенням параметрів кристалічної ґратки, і відповідно, розмірами міжвузлів для розміщення атомів водню, так і різною спорідненістю по відношенню до водню цирконію та титану. Процес десорбції водню проводився по аналогії з попередніми дослідженнями [91,90,92] завдяки зниженню тиску водню від 3 МПа до 0,01 МПа. Так для сплаву $\text{TiMn}_{1,4}$ ($x=0$) кількість десорбованого водню становить $\text{H/Me} \sim 0,79$ тоді як для сплаву $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,41}\text{Mn}_{1,4}$ ($x=0,1$) відбувалося деяке збільшення кількості до $\text{H/Me} \sim 0,91$, при подальшому збільшенні кількості цирконію $0,1 \leq x \leq 0,4$ відбувається навпаки суттєве зменшення, для сплаву $\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Mn}_{1,4}$ ($x=0,4$) вона становить лише $\text{H/Me} \sim 0,35$. Зменшення кількості десорбованого водню, при збільшенні кількості цирконію у складі сплаву, автори [99] пов'язують з більшою спорідненістю цирконію до водню ніж титану. Отже, можна зробити висновок,

що існують оптимальні концентрації в потрібній системі Ti-Zr-Mn, які характеризуються одночасно високим вмістом поглинутого водню і прийнятною стабільністю наводненого матеріалу, інакше кажучи, кінетикою сорбції-десорбції водню в певних термобаричних умовах.

В роботі [66] базуючись на даних представлених в [79,99,102,106], на прикладі сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$, було досліджено одночасний вплив легування цирконію та відхилення від стехіометрії на водневосорбційні властивості сплаву на основі інтерметаліду AB_2 . Структура досліджуваного сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ складається з гексагональної фази Лавеса типу C14 та слідів ОЦК-твердого розчину. Виходячи з отриманих даних відносно фазового складу сплаву, автори зазначають, що завдяки частковій заміні титану на цирконій вдалося розширити область існування фази Лавеса до 54,4 ат. % Mn (для бінарного інтерметаліду TiMn_2 59 ат.% [89,90]), та отримати дещо більші значення параметру кристалічної ґратки, що є перспективним для збільшення водневої ємності. Так відповідно до даних представлених в [86-88] параметри кристалічної ґратки бінарного інтерметаліду TiMn_2 знаходяться в межах від a 0,4812 до 0,4880 (нм) та c від 0,7892 до 0,7992 (нм), тоді як в роботі [107] було показано, що для сплаву $(\text{Ti}_{0,1}\text{Zr}_{0,9})\text{Mn}_2$ на рівні $a = 0,5029$ нм та $c = 0,8265$ нм, а для досліджуваного сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ були визначені на рівні $a = 0,5051$ нм та $c = 0,8297$ нм [66].

Процес взаємодії сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ з воднем досліджувався при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа на литому сплаві у монолітному стані. Як було встановлено, що інкубаційний період (час від контакту зразка з воднем до початку активної взаємодії) становить лише декілька хвилин, а сам процес взаємодії з воднем відбувається з високою швидкістю, при цьому вдається досягти кількості поглинутого водню на рівні $\text{H/Me} \sim 1,2$ (для бінарного інтерметаліду TiMn_2 $\text{H/Me} \sim 1$ [91,92]). Наявність інкубаційного періоду як зазначається у роботі [17] пов'язано з присутністю на поверхні сплаву оксидних плівок, завжди присутніх на поверхні титану та сплавів на його основі, які є бар'єром для проникнення водню в глиб. Автор [17], опираючись на дані [108-109] неочікувано стверджує, що оксидна плівка товщиною менше ніж

0,45 мкм може бути навіть корисною, сприяючи дисоціації молекули водню на атоми й, відповідно, взаємодії з воднем. Проте, зазвичай, при товщині оксидного шару 0,5 - 1 мкм процес взаємодії значно сповільнюється, а при товщині більше ніж 1 мкм взагалі зупиняється [110-111]. Зазвичай, для активації взаємодії титану з воднем використовують відпал у вакуумі при температурах вище 600 °С, оскільки при вказаних температурах відбувається розчинення поверхневого оксидного шару і бар'єр зникає, що веде до миттєвого початку взаємодії металу з воднем.

Процес виділення водню проводився, як і в роботах [91,92], в умовах зниження тиску водню від 0,6 МПа до 0,002 МПа, при цьому, як зазначають автори, вдається понизити кількість поглинутого водню від Н/Ме 1,2 до 1,0. Досягти виділення всього поглинутого водню досліджуванним сплавом ($\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66}\text{Mn}_{1,2}$) вдається лише шляхом нагрівання, при початковому тиску $4 \cdot 10^{-3}$ Па, до температури 350 °С, тоді як в роботі [92] було показано, що для бінарного інтерметаліду TiMn_2 ця температура підвищується до 400 °С і є необхідність витримки матеріалу впродовж 60 хвилин.

Відмінності у параметрах гідрування (зниження тиску водню від 3,2 МПа [91] до 0,6 МПа) та дегідрування (температури виділення всього поглинутого водню від 400 °С [92] до 350 °С), а також збільшення кількості поглинутого водню до Н/Ме $\sim 1,2$ автори [66] пояснюють наступними чинниками. По-перше, зниженням кількості марганцю у складі сплаву, про необхідність мінімально можливого вмісту марганцю у складі фази Лавеса було наголошено у роботах [91,92]. По-друге, збільшенням розміру елементарної комірки (як було показано вище досліджуваний сплав складу ($\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66}\text{Mn}_{1,2}$) має більші параметри кристалічної ґратки) і, відповідно цьому збільшеним розміром міжвузлів, де локалізуються атоми водню при розчиненні. Це підтверджує зроблені в роботах [2,26,96-99] припущення, що часткова заміна титану на цирконій призводить до збільшення параметру кристалічної ґратки, і як наслідок збільшення розміру міжвузлів, що забезпечує збільшення загальної кількості поглинутого водню сплавом.

У розглянутих вище роботах було доведено позитивний вплив легування та відхилення від стехіометричного складу AB_2 на водневосорбційні властивості сплавів на основі інтерметаліду AB_2 . Проте, проведені дослідження були зроблені тільки для часткової заміни титану на цирконій, які в інтерметаліді типу AB_2 є компонентом *A*. Саме тому авторами [77,112-113], було запропоновано встановити вплив часткової заміни компонента *B* (тобто, замінити марганець, який не взаємодіє з воднем, на ванадій який здатен взаємодіяти) в сплавах на основі інтерметаліду AB_2 .

Ця ідея розвинута в роботі [112]. На прикладі сплавів $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})(Mn_xV_y)$ де $x=1,1-2,2$, а $y=0,1-0,7$, було досліджено одночасний вплив часткової заміни як компоненту *A* (титану на цирконій) так і компоненту *B* (марганцю на ванадій) на водневосорбційні властивості інтерметаліду типу AB_2 . Посилаючись на літературні дані [90], автори [77,112] зазначають, що в бінарному інтерметаліді $TiMn_2$ може розчинятися до 25 ат. % V, без впливу на фазовий склад, що дозволяє розширити області гомогенності інтерметалідної фази до меж 38–63 ат. % Mn (для бінарного інтерметаліду концентраційні межі існування становлять 59-70 ат. % Mn [90]). Авторами [88] було показано, що при одночасному введенні двох елементів (цирконію та ванадію) в інтерметалід $TiMn_2$, вдається збільшити кількість розчиненого ванадію до 26 ат. % V, тим самим розширити області гомогенності до меж 36–65 ат. % Mn. Взаємодію з воднем сплавами $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})(Mn_xV_y)$ досліджували в інтервалі температур 20-100 °C та тиску водню на рівні 1 МПа. При цьому було зазначено, що дані сплави, з метою їх активації, потребують попередньої довготривалої термічної обробки при температурі 850-900 °C та витримці впродовж 240 годин. Визначено, що після такої обробки взаємодія з воднем відбувається з досить високою швидкістю, при цьому вдається отримати кількість поглинутого водню на рівні 1,8-2,0 мас.%, що відповідає формульному складу H/Me 1,0-1,2. Як зазначають автори, отримана ними кількість поглинутого водню виявилась дещо вищою, ніж для бінарного інтерметаліду $TiMn_2$ H/Me ~ 1 [91], проте вона не перевищила показники сплавів, водневосорбційні властивості яких було досліджено в роботах [99,102].

В роботах [66,77,79,99] було показано, що внаслідок часткового заміщення на цирконій та ванадій елементів **A** та/або **B** у бінарному інтерметаліді TiMn_2 вдається розширити область його гомогенності до 36–65 ат.% Mn (для TiMn_2 59–70 ат. % Mn [90]). Пояснення даного факту було дано в роботі [112], базуючись на раніше представлених даних [113]. Авторами [112] експериментально було доведено, що при недостатці у складі сплаву компонента **B** (для утворення стехіометрії AB_2) відбувається переміщення частини атомів компонента **A** (для даних сплавів - титану, оскільки за розміром атома він ближче до марганцю) на незаповнені позиції компонента **B** (марганцю), внаслідок чого і вдається отримати стехіометрію AB_2 .

Як було показано вище, введення в бінарний інтерметалід TiMn_2 цирконію та/або ванадію призводило до збільшення кількості поглинутого водню та впливало певним чином на кінетичні параметри процесів сорбції-десорбції. Як було зазначено у розглянутих вище роботах, покращення властивостей відбувалося внаслідок різниці в атомних радіусах (атомний радіус титану 0,147 нм, цирконію 0,160 нм), а також активності щодо водню (ванадій на відміну від марганцю є гідридоутворюючим елементом). Базуючись на раніше проведених дослідженнях [77,112-113] в роботі [115] було також досліджено одночасний вплив часткової заміни компоненту **A** та **B**, а також відхилення по концентрації елементів від стехіометричного складу AB_2 . На відміну від попередніх досліджень, відхилення стехіометрії відбувалось не внаслідок зниження кількості компоненту **B** (марганцю), а завдяки збільшенню кількості **A** (титану та цирконію), крім того, у якості компоненту **B** виступало одразу вже чотири компоненти. Отже, авторами [115] було описано хімічний склад досліджуваних ними сплавів наступною формулою: $(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})_{1.05}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}\text{V}_{0.1}\text{M}_{0.1}$ (де $\text{M}=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}$). Авторами експериментально було доведено, що три досліджувані ними сплави (окремо з нікелем, кобальтом та міддю) виявились однофазними зі структурою гексагональної фази Лавеса типу C14, проте, як було зазначено, дані сплави мали дещо різні параметри кристалічної ґратки. Так для сплаву $(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})_{1.05}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}\text{V}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$ параметри

кристалічної ґратки становили $a=0,48937$ нм та $c=0,80324$ нм, що виявились вищими ніж для бінарного інтерметаліду TiMn_2 (від a 0,4812 до 0,4880 нм та c від 0,7892 до 0,7992 нм [86-88]). Автори зазначають, що застосування легувальних компонентів в наступній послідовності Ni, Fe, Cu, для отримання сплавів, призводить до поступового збільшення параметрів кристалічної ґратки, а відповідно цьому й об'єму елементарної комірки, що повинно сприяти збільшенню водневої ємності. Так при заміщенні нікелю на залізо параметри зростають до $a=0,48940$ нм та $c=0,80331$ нм, а при використанні міді вже становлять $a=0,48954$ нм та $c=0,80353$ нм, при цьому й об'єм елементарної комірки зростає від 165,591 до 166,771 Å³ відповідно. Збільшення параметру кристалічної ґратки, і відповідно об'єму елементарної комірки, при переході від нікелю до міді, автори [115] базуючись на даних [116] пояснюють саме різними атомними радіусами цих елементів (0,125 нм та 0,128 нм), оскільки кількість всіх інших компонентів була незмінною.

Процес взаємодії з воднем досліджуваних сплавів, в роботі [115], з нікелем, залізом та міддю проводили при кімнатній температурі та тиску водню 4 МПа. Автори зазначають, що дані сплави для отримання високої кількості поглинутого водню та швидкості взаємодії, потребують проведення активаційного циклу сорбції-десорбції. Максимальна кількість поглинутого водню для сплавів в ряду нікель, залізо та мідь була досягнута на рівні 1,79-1,81 мас.%. Збільшення кількості поглинутого водню при переході від сплаву з нікелем до міді автори пов'язують з різними параметрами кристалічної ґратки. Автори зазначають, що, наприклад, у порівнянні з застосовуваним у резервуарах високого тиску сплавом $(\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})_{1,1}\text{Cr}_{0,925}\text{MnFe}_{0,075}$ [117] (який авторами брався для порівняння), ними була отримана дещо вища концентрація поглинутого водню, незважаючи на більшу кількість компонентів сплаву, на рівні зі сплавами $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})(\text{Mn}_x\text{V}_y)$, розглянутими у роботі [77].

Отже, підсумовуючи отримані результати, у розглянутих вище роботах, по дослідженню впливу легування на водневосорбційні властивості бінарного інтерметаліду TiMn_2 чітко видно, що перехід від подвійної системи Ti-Mn до

більш складних систем легування, що включають до 6 компонентів, дозволив збільшити кількість поглинутого водню максимум на 20 % від H/Me 1,0 до 1,2, але при цьому в деяких випадках було суттєво погіршено кінетику сорбції-десорбції.

Саме тому деякими дослідниками [27-28] було зроблено припущення, що досягти більш суттєвого збільшення кількості поглинутого водню і, що є особливо важливим, не втратити при цьому позитивних параметрів кінетики процесів сорбції-десорбції, сплавами на основі інтерметаліду типу AB_2 , вдасться завдяки більш комплексного підходу, що полягає у відхиленні від стехіометричного складу AB_2 з одночасним легуванням та зміною загального фазово-структурного стану матеріалу.

1.3. Вплив зміни фазово-структурного стану на водневосорбційні властивості сплавів на основі інтерметаліду $TiMn_2$

1.3.1. Взаємодія з воднем гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину

Вивчаючи водневосорбційні властивості сплавів систем $Ti-V-Mn$ та $Ti-Zr-Mn-V$ на основі інтерметаліду типу AB_2 , авторами [27,28] було експериментально встановлено, що у даних сплавах досить часто на ряду із фазою Лавеса співіснувала у певній кількості друга фаза. Пізніше дана фаза була ними визначена як ОЦК-твердий розчин на основі титану. За допомогою метода Рітвельда авторами [27,28] було визначено, що об'ємна доля інтерметаліду типу AB_2 становить 85 %, а ОЦК-твердого розчину 15 % (в деяких випадках навіть більше), відповідно.

ОЦК тверді розчини на основі титану характеризуються досить високою (4 мас.%) водневою ємністю [26], у порівнянні з інтерметалідами. Проте, при цьому титанові сплави з ОЦК структурою ніколи не розглядалися як комерційні матеріали для зберігання водню [118-120], через необхідність їх технологічно складної попередньої термоактивації, низьку швидкість гідрування навіть при

досить високих температурах 400-600 °C та підвищеного робочого інтервалу температур десорбції (табл. 1). Тому досить довгий час вважалось [121-124], що присутність навіть невеликої кількості даної фази у фазовому складі сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 призведе до погіршення їх кінетичних параметрів процесів сорбції-десорбції водню. Проте у роботах [27,28] було встановлено цікавий факт, що при гідруванні таких сплавів на побудованих залежностях тиску від кількості поглинутого матеріалом водню (**P-C** діаграмах) були відсутні будь-які перегини або ступінчастості. Це свідчило про те, що процес сорбції водню є одностадійним, тобто гетерофазні сплави поводити себе при взаємодії з воднем як однофазні. Тим самим було доведено, що ОЦК-твердий розчин, при умові співіснування з інтерметалідом типу AB_2 , здатен взаємодіяти з воднем за більш м'яких термобаричних умов, характерних для гідрування інтерметаліду.

Авторами [27,28] було показано, що варіюючи кількісне співвідношення між інтерметалідом типу AB_2 та ОЦК-твердим розчином на основі титану у двофазних сплавах вдається змінювати кількість поглинутого водню в досить широкому інтервалі. Крім цього, було встановлено важливий факт для практичного використання, що кінетика процесів не тільки сорбції, а і десорбції водню для гетерофазного сплаву залишалася такою, як для сплавів в структурі, яких був присутній виключно інтерметалід типу AB_2 . Виходячи з цього авторами [27,28] було запропоновано нову концепцію створення матеріалів з високою водневою ємністю – «Laves phase-related BCC solid solution».

Отримані у роботах [27,28] дані відносно позитивного впливу на кількість поглинутого водню присутності у фазовому складі сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 певної кількості ОЦК-твердого розчину, було використано у роботі [121] для розробки нових сплавів для зберігання водню. Авторами досліджено сплави $Ti_xV_{35}Mn_{65-x}$ (де x , 20, 25, 30, 35, 40 в ат.%) які на відміну від досліджених у роботах [35,36] повинні були мати значно більшу об'ємну долю ОЦК-твердого розчину [126,127]. Так, всі досліджувані сплави очікувано були гетерофазними зі структурою ОЦК-твердого розчину та інтерметаліду типу AB_2 . Як зазначають автори [125] збільшення кількості титану

у складі сплаву в зазначеному інтервалі, призводить до збільшення об'ємної долі ОЦК-твердого розчину та вмісту титану в ньому, а також до зростання параметрів кристалічної ґратки, що добре корелює з даними, представленими в роботах [128,129].

Взаємодію досліджуваних сплавів $Ti_xV_{35}Mn_{65-x}$ (де x , 20, 25, 30, 35, 40 ат.%) з воднем проводили при кімнатній температурі та тиску водню 4 МПа. Проте авторами зазначено, що дані сплави для досягнення максимально можливої водневої ємності та можливості взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі з високою швидкістю потребують досить складної попередньої активації, а також не менше трьох активаційних циклів сорбції-десорбції водню. Автори зазначають, що збільшення « x » у зазначеному інтервалі призводить до суттєвого збільшення кількості поглинутого водню. Так при $x=20$ кількість поглинутого водню становить 2,63 мас.% (Н/Ме $\sim 1,4$) тоді як при $x=35$ на рівні 3,35 мас.% (Н/Ме $\sim 1,76$), але при цьому суттєво погіршується кінетика десорбції водню. Збільшення загальної кількості поглинутого водню досліджуваними сплавами, у порівнянні з однофазними зі структурою інтерметаліду типу AB_2 автори [125] пояснюють, базуючись на даних [130], збільшенням у складі сплаву об'ємної долі ОЦК-твердого розчину та вмісту титану в ньому.

Процес виділення водню досліджувався в умовах зниження тиску водню від 4 МПа до 0,002 МПа. При такому режимі обробки вдається видалити лише частину накопиченого матеріалом водню, а саме, 0,93 мас.% (Н/Ме $\sim 0,49$) при $x=20$ та 1,18 мас.% (Н/Ме $\sim 0,6$) при $x=35$, при цьому авторами наголошено, що виділення усього поглинутого водню потребує досить жорстких термобаричних умов.

Співставляючи представлені дані відносно взаємодії з воднем гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину з однофазними на основі інтерметаліду типу AB_2 , можна зробити наступний висновок. Застосування гетерофазних сплавів дає можливість ефективної заміни, у якості матеріалів сорбентів водню, однофазних сплавів на основі інтерметалідів, завдяки можливості отримувати показники значно вищої

кількості поглинутого водню, але при цьому важливим є реалізувати збереження кінетичних параметрів швидкої сорбції-десорбції, яка притаманна однофазним сплавам зі структурою інтерметаліду типу AB_2 .

1.3.2. Взаємодія з воднем сплавів на основі ОЦК-твердого розчину

В роботах [131-133], базуючись на раніше проведених дослідженнях [27,28], було запропоновано інший підхід до створення матеріалів сорбентів водню на основі гетерофазних сплавів. Так авторами запропоновано використовувати у якості матеріалів-акумуляторів водню сплави зі структурою ОЦК твердого розчину та співіснуючого з ним інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса).

На прикладі сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ авторами [131] було показано, що у сплавах на основі ОЦК-твердого розчину (об'ємна доля ОЦК-твердого розчину вище 50%) автоматично виконується умова мінімально можливого вмісту марганцю в інтерметаліді типу AB_2 (необхідність мінімально можливого вмісту марганцю у сплавах на основі інтерметаліду $TiMn_2$ була доведена у роботі [91]), а також виникає система міжфазних границь з високою питомою поверхнею. Це повинно сприяти швидкій кінетиці наводнення, оскільки, як відомо із літературних даних [134], висока швидкість проникнення водню в об'єм матеріалу досягається, зокрема, шляхом його дифузії по межах зерен. Крім того, важливим є те, що у даних сплавах ОЦК-твердий розчин на основі титану існує при кімнатній температурі, що є важливим для взаємодії з воднем. Оскільки воднева ємність β -фази на основі титану становить 4 мас.% [26], тоді як α -фази лише 0,01 мас.% [135,136], при цьому коефіцієнт дифузії водню для β -фази в 3,5 раза вище, ніж для α -фази [137], збереження β -структури є перспективним для матеріалів-накопичувачів водню.

Водневосорбційні властивості досліджуваного сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ вивчали при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа. Авторами [131] було доведено, що досліджуваний сплав здатен взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі та вказаному тиску з високою швидкістю, проте для цього

він потребує активаційного нагрівання при першому гідруванні до температури 520 °С при вказаному тиску з наступною десорбцією водню. При цьому кількість поглинутого водню була досягнута на рівні 2,58 мас.% (62,6 ат. % H), що відповідає формульному складу H/Me ~ 1,64, тоді як для сплавів на основі інтерметаліду типу AB₂ воднева ємність не перевищувала 2 мас.% (H/Me ~ 1,2) [66,77]. Проте, слід зауважити, що досягти виділення всього поглинутого водню вдається лише при нагріванні до температури 550 °С, тоді як для сплавів на основі інтерметаліду типу AB₂ ця температура була на рівні 350-400 °С [66,92]. Автори [131] пояснюють підвищення температури досягнення повної десорбції водню присутністю у фазовому складі сплаву гідриду на основі ОЦК-твердого розчину, який є більш стабільним. Як було зазначено у роботі [64], розкладання гідриду, отриманого на основі титану або ОЦК-твердого розчину на його основі, відбувається в інтервалі температур 300-600 °С.

В роботі [132] було розширено дослідження сплавів на основі ОЦК-твердого розчину системи Ti-Zr-Mn (досліджено сплави Ti_{80-x}Zr₂₀Mn_x де x 21,5, 25, 28,5 ат.%), та показано вплив зміни співвідношення об'ємних долей співіснуючих фаз на кінетику поглинання водню при першому гідруванні й кількість поглинутого водню. Авторами показано, що при вмісті марганцю 25 ат.% співвідношення об'ємних долей фаз що співіснують (S_{β}/S_{λ} 0,513/0,487) співпадає з раніше дослідженим авторами [131] сплавом Ti_{47,5}Zr₃₀Mn_{22,5}. Зменшення кількості марганцю у сплаві призводить до збільшення об'ємної долі ОЦК-твердого розчину, а збільшення навпаки. Як і для сплаву Ti_{47,5}Zr₃₀Mn_{22,5} [131] процес взаємодії з воднем розпочинали досліджувати при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа. Досліджувані сплави, як і сплав Ti_{47,5}Zr₃₀Mn_{22,5} [131], для можливості реагувати з воднем при кімнатній температурі та вказаному тиску з високою швидкістю, потребують першого активаційного циклу сорбція-десорбція. Автори [132] зазначають, що перший цикл сорбції-десорбції веде до диспергування монолітного зразка до стану порошку, що супроводжується збільшенням реакційної поверхні для дисоціації молекули водню, це активує проникнення водню в кристалічну ґратку і є

необхідним для покращення кінетики взаємодії з воднем. Важливим є той факт, що завдяки різному співвідношенню об'ємних долей фаз що співіснують, вдалося отримати кількість поглинутого водню в досить широкому інтервалі від 2,81 мас.% (для сплаву з 21,5 ат.% Mn) до 2,49 мас. % (для 28 ат.% Mn), що відповідає формульному складу H/Me від 1,67 до 1,49 відповідно. Отриману досить суттєву різницю в кількості поглинутого водню, автори [132] пов'язують з різним співвідношенням у складі сплаву титану та марганцю (які характеризуються суттєво різною активністю по відношенню до водню), а також суттєво різною водневою ємністю інтерметаліду типу AB₂ (2 мас.% [77]) та ОЦК-твердого розчину на основі титану (4 мас.% [26]).

Виходячи з представлених даних відносно взаємодії з воднем сплавів на основі ОЦК-твердого розчину видно, що завдяки варіації хімічного складу вдається отримати різне співвідношення об'ємних долей фаз що співіснують (які характеризуються суттєво різною кількістю поглинутого водню), а це дозволяє в досить широкому інтервалі змінювати водневу ємність, без суттєвого впливу на кінетику процесу сорбції водню. Досліджувані сплави на основі ОЦК-твердого розчину, як і сплави на основі інтерметаліду AB₂, для можливості взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі з високою швидкістю, потребують першого активаційного циклу сорбції-десорбції. Отже, для зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані, сплави на основі ОЦК-твердого розчину можуть виявитись більш ефективними за інтерметаліди, завдяки можливості отримувати значно вищі показники кількості поглинутого водню.

1.4. Вплив попередньої термічної обробки на кінетику взаємодії з воднем гетерофазних сплавів

Як відомо з літературних даних [138] попередня термічна обробка (відпал) гетерофазних сплавів є ефективним способом впливу на їх хімічний склад, розмір окремих кристалітів, співвідношення співіснуючих фаз та каталітичні властивості межфазних границь. Отримані дані відносно позитивного впливу

зміни хімічного складу фази [79,99] або співвідношення кількості фаз [27,28] на кінетичні параметри процесів сорбції-десорбції і кількість поглинутого водню, було використано в роботах [139-142] для встановлення впливу попередньої термічної обробки (відпалу) на водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів зі структурою ОЦК-твердого розчину та фази Лавеса. Проте представлені в літературі результати, особливо в роботах [141,142], відносно впливу термічної обробки на водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів є дещо різними внаслідок різних хімічних складів матеріалів, їх обробки та різних умов проведення досліджень, що не дає змоги однозначно трактувати ці дані.

Так у роботі [141] на гетерофазному сплаві $Ti_{10}V_{77}Cr_6Fe_6Zr$ було випробувано різні варіанти термічної обробки. Відпал при температурі 1100 °C впродовж 8 годин або нагрів до температури 1250 °C з витримкою 5 хвилин та наступним гартуванням у воду. Автори зазначають, що досліджуваний ними сплав, у литому стані та після різних режимів термічної обробки є двофазним зі структурою ОЦК-твердого розчину та фазою Лавеса. Це свідчить про те, що при термічній обробці не з'являються нові фази у складі сплаву, але як стверджують автори [141], відбувається зміна взаємної кількості співіснуючих фаз у бік збільшення кількості ОЦК-твердого розчину. Внаслідок збільшення кількості ОЦК-твердого розчину у складі сплаву вдається збільшити кількість поглинутого водню, але при цьому одночасно погіршується і кінетика взаємодії з воднем (швидкість поглинання водню знижується). Крім того, було зазначено, що після термічної обробки при температурі 1250 °C та витримці 5 хвилин, у порівнянні з литим сплавом, покращуються показники десорбції водню. Так при параметрах десорбції, температурі 60 °C та тиску водню 0,1 МПа, литий сплав виділяє 1,44 мас.% водню, тоді як після термічної обробки вже 1,82 мас.%.

Дослідження впливу термічної обробки на водневосорбційні властивості у роботі [142] було проведено на сплаві $V_{35}Ti_{20}Cr_{45}$. Авторами встановлено, що у литому стані досліджуваний сплав був однофазний зі структурою ОЦК-твердого розчину. При проведеній термічній обробці (температура 700 °C та витримка

впродовж 72 годин) відбувається перерозподіл хімічних елементів у складі сплаву, що супроводжується появою другої фази. Утворена нова фаза була ідентифікована як фаза Лавеса типу C14. Було показано, що попередня термічна обробка сплаву покращує показники процесів сорбції-десорбції водню, але при цьому кількість поглинутого водню, навпаки, знижується. Покращення кінетики процесів сорбції-десорбції та зниження кількості поглинуто водню, автори пов'язують з утворенням у фазовому складі сплаву фази Лавеса. Оскільки воднева ємність ОЦК-твердого розчину становить 4,0 мас.%, а фази Лавеса типу C14 на рівні 2,0 мас.%, саме тому поява у фазовому складі цієї фази очікувано призводить до зниження загальної кількості поглинутого водню сплавом.

Оскільки в роботах [141,142], як було показано вище, було отримано досить різні результати при термічній обробці гетерофазних сплавів у роботі [143], базуючись на цих даних, було проведено більш комплексне дослідження впливу попередньої термічної обробки на водневосорбційні властивості.

Для дослідження авторами [143] було обрано гетерофазний сплав $\text{Ti}_{15.6}\text{Zr}_{2.1}\text{V}_{40}\text{Cr}_{11.2}\text{Mn}_{6.9}\text{Co}_{1.4}\text{Ni}_{22.5}\text{Al}_{0.3}$ (який, у порівнянні з аналогами, мав вищу електрохімічну ємність та швидкість розрядження [144]) оскільки, як було зазначено, даний сплав має подвійне призначення, може використовуватися у резервуарах для зберігання водню, а також і у NiHMe -гідридних батареях. Структура досліджуваного сплаву у литому стані складається з ОЦК-твердого розчину, фази Лавеса типу C14 та інтерметаліду TiNi , що співпадає з даними [145]. Для того, щоб підтвердити необхідність термічної обробки та визначити оптимальні режими відпалу, авторами досліджено інтервал температур 800-1100 °C з витримкою впродовж 5 або 12 годин. Цікавим виявився наступний факт, що термічна обробка у вказаному температурному діапазоні призводить до різного впливу на фазовий склад та співвідношення кількості співіснуючих фаз. Так відпал при температурах 800-900 °C призводить до збільшення об'ємної долі ОЦК-твердого розчину у фазовому складі сплаву внаслідок зменшення як фази Лавеса від 10,5 до 2,8 так і інтерметаліду TiNi від 23,9 до 14,1. Збільшення температури відпалу до 1000 °C, навпаки, призводить до зростання об'ємної долі

фази Лавеса від 2,8 до 16,8 і інтерметаліду TiNi від 14,1 до 19,2, а також до утворення нової фази інтерметаліду Ti_2Ni . При температурі відпалу $1100\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається повторне зменшення об'ємної долі фази Лавеса та інтерметаліду TiNi , утворення інтерметаліду Ti_2Ni не відбувається, проте додатково утворюються дві нові фази VNi та ZrO_2 . Утворення даних фаз не суперечить даним, представленим в роботах [146-147].

Процес взаємодії з воднем досліджуваного сплаву $\text{Ti}_{15.6}\text{Zr}_{2.1}\text{V}_{40}\text{Cr}_{11.2}\text{Mn}_{6.9}\text{Co}_{1.4}\text{Ni}_{22.5}\text{Al}_{0.3}$ у різному вихідному стані (литий, відпалений) проводили при кімнатній температурі та тиску водню 5 МПа. Автори зазначають, що незалежно від вихідного стану, досліджуваний сплав потребує проведення активаційного циклу сорбції-десорбції. Важливим фактом для розуміння необхідності попередньої термічної обробки є кількість поглинутого водню. Так досліджуваний сплав у литому стані здатен поглинати лише 1,7 мас.%, що відповідає формульному складу $\text{H/Me} \sim 0,93$. Після термічної обробки кількість поглинутого водню, незважаючи на різні режими термічної обробки та зміни в об'ємних долях співіснуючих фаз, суттєво знижується до рівня 1,36 мас.% ($\text{H/Me} \sim 0,74$). Цей результат, відносно зниження кількості поглинутого водню є неочікуваним, оскільки збільшення об'ємної долі ОЦК-твердого розчину у складі сплаву (воднева ємність на рівні 4 мас.% [26]) повинно навпаки призводити до суттєвого збільшення зальної водневої ємності сплавом. Автори [143] пов'язують зменшення кількості поглинутого водню після термічної обробки, зі змінами хімічного складу фаз (утворення гіперстехіометрії [148] коли декілька атомів компонента В займають позиції А), перерозподілом активних стосовно водню компонентів між фазами [149,150], а також зменшенням параметрів кристалічних ґраток усіх співіснуючих фаз. Показано, що плато тиску водню для сплаву після відпалу в інтервалі температур $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ знижується, тоді як в інтервалі $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ навпаки збільшується. Автори [143] пояснюють це різною об'ємною долею ОЦК-твердого розчину у складі сплаву, у порівнянні з вихідним, після різних режимів термічної обробки, оскільки гідрид на його основі є найбільш стабільним (у порівнянні з гідридами

на основі фази Лавеса та інтерметаліду TiNi) та має найнижче плато тиску. Також було встановлено, що гістерезис після термічної обробки стає більшим, що негативно впливає на процес десорбції водню.

Отже, підсумовуючи усе вище зазначене, чітко видно, що попередня термічна обробка гетерофазних сплавів є дієвим методом впливу на кількість поглинутого водню та кінетику процесів сорбції-десорбції. Як було доведено, попередня термічна обробка дозволяє без зміни хімічному складу сплаву, завдяки зміні об'ємної долі співіснуючих фаз, регулювати показники кількості сорбованого водню, а також суттєво змінювати кінетику процесів сорбції-десорбції.

1.5. Зміна способу отримання сплаву як метод впливу на водневосорбційні характеристики

Відповідно до літературних даних [151] у теперішній час більшість дослідників для отримання сплавів накопичувачів водню використовують метод лиття. Проте, як зазначають автори [151] для зливка, отриманого традиційними способами, такими як індукційна або дугова плавка, неминуче відбувається сегрегація під час охолодження зливка, а це може негативно впливати на кінетику процесів сорбції-десорбції та кількість поглинутого водню. Більш сучасні методи отримання сплавів, що базуються на гартуванні із розплаву з високою швидкістю охолодження, або із залученням порошкових технологій, що включають розпилення розплаву газом або механічне легування, дозволяють отримувати зливки та порошки з більш високою хімічною однорідністю і меншим розміром зерна, ніж ті, які отримують традиційними методами лиття. В той самий час, сплави отримані порошковими методами як правило, відрізняються специфічним вмістом сторонніх домішок, що також може суттєво вплинути на водневосорбційні характеристики. Відповідно цьому і водневосорбційні властивості сплавів з однаковим заданим хімічним складом, проте отриманими різними методами, можуть суттєво відрізнятися.

Так в роботі [152] для порошків, сплаву зі структурою фази Лавеса, було проведено порівняння їх водневосорбційних характеристик, при отриманні порошків шляхом розпилення в газі та методом лиття з наступним подрібненням. Авторами показано, що морфологія частинок залежить від параметрів їх виготовлення і методів обробки. Так порошинки, які були отримані механічним подрібненням зливка, мають різну форму, в той час, як газораспилені порошинки є сферичними. При дослідженні водневосорбційних властивостей для газораспиленних частинок у порівнянні з отриманими методом лиття з наступним розмелюванням, було показано, що для частинок розміром менше ніж 50 мкм кількість поглинутого водню різко зменшується, і петля гістерезису стає більшою. Крім того, збільшення тиску струменя при розпилюванні газу призводить до зменшення кількості поглинутого водню, а нахил тиску плато значно збільшується, що обумовлено поділом фаз всередині зерна газораспиленого сплаву, а також станом поверхні частинок (у газорозпиленних частинок тверда загартована і частково окиснена поверхня). Покращення процесу десорбції водню для газораспиленого сплаву, у порівнянні зі сплавом отриманим методом лиття, було в основному обумовлено більш високим тиском на плато, що пояснюється меншим розміром зерна і більш високою енергією міжвузля для розміщення водню в газораспиленному стані.

В роботі [153] на прикладі сплаву $\text{Ti}_{0,72}\text{Zr}_{0,28}\text{Mn}_{1,6}\text{V}_{0,4}$ було проведено порівняльне дослідження між різними способами його отримання (індукційної плавки та механічного легування) на водневосорбційні властивості. Незалежно від способу отримання, структура сплаву була двофазною і складалась з фази Лавеса типу C14 та ОЦК-твердого розчину. Проте, як зазначають автори, в сплаві отриманому методом індукційної плавки, кількість ОЦК-твердого розчину була дещо вищою, що автори пов'язують з досить високою швидкістю охолодження для даного методу. Крім того, однорідність розподілення елементів по фазах, для сплаву отриманому методом індукційної плавки була досягнута значно вищою, що корелює з даними отриманими в роботі [154]. Висока неоднорідність по хімічному складу фаз, як зазначається, може суттєво впливати на кількість

поглинутого водню. Процес гідрування було проведено при різних температурах 20, 150 та 400 °С. Автори стверджують, що найкращі термодинамічні та кінетичні показники процесу гідрування було отримано при температурі 150 °С, при цьому кількість поглинутого водню сплавом, отриманим методом лиття склала 2 мас.%, тоді як для механічного легування лише 1,2 мас.%. Крім того, автори стверджують, що отримана ними кількість поглинутого водню для сплаву отриманому методом лиття дещо перевищує показники для сплавів у структурі яких була тільки фаза Лавеса типу C14 [155-156]. Суттєву різницю у кількості поглинутого водню між сплавом отриманим методом лиття та механічного легування авторами [154] пов'язують з декількома факторами. По-перше, різною кількістю ОЦК-твердого розчину, оскільки воднева ємність ОЦК-твердого розчину майже у двічі є вищою ніж в інтерметаліду. По-друге, більшою кількістю домішок (заліза та кисню) у сплаві отриманому методом механічного легування.

В роботі [157], на відміну від зазначених вище робіт, було показано, що зміна способу отримання матеріалу може суттєво підвищити водневу ємність та покращити кінетику процесу сорбції – десорбції водню. Порівнюючи водневосорбційні властивості сплаву $V_{35}(Ti,Cr)_{51}(Zr,Mn)_{14}$ отриманого методом спікання в плазмі іскрового розряду (SPS-метод) та способом індукційної плавки, автори зазначають, що кінетичні параметри процесу гідрування незалежно від способу отримання однакові (температура гідрування 400 °С та тиск водню 2,1 МПа при цьому інкубаційний період складає до 200 секунд), але при цьому мають значно різну кількість поглинутого водню. Так для сплаву отриманого методом SPS кількість поглинутого водню становила 2,89 мас.%, що приблизно на 24 % вище, ніж для сплаву отриманого методом лиття (2,32 мас.%). Крім того, було показано, що кількість десорбованого водню для сплаву отриманого методом SPS, при однакових умовах (температура 303 К), становить 60 %, тоді як для сплаву, отриманого методом лиття - тільки 34 %. Такі суттєві відмінності як у кількості поглинутого водню, так і десорбованого водню автори пояснюють тим, що у випадку отримання сплаву методом SPS не відбувається

дифузії елементів які утворюють фазу Лавеса (в цьому випадку – марганцю, який не взаємодіє з воднем та має значно менший атомний радіус) в ОЦК-твердий розчин. Опираючись на літературні дані [158], автори стверджують, що введення марганцю в ОЦК-тверді розчини на основі титану призводить до зниження параметру кристалічної ґратки та відповідно цьому кількості поглинутого водню.

Отже, враховуючи усе вище зазначене відносно впливу зміни способу отримання сплаву на водневосорбційні властивості, можна стверджувати, що у більшості випадків зміна способу отримання сплаву з традиційного лиття на зазначені, призводить до погіршення кінетики процесів сорбції-десорбції, а що найголовніше до зниження кількості поглинутого водню. Крім того, слід зауважити, що навіть у тих випадках, коли відбувається покращення кінетики сорбції-десорбції та збільшення кількості поглинутого водню завдяки зміні способу отримання сплаву, при практичному використанні їх застосування залишається досить лімітованим у зв'язку з високою вартістю даних способів отримання і проблемою масштабування.

Проаналізувавши наявні літературні дані відносно перспективи використання водню в якості альтернативи застосовуваним на даний час вуглеводням, а також наявних проблем з його зберігання та транспортуванням встановлено, що пошук нових твердих матеріалів (для зберігання водню у зв'язаному стані) є дуже актуальним напрямком і в теперішній час. Було визначено серед існуючого різноманіття матеріалів для зберігання водню, що на даний час, сплави на основі інтерметаліду типу AB_2 є найбільш застосовуваними у якості матеріалу сорбенту при створенні металогідридних акумуляторів для транспорту (рис. 6).



Рис. 6. Схема впливу легування на фазово-концентраційний склад та водневосорбційні властивості інтерметаліду типу AB_2 .

Визначено, що основними механізмами впливу на кількість поглинутого водню та кінетичні параметри процесів сорбції-десорбції є: легування, відхилення від стехіометричного складу AB_2 та зміна фазово-структурного стану з застосуванням термічної обробки і різних методів отримання сплаву (табл. 1.2). Саме тому, розробка фізико-технологічних засад створення матеріалів-сорбентів водню на основі титану з підвищеною водневою ємністю та прискореною кінетикою сорбції-десорбції водню, шляхом оптимізації їх хімічного та фазового складу і мікроструктури є актуальною матеріалознавчою задачею.

Таблиця 1.2. Узагальнююча таблиця перспективних систем для дослідження

Система легування	Фазовий склад	Максимальна досягнута воднева ємність	Кінетика сорбції десорбції	Висновок щодо доцільності практичного використання
Ti-Zr-Mn	фаза Лавеса	2,0 мас.% H/Me~1,2	Швидка	Перспективний
Ti-Zr-Mn-V	фаза Лавеса	2,0 мас.% H/Me~1,3	Швидка	Перспективний
Ti-Zr-Mn	β -фаза + фаза Лавеса	2,58 мас.% H/Me~1,64	Задовільна	Перспективний
Ti-V-Mn	β -фаза + фаза Лавеса	3,35 мас.% H/Me~1,64	Задовільна	Перспективний

1.6. Постановка задач дослідження

З вищенаведених літературних даних випливає, що розробка фізико-технологічних засад створення матеріалів-сорбентів водню на основі титану з підвищеною водневою ємністю та прискореною кінетикою сорбції-десорбції водню, відкриває широкі можливості для активного розвитку водневої енергетики внаслідок забезпечення її потреб зручними у використанні матеріалами для зберігання водню у зв'язаному стані.

Зокрема, аналіз стану проблеми в створенні матеріалів сорбентів водню на основі інтерметалідів типу AB_2 свідчить, що підвищення загальної кількості поглинутого водню при збереженні м'яких умов гідрування (кімнатна температура гідрування та тиск водню в межах 0,21 - 0,6 МПа) та температури виділення всього накопиченого водню до 300 °С, обумовлює необхідність розробки нових матеріалів для застосування на транспорті з метою мінімізації шкідливих викидів в атмосферу. У зв'язку з цим важливим є розв'язання наступних задач фундаментального та прикладного характеру:

– необхідність розробки сплавів, здатних взаємодіяти з воднем в литому стані без застосування попередньої термічної або механічної обробки з більш високою водневою ємністю, які не поступаються існуючим аналогам у характеристиках процесів поглинання та виділення водню;

– розробка технології отримання масивних злитків запропонованих сплавів акумуляторів водню методом індукційної плавки у відкритих тиглях з Al_2O_3 з використанням матеріалів технічної чистоти для підвищення їх конкурентоздатності.

Розробка нових сплавів з заданими властивостями безпосередньо пов'язана з необхідністю проведення фундаментальних досліджень, спрямованих на обґрунтування критеріїв вибору легувальних елементів та методів впливу на водневосорбційні властивості, вимагає знання і кваліфікованого використання діаграм стану, дослідження структури сплавів, вивчення їх властивостей, особливо при термообробках та взаємодії з воднем.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні більш широкі задачі:

- Дослідити вплив додаткового легування сплавів системи Ti-Zr-Mn на основі фази Лавеса елементами, що утворюють гідридні з'єднання, і для порівняння, елементами які їх не утворюють, на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості;
- Визначити закономірності впливу присутності ОЦК-твердого розчину на основі титану, що співіснує з фазою Лавеса, на водневосорбційні властивості двофазних сплавів;
- Встановити можливість збільшення водневої ємності гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину на основі титану шляхом зміни схеми термо-баричних умов насичення воднем;
- Дослідити вплив фазового складу при зміні типу інтерметаліду AB_2 на тип АВ, що співіснують з ОЦК-твердим розчином, на водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів;
- Визначити можливості і механізми гідридоутворення у гетерофазних сплавах на основі титану при м'яких термобаричних умовах (температура, наближена до кімнатної, та тиск водню, близький до атмосферного);

- Встановити вплив додаткового легування ванадієм, хромом та РЗМ (гольмій) на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості сплавів на основі ОЦК-твердого розчину системи Ti-Zr-Mn;
- Визначити вплив термічної обробки на водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину шляхом зміни їх структури, фазового складу та стану поверхні;
- Встановити потенційні методи активації взаємодії з воднем вказаних сплавів шляхом збільшення їх питомої поверхні (диспергування в порошковий стан) та поверхневої обробки.
- Визначити особливості взаємодії водню з магнієм у присутності гідридів на основі інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину;
- Розробити технологічні підходи для отримання масивних злитків сплавів - сорбентів водню, зокрема, з використанням дешевих вихідних металів промислової чистоти та індукційної плавки у відкритих тиглях, для відповідного зниження собівартості кінцевого продукту.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ, АПАРАТУРА, МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Обґрунтування вибору методів дослідження

Розглядаючи сплав, що знаходиться в атмосфері водню, як відкриту термодинамічну систему, слід зазначити, що під впливом зовнішніх факторів (температура та тиск) концентрація водню у сплаві буде змінюватися. Визначальними параметрами, що характеризують процес сорбції (поглинання водню), є інкубаційний період та енергія активації процесу, температура початку активного поглинання, тиск водню, а також швидкість поглинання водню, які, в свою чергу, залежать від структури та фазового складу матеріалу. Інакше кажучи, всі параметри процесу сорбції водню є суть властивостей гідридів (гідридних фаз), однак інтенсивність їх прояву залежить від умов реалізації процесу гідрування.

Загальне уявлення про процеси сорбції в системах Me-H можна одержати з фазових діаграм, побудованих в координатах $T - C_H$, $P_{H_2} - C_H$, $P_{H_2} - T$. Фазові діаграми дають інформацію про фазові стани сплаву, як системи, у залежності від зовнішніх (T , P_{H_2}) та внутрішніх (C_H) параметрів.

Виходячи з поставлених задач по дослідженню взаємодії сплавів з воднем, як основні були залучені наступні методи: метод Сівертса (оригінальна установка ІВГМ-2М, сконструйована в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (ІМФ)), високотемпературний диференціальний аналіз (термоаналізатор ВДТА-8М3), рентгенівський фазовий аналіз (автоматизовані дифрактометри Rigaku і ДРОН-3М), металографічний (JSM-6490 LA, Neophot-32 та VEGA3 TESCAN) та гравіметричний (ВЛР-20) аналізи. Мас-спектроскопічний аналіз газів, що виділяються з наводнених сплавів при нагріванні у вакуумі, проведено з використанням автоматизованого дилатометричного комплексу АДК [159]).

2.2. Матеріали, обрані для досліджень

Для проведення досліджень було виготовлено сплави систем Ti-Zr-Mn, Ti-Fe-Mn, Ti-Zr-Mn-V, Ti-Zr-Mn-V-Cr, Ti-Zr-Mn-V-Нo та композитний матеріал Ti-Zr-Mn-V+Mg, склад яких обирався відповідно поставлених задач згідно з відомою інформацією щодо діаграм стану таким чином, щоб обрані склади охоплювали область однофазних та гетерофазних сплавів. Відхилення складу досліджуваних сплавів від номінального визначали за допомогою флуоресцентного рентгеноспектрального аналізу (VRA-30).

Для виготовлення сплавів було використано (склад наведено в ат.%):

- титан йодидний ТІ - І (ТУ48-4-282-72), що містить: 0,02% Al; 0,02%Fe; 0,01%Si; 0,01%Mo; 0,005% Mn; 0,01% Ni; 0,01% Cr; C,O,N - сліди;
- цирконій йодидний класу А1, що містить 0,015%Al; 0,07 %Fe; 0,03 %Si; 0,01 %Mg; 0,005 %Mn; 0,02 %Ti;
- марганець електролітичний чистотою 99,9%, дослідної партії виробництва Інституту титану, м. Запоріжжя,
- ванадій електролітичний, чистотою 99,9%;
- залізо карбонільне рафіноване, що містить 0,08%Cr; 0,003%Ni; 0,002%Ti; 0,003%C; 0,009%Si; 0,006%Mn; 0,0018%S;
- хром електролітичний, чистотою 99,9%;
- титанову губку марки ТГ-110, що містить 0,09%Fe; 0,02%Si; 0,04% Ni; 0,03%C; 0,02%N; 0,08%Cl;
- РЗМ (гольмій) чистотою 99,9%.

Для виготовлення композитів було використано:

- порошок магнію зрозміром частинок ~ 100 мкм та чистотою 98,5 %.

Вміст домішок у вихідних компонентах приведено за сертифікатами, наданими постачальником.

Зразки сплавів вагою до 30 грам виплавляли у лабораторній електродуговій печі КПТМ-2 [160] розробки ІМФ, що призначена для виготовлення зразків сплавів тугоплавких і хімічно активних металів у

середовищі очищеного аргону марки А (ДЕРЖСТАНДАРТ ІО-157-62), що містить 0,003% O_2 , 0,03г/м³ H_2O .

Вакуумна система дозволяє створити тиск в плавильній камері на рівні $2,67 \cdot 10^{-3}$ Па, після чого камера заповнюється інертним газом (аргоном). Максимальний тиск інертного газу $5,1 \cdot 10^4$ Па. Потужність печі становить 15 кВт при напрузі на дузі 30 В та струмові 500 А. Живлення дуги здійснюється від серійного зварювального випрямляча ВДУ-504. В процесі виплавки сплавів шихту переплавляли до 5 разів для досягнення достатньої однорідності зливків.

Зразки вагою до 200 грам виплавляли в індукційній печі з використанням тиглів з Al_2O_3 . Камера відкачувалась до тиску $1 \cdot 10^{-2}$ Па після цього заповнювалась інертним газом (аргон). В розплавленому стані, сплав витримувався не більше 10 секунд та виливався у графітову форму. Час витримки обирався таким, щоб мінімізувати вигорання марганцю та взаємодію з тиглем але, водночас, достатнім для перемішування розплаву.

Після виплавки зливки розрізалися алмазним диском з водяним охолодженням або електроерозійним методом на диски діаметром 10-11 мм і висотою ~ 2 мм, поверхня яких оброблялася на шліфувальному папері SIAWAT WA 1733 різної зернистості (від Р-150 до Р-2500). При переході від одного номеру паперу до іншого зразки промивали проточною водою, а напрямок шліфування змінювали на поперечний. Зразки, що використовували для дослідження водневосорбційних властивостей, на установці ІВГМ-2М, після шліфування на папері, окрім промивання проточною водою, додатково промивали у спирті та висушували.

Гетерофазні та евтектичні сплави досліджувались як у литому стані, так і після термічної обробки. Відпал сплавів проводився в печі СНВЛ-1.3.1/16М2 при температурі 900 °С та тискові 10^{-3} Па, при цьому швидкість нагріву становила ~ 20 °С / хв. Відпал литих сплавів проводився з метою дослідження еволюції мікроструктури та зняття залишкових напружень, що утворилися при кристалізації та розрізанні. Температура ізотермічної витримки була обрана такою, для забезпечення максимальної швидкості дифузії компонентів сплаву, та

запобігання його оплавлення. Після термічної обробки еволюцію мікроструктури сплавів вивчали за допомогою методів оптичної та/або скануючої електронної мікроскопії.

Для виготовлення металографічних шліфів полірування сплавів виконували на тканині з використанням суспензії Cr_2O_3 у воді.

Для виявлення мікроструктурних складових сплави протравлювали у травнику, який містить 5 мл HNO_3 + 1,5 мл HF + 100 мл H_2O . Травлення зразків проводили зануренням у травник з наступним ретельним промиванням у проточній воді і етиловому спирті.

2.3. Дослідження взаємодії водню із матеріалами методом Сівертса з використанням установки ІВГМ-2М

Для вивчення процесів взаємодії матеріалів із воднем у різних умовах - ізобарно-ізотермічних, ізотермічних, ізобарних і режимах змінюваних температури та тиску - в ІМФ НАНУ було створено установку ІВГМ-2М, що дозволяє проводити дослідження при температурах від -160 до 750 $^{\circ}\text{C}$ і тисках водню від $0,01$ до 10 МПа [161].

Установка складається з трьох основних систем (системи реакторних пристроїв [162], системи газовакуумних магістралей і вимірювально-реєстраційної системи) і трьох допоміжних систем (вакуумування реакторних пристроїв, підвищення тиску водню, очищення і подачі водню). Крім цього, установці додані незалежні системи контролю складу навколишнього середовища, система водо- та енергозабезпечення, система вентиляції та система режимної зміни температури реакторів.

Вимірювально-реєстраційна система установки дозволяє вимірювати температури печей, реакторів, а також тиск в об'ємах різних вузлів установки. Передбачені як оптичний контроль температури та тиску, так і автоматична реєстрація температури зразка і тиску в робочому реакторі. Система реакторних пристроїв складається з одного робочого, в якому проводяться дослідження, і

двох допоміжних реакторів, з'єднаних за допомогою трубопроводів з іншими взаємозалежними системами. Кожний реактор має індивідуальну піч з незалежним керуванням процесу нагрівання, а також систему водяного охолодження. Температура всередині реактора і в печі вимірюється окремими термоелементами, які можуть переміщуватись по вертикалі. Допоміжні реактори використовуються для термосорбційного очищення водню і створення необхідного його тиску. Всі реактори мають однакову конструкцію, а робочий реактор додатково оснащений елементами, які необхідні для досягнення вакууму та його вимірювання.

Для запобігання забруднення при гідруванні сплавів елементами втілення, що містяться в промислових балонах, установка ІВГМ-2М оснащена системою термосорбційного очищення водню, в основу якої покладено спроможність ряду металів і сплавів поглинати та виділяти водень [163-165]. Ці сорбенти, при нагріванні до визначеної температури, разом із воднем поглинають і інші активні гази (кисень, азот і ін.), десорбція яких відбувається при більш високих температурах і при більш низьких парціальних тисках, ніж виділення водню. Завдяки цьому, при нагріванні до $T_{\text{п}} + \Delta T$, водень, що виділяється такими сорбентами, у 10-100 разів чистіше вихідного водню [166]. Для високого очищення водню досить провести 5-10 циклів сорбція-десорбція. В усіх дослідженнях, проведених на даній установці, використовувався тільки водень, який пройшов термосорбційне очищення.

Також установка ІВГМ-2М має систему підвищення тиску, яка призначена забезпечити заданий тиск у реакторі й підтримки його на цьому рівні тривалий час без застосування механічних компресорів, що забруднюють водень. Ця система складається з первинного джерела водню, накопичувальної ємності, допоміжного реактора і приладів виміру. У якості первинного джерела можуть бути використані стандартні балони, заповнені воднем, один із допоміжних реакторів або автономне джерело водню, у якості накопичувальної ємності може служити манометри, балон або допоміжний реактор.

У основі роботи системи підвищення тиску використані два принципи:

1. Зростання тиску газу при нагріванні його в замкнутому об'ємі, що власне використовується у відомих термокомпресорах;

2. Використання додаткової ємності в якості джерела, що сприяє підвищенню вихідного тиску водню в системі перед нагріванням на ΔP_{T_k} .

При вивченні водневосорбційних властивостей матеріалів, досліджуваний зразок у лабіринтному тиглі розміщують у робочому реакторі, який герметично приєднується до газовакуумної системи. При досягненні у робочому реакторі тиску на рівні $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ Па, завдяки використанню паромасляного та сорбційного насосів, у нього вводять термосорбційно очищений водень до необхідного тиску. Лабіринтні тиглі використовувалися з метою мінімізувати втрату маси зразку при вакуумуванні, а також потрапляння різних домішок у продукт гідрування.

Після стабілізації тиску водню у замкнутому об'ємі проводять нагрів реактора у заданому режимі до температури початку активного поглинання водню, після чого переходять до ізотермічного режиму, при цьому температура може підтримуватись або змінюватись вручну чи автоматично. Після ізотермічної витримки хімічний реактор охолоджують до кімнатної температури з фіксуванням залишкового тиску. Після охолодження до кімнатної температури водень перекачують в один із допоміжних реакторів, де він поглинається сорбентом, робочий реактор від'єднують від установки, розкривають і дістають досліджувані матеріали для подальшого їх аналізу іншими методами.

2.4. Визначення вмісту водню в матеріалах

У даному розділі приводиться методика визначення кількості поглинутого водню, що міститься у стабільних металевих системах при кімнатній температурі та атмосферному тиску після припинення дії тих умов (тиск і температура), при яких відбувався процес гідрування.

2.4.1. Об'ємний метод

Для стабільних систем кількість поглинутого водню в матеріалі розраховували по різниці тисків до і після нагрівання у замкнутому об'ємі, в якому проводились дослідження. Після вакуумування реакторного пристрою, в нього напускають водень до заданого тиску. При відомому тиску P та температурі T розраховують об'єм вихідного водню в см^3 і приводять це значення до нормальних умов. Тільки після вирівнювання системи і розрахунку об'єму водню розпочинається експеримент з нагрівання матеріалу в атмосфері водню (до $550 - 600^\circ\text{C}$), після експерименту охолоджують реактор до кімнатної температури й тим же способом визначають об'єм водню, який утворився після досліду. Розрахована різниця між вихідною величиною і кількістю газу, що залишилася після досліду, відповідає кількості водню, поглинутого досліджуваним матеріалом. Даний метод визначення кількості поглинутого водню має ту перевагу, що істотно зменшує похибку, обумовлену окислюванням продуктів гідрування, але при цьому не враховується хемосорбція.

2.4.2. Гравіметричний метод (за різницею мас)

Вихідними даними для даного методу є маса зразка до та після насичення матеріалу воднем і припущення, що збільшення маси зразка пов'язано тільки з розчиненням в ньому водню.

Масу зразка визначали на рівноплечих вагах ВЛР-20 із ціною поділки $5 \cdot 10^{-6}$ г, похибка вимірювання на яких складає $2,5 \cdot 10^{-6}$ г, а концентрація поглинутого водню розраховувалась по формулі:

$$C_H = (M_2 - M_1) / M_2 \cdot 100 \text{ (мас. \%)} \quad (2.1)$$

де M_1 - маса зразка до досліду,

M_2 - маса зразка після досліду.

Гравіметричний метод визначення кількості поглинутого водню може бути успішно застосований тільки у тому випадку, коли не відбувається взаємодія досліджуваних продуктів гідрування з компонентами повітря, у першу чергу з

такими як кисень та азот. Інакше, похибка даного методу у визначенні кількості поглинутого водню зростає у декілька разів.

У даній роботі використання термосорбційно - очищеного водню, а також застосування лабіринтних тиглів, в які поміщають зразки, призводить до мінімізації впливу окислення на зміну маси зразків. Тому результати, отримані за допомогою гравіметричного методу, добре корелюють із розрахованими по зниженню тиску в замкнутому об'ємі (об'ємний метод).

2.5. Визначення кількості поглинутого водню за змінами термодинамічних параметрів

Процеси взаємодії водню з матеріалами в заданих умовах характеризуються основними термодинамічними параметрами: рівноважною температурою реакції взаємодії, T_p , рівноважним тиском, P_p , а також рівноважною концентрацією водню в матеріалі, C_H , що відповідає зовнішнім параметрам T_p і P_p , які можна визначити з експериментально отриманих залежностей зміни тиску та температури з часом $P=f(\tau)$, $T=f(\tau)$. З цих же залежностей визначаються і похідні характеристики процесу гідрування: швидкість поглинання (або виділення) водню $\Delta m/S \cdot \Delta \tau$ [г/см²·с], а також кількість поглинутого водню на цей час гідрування C_H [% , см³/г, N_H/N_{Me} та ін.]. Важливим параметром взаємодії водню з матеріалом є температура початку активного поглинання T_n [°C], що визначається з залежності $P=f(T)$.

Наявні методики визначення концентрації поглинутого водню можна поділити на дві групи. До першої групи відносяться методи, що базуються на припущенні, що рівноважна концентрація, досягнута при заданих T_p і P_p , незалежно від наступних умов зберігається й вміст водню в матеріалі визначають різними аналітичними методами поза умов гідрування. Цей метод використовується для стабільних систем або систем, у яких рівноважну концентрацію можна зберегти, застосувавши швидке охолодження або

загартування. Друга група методів заснована на об'ємних вимірах поглинутого матеріалом водню, проведених безпосередньо в реакторних пристроях, і може бути використана для визначення рівноважної концентрації поглинутого водню будь-яких систем Ме-Н, але при цьому всі необхідні виміри повинні проводитись в умовах сталої рівноваги. При протіканні процесів поглинання водню у замкнутому об'ємі при обраних T_p і P_p відбувається зміна тиску водню, яку можна вимірювати. А по зміні тиску ΔP и об'єму V , у якому протікає процес поглинання, розраховується кількість поглинутого водню.

Спеціально розроблена методика розрахунку рівноважної концентрації для стабільних і метастабільних систем Ме-Н при обраних T_p і P_p дозволяє визначити зазначений параметр по вимірах одного досліду.

Робочий об'єм вираховується додаванням об'ємів усіх вузлів системи, використаних при виконанні експерименту. У рамках даних досліджень він дорівнює:

$$V_{\text{роб}} = V_R^M + V_{M6} + V_{DC}^{(\pm)} + V_{H_2}^{(5л)}, [\text{см}^3] \quad (2.2)$$

де: V_R^M - об'єм хімічного реактора, $[\text{см}^3]$;

V_{M6} - об'єм манометра, $[\text{см}^3]$;

$V_{DM}^{(\pm)}$ - об'єм диференціального манометра, $[\text{см}^3]$;

$V_{H_2}^{(5л)}$ - об'єм 5-ти літрового балона, що приєднується до робочого об'єму для забезпечення проведення досліджень в ізобарних умовах, $[\text{см}^3]$.

Для визначення кількості поглинутого водню потрібно привести до нормальних умов (тобто до $T = 273 \text{ K}$ та $P = 0,1 \text{ МПа}$) значення тиску в реакторній системі до та після проведення досліду:

$$P_o = (P_1 + (P_{\text{ат}}/760) \cdot 0,1) / (1 + T_k/273), [\text{МПа}] \quad (2.3)$$

P_1 – тиск на манометрі V_{M6} , $[\text{МПа}]$;

$P_{\text{ат}}$ – атмосферний тиск;

T_k – кімнатна температура, $[\text{°C}]$.

Різниця тисків водню в системі до та після проведення досліду $\Delta P_o = P_o^{(\text{до})} - P_o^{(\text{після})}$ і визначатиме кількість поглинутого водню.

Об'єм поглинутого водню після проведення досліду у рівноважних умовах при кімнатній температурі визначається за формулою:

$$V_H^{(Me)} = k \cdot \Delta P_0 / P, [\text{см}^3]; \quad (2.4)$$

а маса і концентрація поглинутого водню – за формулами:

$$m_H^{(Me)} = 2V_H^{(Me)} / 22400, [\text{г}]; \quad (2.5)$$

$$C_H = m_H^{(Me)} / (m_{Me} + m_H^{(Me)}) \cdot 100, [\text{мас.}\%]; \quad (2.6)$$

де:

k – роздільна здатність вимірювального приладу;

m_{Me} – вихідна маса зразка.

Для визначення формульного складу отриманого гідриду MeH_x необхідно $C_H(\text{мас.}\%)$ перерахувати у $C_H(\text{ат.}\%)$, для чого скористаємось формулою:

$$C_H^{(\% \text{ат})} = (C_H^{(\% \text{мас})} \cdot 100 / A_H) / (C_{Me}^{(\% \text{мас})} / A_{Me} + C_H^{(\% \text{мас})} / A_H), [\text{ат.}\%] \quad (2.7)$$

де $C_{Me}^{(\% \text{мас})}$ – концентрація металу, $[\text{мас.}\%]$;

A_H – атомна маса водню,

A_{Me} – атомна маса металу.

x визначається як:

$$x = C_H^{(\% \text{ат})} / C_{Me}^{(\% \text{ат})} \quad (2.8)$$

Після завершення досліду і вилучення зразка з реактора, його повторно зважують на вагах ВЛР-20, а скориставшись формулами (2.1), (2.7) і (2.8) – розраховують рівноважну концентрацію водню C_H (ат. %) та формульний склад гідриду при кімнатній температурі і атмосферному тиску.

2.6. Визначення температури початку активного поглинання водню

У методиці визначення температури початку поглинання водню T_n використано те, що відповідно до закону Шарля [167] тиск газу в замкнутому об'ємі є лінійною функцією температури $P_T = P_0(1 + \alpha \Delta T)$. Якщо кількість водню не змінюється, тобто відсутнє поглинання (або виділення) водню, то відношення $dT/dt : dP/dt$ є постійною величиною і залежність $dT/dt : dP/dt = f(T)$ являє собою

горизонтальну лінію або дуже близьку до неї. Використаний метод досліджень дозволяє проводити безперервний запис залежностей $T=f(\tau)$ і $P=f(\tau)$, виходячи з яких будуються криві $dP/d\tau : dT/d\tau = f(T)$ і $P=f(T)$, по вигину котрих і визначають T_H (температура початку активного поглинання) (рис. 2.1).

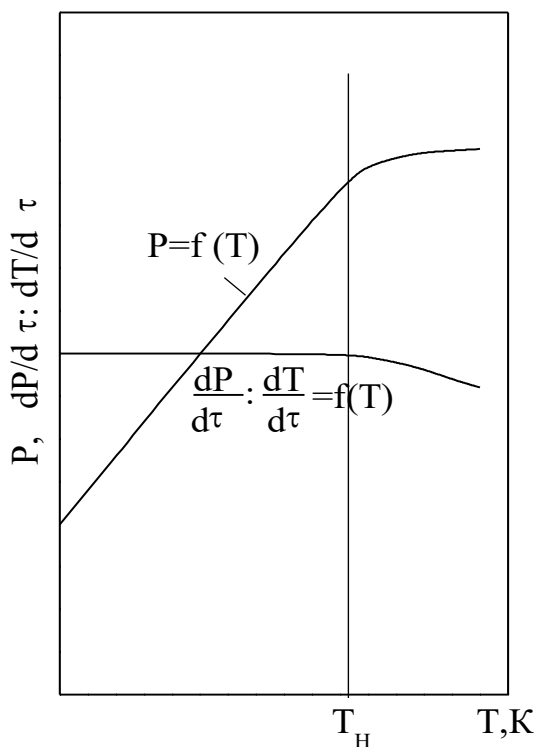


Рис. 2.1. Визначення температури початку поглинання водню за кривими зміни тиску водню в залежності від температури

2.7. Мас-спектроскопічні дослідження процесів десорбції водню

Виділення водню з продуктів гідрування, отриманих при насиченні сплавів воднем, досліджувалось на автоматизованому дилатометричному комплексі (АДК) із мас-спектрометричною приставкою [159], сконструйованому в ІМФ для дослідження фізичних процесів, що відбуваються при нагріванні порошкових компактів.

Автоматизований дилатометричний комплекс призначений для вивчення дилатометричних характеристик металів і сплавів в діапазоні температур від

20 до 1350 °С. Обладнання дозволяє проводити ізотермічний відпал зразка при заданій температурі у вакуумі або в атмосфері інертного газу, а також контролювати склад газу і динаміку газовиділення під час зміни температури при проведенні дилатометричних випробувань. Камера мас-аналізатора через вентиль і голчастий натікач з'єднана з камерою нагріву зразка за допомогою сильфонних розв'язок і вакуумних хрестовин. Голчастий натікач регулює швидкість напуску аналізованого газу в камеру мас-аналізатора. Тиск в камері в діапазоні 10^{-6} - 10^5 Па контролюється вакуумним датчиком. Точність вимірювання температури в робочому інтервалі становить $\pm 0,5$ °С, швидкість нагріву або охолодження до 10 °С/хв, стабільність температури при ізотермічній витримці становить $\pm 0,1$ °С. Для попередньої відкачки камери використовується безмасляний вакуумний пост TSH_065D, який підключений до камери через кутовий клапан. Вакуумна система дозволяє підтримувати тиск в камері нагрівання $\leq 5 \cdot 10^{-3}$ Па, а в камері мас-аналізатора - $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ Па.

Даний прилад дозволяє одночасно слідкувати за виділенням 6 газів (обираючи їх за визначеними молярними масами), записуючи зміни їх відносної концентрації в камері нагрівання зразків з часом або з температурою.

2.8. Рентгенівський фазовий аналіз

Дослідження фазового складу вихідних плоских зразків та продуктів гідрування, отриманих при насиченні досліджуваних матеріалів воднем, здійснювали на автоматизованих рентгенівських дифрактометрах Rigaku і ДРОН-3М з використанням CuK_α ($\lambda=1,5406$) та CoK_α ($\lambda=1,79020$) випромінювання в інтервалі кутів 2θ від 20 до 125°, з кроком сканування – 0,05° і тривалістю експозиції – 5 секунд. Флуоресцентний фон було зменшено дискримінатором. Інтенсивності та положення максимумів рефлексів визначались за допомогою програми “Ecuplot”. Дифракційні рефлекси від α -Ti, β -Ti, α -Zr, β -Zr, TiMn_2 , ZrMn_2 , TiFe , TiFe_2 , TiH_2 , TiFeH , TiCr_2 , MgH_2 , Ho_2O_3 , HoH_3 на рентгенограмах було проіндексовано з використанням бази даних JCPDS (від

International Center for Diffraction Data). Розрахунки параметрів кристалічних ґраток проводились з використанням програмного забезпечення комплексу Rigaku.

Метод Ритвельда - програмний підхід, який покращує точність визначення різних показників, включаючи параметри решітки, ширину піку, форму піка і переважну орієнтацію, щоб отримати розрахункову дифракційну картину [168].

В основі методу лежить використання інтенсивності (**I**) або кількості імпульсів в кожній точці дифракційної картини (**2 θ**) в якості незалежного вимірювання замість інтегральної інтенсивності рефлексу. Для опису профілю дифракційної лінії вводяться аналітичні функції, що характеризуються декількома додатковими параметрами, які уточнюються разом зі структурними параметрами. Відповідно, замість малої кількості інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній, кількість яких, як правило, не дозволяє уточнити структурні параметри всіх атомів методом найменших квадратів (МНК), в порошковій дифрактограмі використовується велика кількість незалежних вимірювань. Це дозволяє витягти максимум інформації, що міститься в даному порошковому рентгендифракційному експерименті, і уточнити як структурні параметри, так і параметри профілю лінії та фону.

2.9. Металографічний аналіз

Металографічні дослідження були проведені методом скануючої електронної мікроскопії на мікроскопах JSM – 6490 LA або VEGA3 TESCAN, оснащеного детектором EDX XFlash610M (Bruker). Мікроскоп JSM – 6490 LA дозволяє отримувати збільшення до 300000 разів на зразках розміром до 200 мм в діаметрі та 80 мм висотою. У даному випадку використовувались зразки діаметром 11 мм, що дозволяє одночасно розмістити у камеру мікроскопу 6 зразків і еталон. Мікроскоп VEGA3 TESCAN дозволяє отримувати якісне зображення при збільшеннях до 50000-60000 разів на зразках розміром до 30 мм в діаметрі і до 20 мм висотою. Зображення отримували в режимі вторинних (SE)

та відбитих (BSE) електронів. При проведенні досліджень EDX детектор XFlash610M (Bruker) забезпечував визначення локального хімічного складу окремих фаз та структурних складових сплавів.

Структуру сплавів також вивчали на оптичному мікроскопі Neophot 32 зі збільшенням до 1000. Мікроскоп обладнаний цифровою камерою, що забезпечує отримання якісних зображень та їх подальшу обробку з використанням програми ImageJ.

ImageJ - програма з відкритим вихідним кодом для аналізу та обробки зображень. Дана програма дозволяє обчислювати площі, вимірювати відстані та кути, а також статистичні показники піксельних значень різних областей на зображеннях. Програма дозволяє проводити різні геометричні перетворення, такі як масштабування, поворот або відображення.

2.10. Диференційний термічний аналіз

Температури фазових перетворень визначали на високотемпературному диференційному термоаналізаторі ВДТА-8МЗ виробництва ОКТБ ІМФ НАН України з використанням тиглів з Y_2O_3 або Al_2O_3 .

Принцип високотемпературного диференційного термічного аналізу полягає в одночасному вимірюванні температури зразка та еталона у процесі нагріву чи охолодження системи. При фазовому перетворенні, що супроводжується поглинанням або виділенням тепла, наприклад плавленні або кристалізації, швидкість зміни температури зразка стає іншою, у порівнянні з еталоном. Між зразком і еталоном виникає різниця температур, яка автоматично фіксується. Температуру кінця плавлення (ліквідусу) визначали за положенням точки, у якій температура зразка починала вирівнюватись з температурою еталона. При кінцевому визначенні температури ліквідусу враховували результат, отриманий за термограмою охолодження, на якій чітко фіксується температура початку екзотермічного ефекту (виділення тепла) кристалізації, але при цьому необхідно враховувати величину переохолодження, яка у загальному

випадку є невідомою. Але можна припустити, що вона є приблизно однаковою для одного класу сплавів. Це пов'язано з конструкцією термопарного датчика [169]. Нагрів забезпечується піччю опору, що являє собою вольфрамову пластину, вигнуту таким чином, щоб охоплювати термостат із зазором 5-8 мм. Між кінцями нагрівача прокладається слюдяний ізолятор і вони затискаються у масивних мідних водоохолоджуваних струмопідводах.

Температура печі регулюється за допомогою високоточного регулятора температури, який керує блоком тиристорів таким чином, щоб різниця керуючого сигналу з задатчика і сигналу з керуючої термопари була нульовою. Керуюча термопара знаходиться у просторі між термостатом і нагрівачем.

Швидкість нагріву й охолодження при типових експериментах по визначенню температур плавлення та кристалізації становила $0,7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ($40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$). Температуру фазових перетворень визначали по градуювальній кривій, яка була побудована по точках плавлення високочистих металів Al, Cu, Fe та Pt (99,99 %). Точність вимірювання температури становить $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ОДНОФАЗНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДУ ТИПУ AB_2

Даний розділ присвячено дослідженню впливу легування (часткова або повна заміна компонентів сплаву) як одного з основних способів модифікації структури, фазового складу, водневої ємності та кінетики процесів сорбції-десорбції водню сплавами на основі інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса), а також можливим шляхам зниження собівартості матеріалів-накопичувачів водню на основі титану. У даному розділі, на прикладі досліджуваних сплавів, перевірено ідею, відповідно того, що часткова заміна компоненту сплаву який не взаємодіє з воднем на елемент з більшим атомним радіусом та здатністю утворювати стійку хімічну сполуку призводить до збільшення об'єму елементарної комірки, і відповідно до збільшення радіусу тетраедричних міжвузлів, де локалізуються атоми водню при розчиненні, що повинно позитивно впливати на водневу ємність сплаву. Визначено, як впливає на процес отримання сплаву часткова заміна в його складі компоненту, температура плавлення якого суттєво нижча від інших компонентів сплаву, на елемент зі значно вищою температурою плавлення. Також у даному розділі розглянуті можливі методи отримання сплавів - сорбентів водню, зокрема, методом індукційної плавки у відкритих тиглях.

3.1. Вплив легування ванадієм на водневосорбційні властивості сплаву на основі фази Лавеса системи Ti-Zr-Mn

З багатьох інтерметалідів, що можуть використовуватися для зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані [73], утворюючи гідриди, сполука $TiMn_2$, що належить до типу AB_2 (фаза Лавеса) займає особливе місце, завдяки швидкій та простій активації, досить значній водневій ємності $H/Me \sim 1,0$ [170], та високій швидкості взаємодії з воднем [83], а також досить широкій області

гомогенності (30-41 ат. % Ti) [91]. Авторами [91] було показано, що водневосорбційні властивості сплавів на основі інтерметаліду TiMn_2 значною мірою залежать від їх хімічного складу. Найкращі властивості (при таких параметрах гідрування як тиск водню 3,2 МПа та кімнатна температура) показали сплави, склад яких відповідає нижній межі області гомогенності інтерметаліду TiMn_2 (тобто, ті матеріали, що мають у своєму складі максимальну кількість титану), тоді як сплави з максимальним вмістом марганцю не взаємодіяли з воднем взагалі (рис. 3.1).

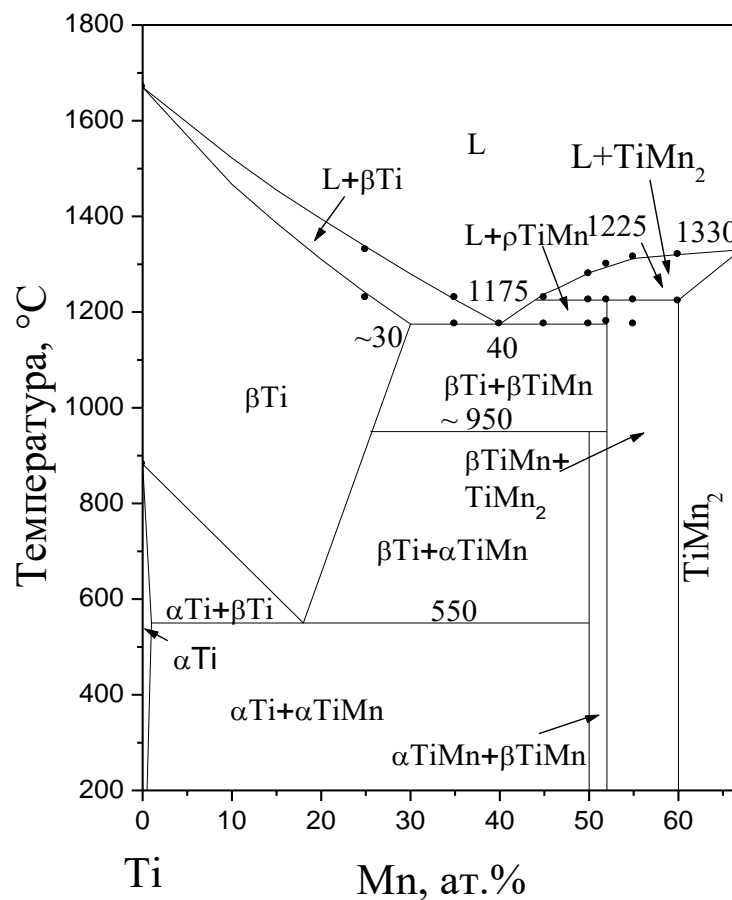


Рис. 3.1. Діаграма стану Ti-Mn за даними [90]

Крім того, інтерметалідні сполуки складу TiMn_2 мають перевагу у порівнянні з іншими інтерметалідами (наприклад LaNi_5), які використовуються в автономних джерелах водню, через їх малу питому вагу, що є особливо важливим для акумуляторних батарей транспортних засобів. В той же час,

основними недоліками сплавів на основі інтерметаліду TiMn_2 є високе рівноважне плато тиску, та гістерезисний ефект [79], що і лімітує їх практичне застосування. Незважаючи на те, що були спроби покращити водневосорбційні властивості шляхом циклювання сорбція-десорбція водню, більшість з дослідників прийшли до висновку, що покращити властивості можна буде лише легуванням [93].

Авторами [76] було запропоновано провести часткове заміщення титану на цирконій (як компоненту *A*). В роботі [66] було показано, що за рахунок часткової заміни титану на цирконій вдалося розширити область існування фази Лавеса до 54,4 ат. % Mn, а це в свою чергу дозволило підвищити водневу ємність до $\text{H/Me} \sim 1,2$ та знизити тиск гідрування від 3,2 МПа до 0,6 МПа (при збереженні кімнатної температури гідрування). Авторами було показано, що дане покращення водневосорбційних властивостей відбувається за рахунок того, що цирконій має вищу спорідненість з воднем ніж титан. Також цирконій має більший атомний радіус (0,160 нм) у порівнянні з титаном (0,147 нм) і при частковій заміні атомів титану на атоми цирконію збільшуються параметри кристалічної ґратки і, як наслідок, збільшується радіус тетраедричних міжвузлів у ґратці (тобто потенційні місця локалізації атомів водню), що забезпечує збільшення простору для втілення атомів водню, сприяючи збільшенню водневої ємності.

Авторами [77], було запропоновано провести часткове заміщення марганцю на ванадій (якій використано в ролі компонента *B*). Показано, що завдяки частковій заміні марганцю на ванадій вдається розширити область існування інтерметаліду TiMn_2 в бінарній системі Ti-Mn від складу типу $\text{AB}_{1,4}$ до $\text{AB}_{2,8}$, а в сплавах системи Ti-Zr-Mn від $\text{AB}_{1,2}$ до $\text{AB}_{3,5}$, а це в свою чергу призводить до підвищення водневої ємності та покращення кінетики сорбції-десорбції водню.

Ванадій як легувальний компонент було запропоновано з наступних міркувань. Ванадій є гідридоутворюючим елементом, він здатний утворювати хімічну сполуку стехіометричного складу VH_2 , а також у порівнянні з іншими

гідридоутворюючими металами (наприклад, РЗМ) він є відносно дешевим. В бінарній системі Zr-V існує фаза Лавеса. Також легування ванадієм, якій має більший атомний радіус у порівнянні з марганцем, призведе до збільшення параметру кристалічної ґратки a , відповідно, до збільшення радіусу міжвузельних просторів у ґратці, дане збільшення, як було показано у роботі на прикладі сплаву системи Ti-Zr-Mn [66], повинно призвести до збільшення водневої ємності. Ще однією необхідністю зниження кількості марганцю у сплаві (шляхом його часткової заміни на ванадій), але при умові зберігання фазового складу, є його температура плавлення, яка у порівнянні з іншими компонентами сплаву нижча більше ніж на 400 °C. Суттєва різниця у температурі плавлення між марганцем та іншими компонентами сплаву призводить до його вигорання при отриманні сплаву, а це в свою чергу створює значні технологічні складнощі та збільшує собівартість сплаву внаслідок необхідності додаткового додавання 4 мас.% марганцю [112] для отримання заданого складу, крім того, вигорання цього елемента погіршує екологічні умови.

Виходячи з усього вище викладеного, доцільним є встановити вплив часткової заміни марганцю який не взаємодіє з воднем на 5 ат. % гідридоутворюючого ванадію, в сплаві системи Ti-Zr-Mn зі структурою фази Лавеса. Така заміна відкриває перспективи для подальшого покращення водневосорбційних характеристик сплавів вказаної системи.

3.1.1. Мікроструктура та фазовий склад сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$

Для дослідження впливу легування ванадієм на водневосорбційні властивості сплаву системи Ti-Zr-Mn зі структурою фази Лавеса було використано раніше отримані дані щодо сплаву складу $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ [66], та, для проведення порівняння, виплавлено сплав даного складу, в якому було частково замінено марганець, що не взаємодіє з воднем, на ванадій (табл. 3.1). Концентраційні межі легування ванадієм обирались, виходячи із літературних даних [62]. Автором [62] при дослідженні водневосорбційних властивостей сплавів системи Ti-V було показано, що в інтервалі концентрацій ванадію

0,25-5 ат.% можливо отримати гідрид з підвищеним вмістом водню на рівні $H/Me \sim 2,18$.

Таблиця 3.1. Номінальний склад сплавів

Формульний склад	Склад сплаву, ат. %			
	Ti	Zr	Mn	V
$(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$ [66]	15,4	30,2	54,4	-
$(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1}$	15,4	30,2	49	5,4

Методами оптичної мікроскопії та рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що при частковій заміні марганцю на ванадій помітних змін у фазовому складі та мікроструктурі сплаву не відбувається (рис. 3.2, рис. 3.3). Структура як легованого ванадієм, так і нелегованого сплаву (рис. 3.2), складається з великих кристалів інтерметаліду (фаза Лавеса), по межах зерен яких було виявлено присутність незначної кількості твердого розчину.

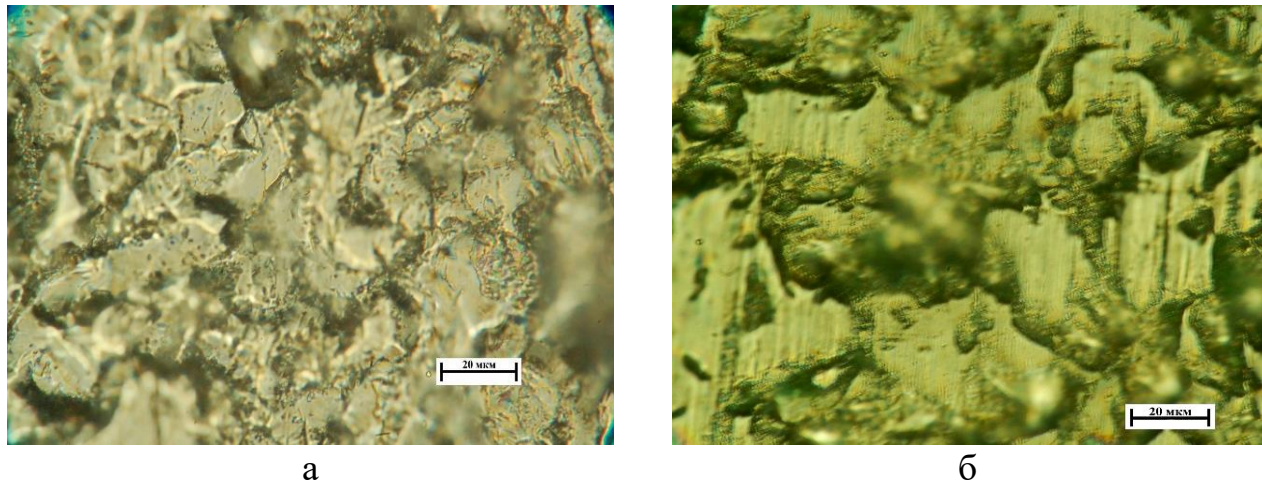


Рис. 3.2. Мікроструктура литих сплавів: а – $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1}$;
б – $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$

Рентгенівський фазовий аналіз (рис. 3.3) підтвердив незмінність фазового складу при легуванні ванадієм. Так в структурі обох сплавів було виявлено інтерметалід типу $(Ti,Zr)(V,Mn)_{2-x}$ (фаза Лавеса типу C14), причому для сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1}$ параметри елементарної комірки $a = 0,5064 \pm 0,0009$ нм та

$c = 0,8318 \pm 0,0009$ нм, а для нелегованого ванадієм сплаву $a = 0,5051 \pm 0,0009$ нм та $c = 0,8297 \pm 0,0009$ нм [66]. Також в обох сплавах підтверджено присутність слідів ОЦК-твердого розчину.

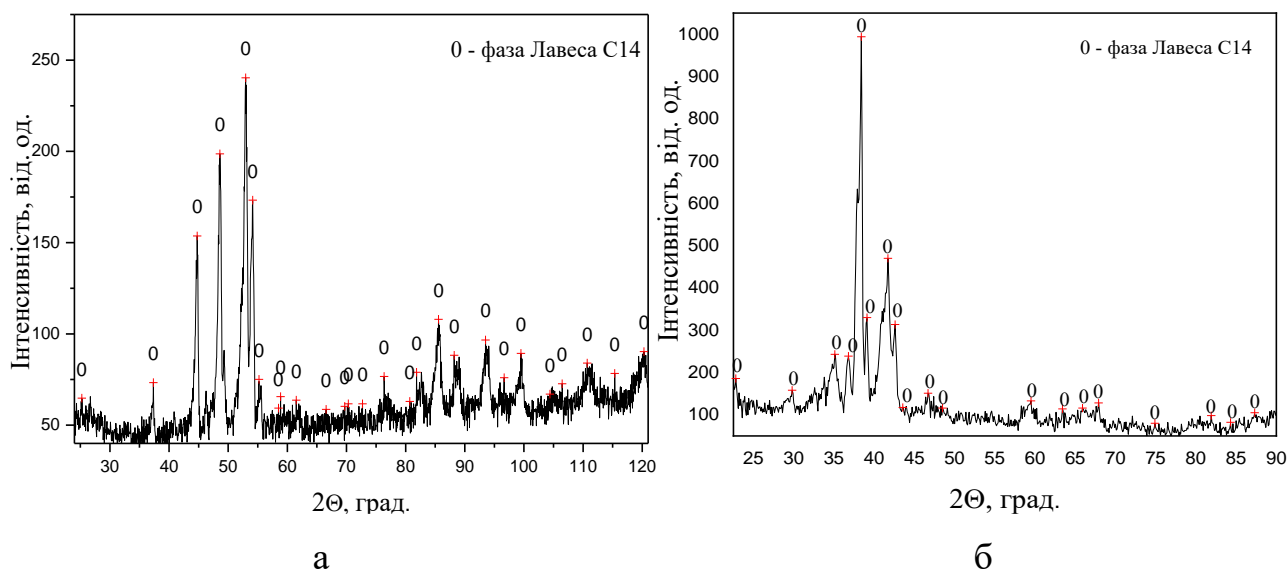


Рис. 3.3. Дифрактограма литих сплавів: а - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$;
б - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$

Використовуючи отримані дані рентгенівського фазового аналізу було розраховано об'єм елементарної комірки фази Лавеса. Виходячи із даних представлених в роботах [171-173] було визначено, що радіус тетраедричного міжвузля розраховується із наближення «жорстких сфер» по виразах $R_s(\text{C14}) = 0,074475a$, $R_s(\text{C15}) = 0,052662a$ (де a – параметр кристалічної ґратки). Так для сплаву взятого за основу $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ об'єм елементарної комірки становить 183 \AA^3 , а радіус міжвузля $0,376 \text{ \AA}$ [66], тоді як для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ $184,5 \text{ \AA}^3$ та $0,377 \text{ \AA}$, відповідно. Порівнюючи отримані дані з відповідними для бінарної сполуки TiMn_2 [91] (об'єм елементарної комірки 164 \AA^3 , а радіус міжвузля $0,363 \text{ \AA}$), було визначено, що для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ відповідне співвідношення хімічних елементів дозволяє зберегти структуру фази Лавеса, але при цьому відбувається збільшення об'єму елементарної комірки на 14 %, а радіус тетраедричного міжвузля на 4,5 %.

З порівняння радіусів тетраедричних міжвузлів, які є місцями для локалізації атомів водню при розчиненні, для легованого ванадієм сплаву і нелегованого видно, що часткова заміна марганцю ванадієм призводить до їх зростання, що повинно привести до збільшення стабільної водневої ємності сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ у порівнянні з $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$.

З отриманих даних оптичної мікроскопії та рентгенівського фазового аналізу можна зробити висновок, що при введенні ванадію у сплав $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ зберігається структура фази Лавеса, але при цьому, як показало локальне дослідження хімічного складу, в даній фазі знижується вміст марганцю до 49 ат. %, отримані дані співпадають з [174]. З діаграми стану бінарної системи Ti-Mn, представленої у роботі [90], відомо, що область гомогенності для фази Лавеса знаходиться в межах 59 - 70 ат. % Mn, раніше нами було показано [66], що внаслідок часткової заміни титану на цирконій вдається розширити область існування фази Лавеса до 54,4 ат. % по марганцю. Авторами [112,175] було дано пояснення механізму розширення області гомогенності фази Лавеса нижче за 50 ат. % марганцю. Так в роботі [175] на прикладі сплаву $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{1,2}\text{V}_{0,5}\text{Mn}_{0,1}$ (вказаний хімічний склад відповідає типу $\text{AB}_{1,8}$), було доведено, що при утворенні сполуки відбувається перерозподіл компонентів системи між позиціями **A** і **B** для утворення стехіометричного складу AB_2 оскільки саме такий склад є стабільним у рівноважних умовах. Для підтвердження цього автори приводять склад сполуки, яка утворилася: $(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})(\text{Ti}_{0,04}\text{Ni}_{0,64}\text{V}_{0,27}\text{Mn}_{0,05})_2$. Пояснюючи утворений хімічний склад тим, що при недостатці у складі сплаву компонента **B** (для утворення саме стехіометрії AB_2) відбувається переміщення частини атомів компонента **A** (в такому випадку тільки титану, оскільки за розміром атома він ближче до марганцю) на незаповнені позиції компонента **B** (марганцю), завдяки чому і вдається отримати стехіометрію AB_2 . Виходячи з усього вище викладеного, можна очікувати збільшення стабільної водневої ємності сплаву з ванадієм $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ у порівнянні зі сплавом $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$, внаслідок збільшення сумарної кількості гідридоутворюючих компонентів при збереженій структурі фази Лавеса, а також завдяки збільшенню

об'єму елементарної комірки та радіусу міжвузля. Отримані дані рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що введення у сплав елементу з більшим атомним радіусом очікувано призводить до зростання об'єму елементарної комірки, а це у свою чергу дозволяє спрогнозувати вплив певного компонента на загальну водневу ємність сплаву.

3.1.2. Дослідження воднесорбційних властивостей сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$

Оскільки відповідно до даних оптичної мікроскопії та рентгенівського фазового аналізу часткова заміна марганцю на ванадій суттєво не вплинула на структуру та фазовий склад досліджуваного сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$, тому і водневосорбційні властивості сплавів $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$, для коректного порівняння, досліджувались при однакових умовах гідрування (кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа) на монолітних зразках без застосування попередньої термічної обробки. Дані термобаричні умови обрано, як досить м'які, які можуть бути реалізовані на практиці в апаратах акумуляції водню для його легкого накопичення і вивільнення. В даних умовах активне поглинання водню при першому гідруванні обома сплавами розпочалось вже через декілька хвилин (що є інкубаційним періодом) і продовжувалось впродовж 10 хвилин. Подальша витримка при тих же параметрах гідрування впродовж 24 годин до суттєвого збільшення водневої ємності не призвела. Оскільки впродовж вказаної витримки процес поглинання водню не відновився, було зроблено висновок, що за п'ятнадцять хвилин гідрування вдається наситити досліджувані сплави воднем до максимально можливої концентрації. При кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа воднева ємність для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ склала 2,06 мас.%, що відповідає формульному складу (Н/Ме ~ 1,31), а для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ 1,8 мас.% (Н/Ме ~ 1,18). При насиченні сплавів $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ воднем відбувається повне руйнування монолітних зразків до стану порошку, через високу швидкість протікання процесу взаємодії, а також низьку температуру гідрування, а отже,

недостатність часу для релаксації напружень (рис. 3.4). З представлених даних відносно процесу поглинання водню можна констатувати, що часткова заміна марганцю на ванадій не вплинула на кінетику процесу (залишились незмінними температура та тиск гідрування, а також інкубаційний період).

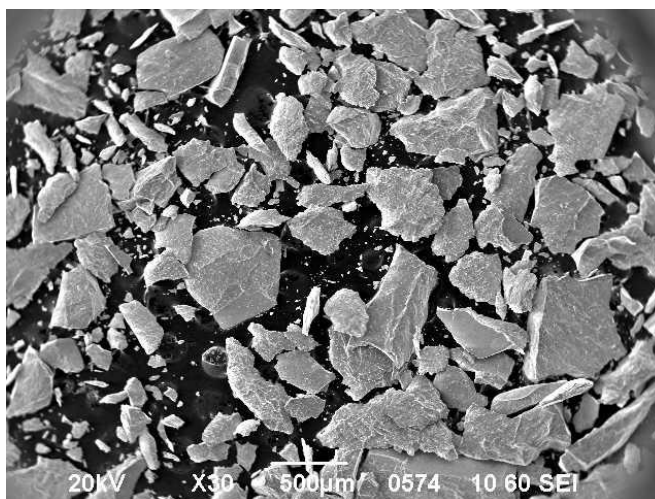


Рис. 3.4. Зовнішній вигляд порошкового продукту гідрування

Аналіз отриманого продукту гідрування на обох сплавах показав, що після першого гідрування зливків утворюється порошок з розміром частинок від 1 до 100 мкм.

Методом рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що продукт гідрування, отриманий при насиченні сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ воднем, складається з гідриду $(\text{Ti,Zr})(\text{V,Mn})_{2-x}\text{H}$ на основі фази Лавеса типу C14 з параметрами елементарної комірки $a=0,5476\pm0,0009$ нм та $c=0,8996\pm0,0009$ нм. Відповідні параметри кристалічної ґратки для нелегованого ванадієм сплаву складала $a = 0,5476\pm0,0009$ нм та $c = 0,8995\pm0,0009$ нм [66]). Порівнюючи параметри кристалічних ґраток для обох досліджуваних сплавів у литому (стартовому) стані та після гідрування, можна зробити висновок, що сплав з ванадієм характеризується меншими об'ємними ефектами при наводненні. В обох сплавах, крім гідриду на основі фази Лавеса, також було виявлено сліди гідриду на основі ОЦК-твердого розчину (рис. 3.5).

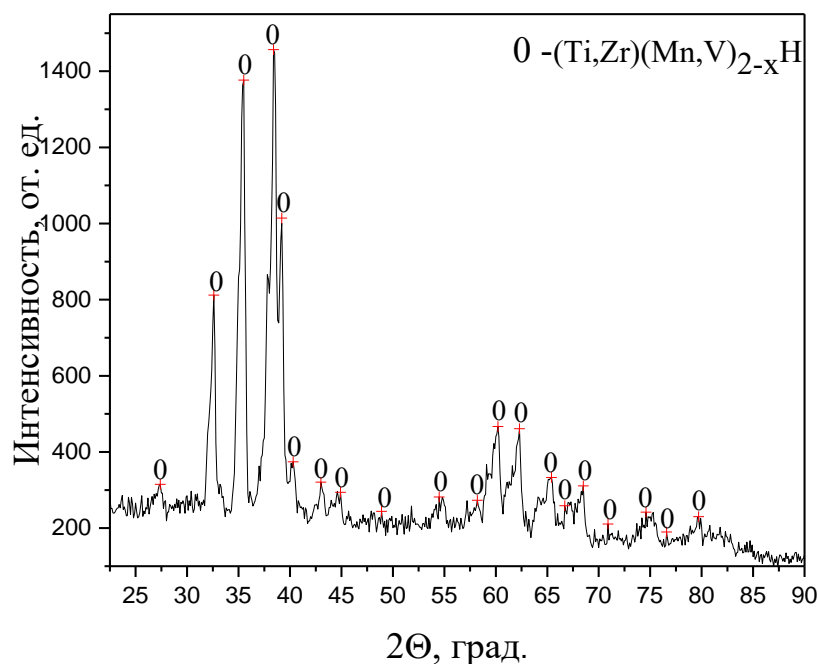


Рис. 3.5. Дифрактограма сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ після гідрування

З отриманих даних рентгенівського фазового аналізу можна стверджувати, що при насиченні сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ воднем декомпозиціювання (утворення нових фаз, або об'єднання існуючих) не відбувається. Отримані дані про фазовий склад продукту гідрування співпадають з літературними даними [113] про те, що при насиченні сплавів даного класу воднем зберігається тип структури металевої матриці (тобто, не відбувається зміни типу кристалічних ґраток при розчиненні водню), а лише відбувається ізотропне збільшення об'єму їх елементарної комірки на 20 % (розраховано по різниці параметрів кристалічної ґратки до насичення воднем та після).

Після насичення воднем сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ воднева ємність при кімнатній температурі і атмосферному тиску становить 2,06 мас.% (по зважуванню), при витримці впродовж 30 хв. при тих же параметрах відбувається часткова десорбція водню при цьому воднева ємність знижується до 2,0 мас.%. Для порівняння, для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ воднева ємність є нижчою, складаючи $S_H = 1,8$ мас.%. При подальшій витримці впродовж 24 годин при тих же параметрах воднева ємність сплавів не змінювалась.

Механізм збільшення водневої ємності при легуванні ванадієм стає зрозумілим з аналізу роботи [2]. В даній роботі було показано, що в гексагональній структурі типу AB_2 (фаза Лавеса) є три типи тетраедричних міжвузлів, в яких локалізується водень при розчиненні (рис. 3.6.), які зменшуються в наступній послідовності $[A_2B_2] > [AB_3] > [B_4]$. Автори стверджують, що у сплавах даного типу водень займає переважно міжвузля типу $[A_2B_2]$ оскільки саме в них міститься максимальна кількість компонента А (титан, цирконій), який є більш активним елементом по відношенню до водню. Виходячи з вище викладеного, можна пояснити збільшення стабільної водневої ємності сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1}$ у порівнянні з $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$ тим, що при утворенні інтерметаліду $(Ti,Zr)(V,Ti,Mn)_2$ частина атомів титану (як було зазначалося вище) переходить на незаповнені позиції марганцю, завдяки чому відбувся перерозподіл активних по відношенню до водню металевих атомів у вузлах тетраедричних міжвузлів. Крім цього збільшився об'єм елементарної комірки, і відповідно цьому радіус тетраедричного міжвузля, а також загальна кількість компонента, здатного утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, в сплаві з 45,6 до 51 ат.% при збереженні фазового складу.

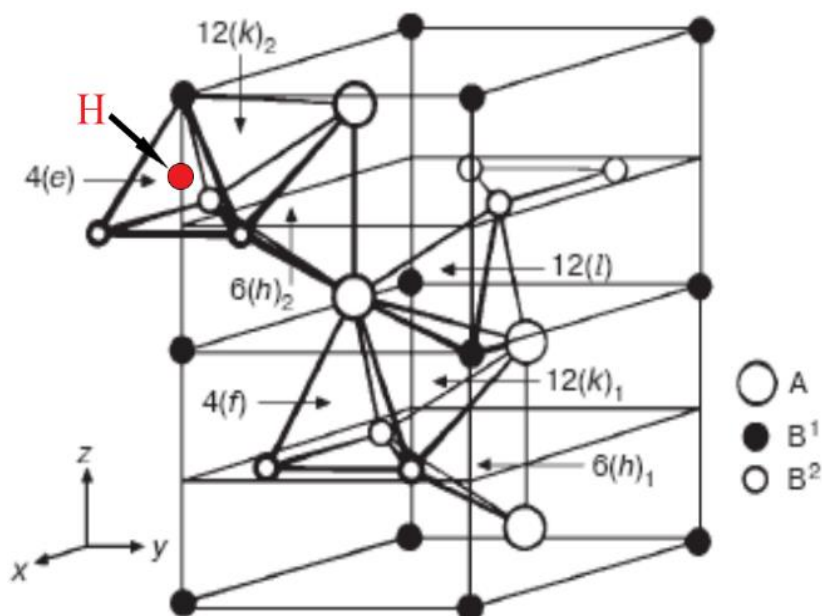


Рис. 3.6. Кристалічна структура гексагональної фази Лавеса типу C14 [2]

Відповідно до мас-спектрометричних досліджень газів, що виділяються при вакуумному нагріванні насиченого воднем сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$, встановлено, що виділення водню при початковому тиску $4 \cdot 10^{-3}$ Па розпочинається вже при кімнатній температурі, але при таких параметрах процесу десорбції вдається виділити не більше 2 % від поглинутої кількості. Поновити процес виділення водню вдалося лише при нагріванні, так при температурі 300 °С досягається максимальна швидкість, а при 400 °С відбувається повна десорбція водню, тобто досягається 100 % реверсна ємність (рис. 3.7).

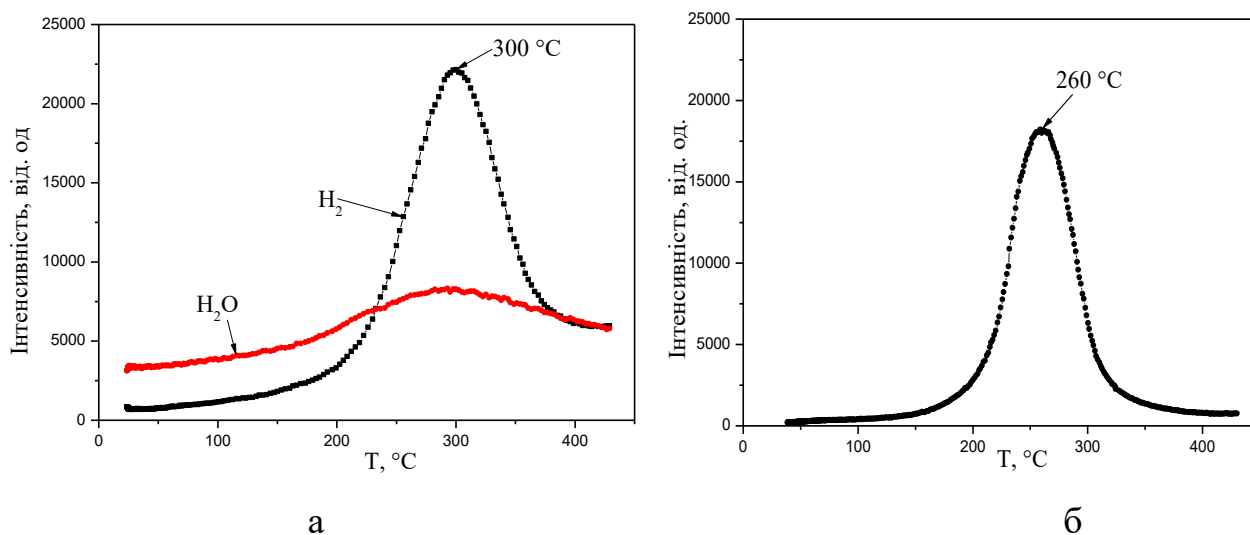


Рис. 3.7. Температурна залежність інтенсивності виділення водню з наводнених сплавів при їх нагріванні у вакуумі: а - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$; б - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$

Порівнюючи температурні залежності інтенсивності виділення водню з обох наводнених сплавів (рис. 3.7) можна констатувати, що часткова заміна марганцю на ванадій призвела до підвищення термічної стабільності отриманих гідридних фаз. Як видно з наведеної залежності (рис. 3.7), температура, при якій спостерігається максимальна інтенсивність виділення водню, зросла на 40 °С, а відповідно зросла і температура досягнення повної десорбції водню. Оскільки температура десорбції водню є характеристикою не менш важливою, ніж воднева ємність, а іноді й основним показником для практичного використання,

то дане підвищення температури досягнення повної десорбції робить сплави, леговані ванадієм, менш привабливими для практичного використання.

В роботі [112] автори спостерігали подібне збільшення термічної стабільності отриманого гідриду при насиченні сплаву $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{Mn}_{1,2}\text{V}_{0,1}$ воднем. Автори [112] пояснюють підвищення термічної стабільності отриманого гідриду тим, що частина компонента **A** (в такому випадку титану, який має високу спорідненість по відношенню до водню, та високу температуру десорбції, вище 350 °C), переходить на незаповнені позиції компонента **B** (марганцю), також в якості компонента **B** присутній ванадій, а це в свою чергу призводить до перетворення частини тетраедричних міжвузлів із типу $[\text{A}_2\text{B}_2]$ в більш сприятливий для накопичення водню тип $[\text{A}_3\text{B}]$, а також перетворення із $[\text{AB}_3]$ в $[\text{A}_2\text{B}_2]$.

На представлений залежності інтенсивності виділення водню від температури (рис. 3.7. а) окрім спектра виділення водню також присутній спектр виділення водяної пари. Наявність у спектрі при температурах вище за 200 °C водяної пари свідчить про те, що при виділенні атомарний водень відновлює оксидні плівки [176], які завжди присутні на поверхні титану та сплавів на його основі. Тим самим відбувається «самоочищення» поверхні, що, по-перше, прискорює кінетику сорбції-десорбції водню (оксидні плівки є бар'єрами для дифузії водню), по-друге, суттєво зменшує вірогідність швидкої деградації водневосорбційних властивостей сплаву зі збільшенням кількості циклів, і, тим самим, дає змогу збільшити робочу кількість циклів сорбції-десорбції (що є важливою характеристикою при практичному використанні) без суттєвої втрати у водневій ємності [177].

Оскільки для сплавів-накопичувачів водню важливою характеристикою є зберігання водневосорбційних властивостей при багатократному циклі сорбції-десорбції водню, то для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ як і для $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ було проведено відповідне дослідження. Другий цикл сорбції водню проводився при кімнатній температурі та абсолютному тиску 0,21 МПа, тобто майже втричі нижчому, ніж при першому гідруванні (0,6 МПа). Зниження тиску гідрування

проведено з метою показати поліпшення водневосорбційних характеристик вже після першого циклу сорбції-десорбції, основна роль якого полягає в активації матеріалу. Встановлення можливості насичення даних сплавів воднем при невисокому тиску дозволить зробити цей процес більш безпечним, а водневий акумулятор більш легшим, що особливо важливо при практичному використанні на транспорті.

Процес поглинання водню сплавами $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$, розпочався вже з перших секунд контакту зразка з воденьмістким середовищем із високою швидкістю, при цьому воднева ємність залишилась незмінною. Таке поліпшення водневосорбційних властивостей досліджуваних сплавів при другому циклі (зниження тиску гідрування від 0,6 до 0,21 МПа, а також скорочення інкубаційного періоду з кількох хвилин до кількох секунд) можна пояснити переведенням матеріалу в активований стан першим циклом сорбції – десорбції водню, а саме, руйнуванням монолітних зразків до стану порошку зі збільшенням питомої поверхні (в тому числі утворенням нових ювенільних поверхонь), а також частковим відновленням бар'єрних оксидних плівок на існуючих до цього поверхнях матеріалу в результаті їх взаємодії з атомарним воднем, який виділяється при першій десорбції.

3.2. Вплив легування хромом на водневосорбційні властивості сплаву на основі фази Лавеса системи Ti-Zr-Mn-V

У розділі 3.1 було показано, що за рахунок часткової заміни марганцю на ванадій вдалося підвищити водневу ємність сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ на основі фази Лавеса, при збереженні м'яких умов гідрування (кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа), які забезпечили достатньо короткий інкубаційний період (декілька хвилин). Але одночасно, вказана заміна призвела до погіршення кінетики десорбції водню (підвищення термічної стабільності отриманого гідриду). Тому подальший пошук хімічних елементів, здатних підвищити водневу ємність та не погіршити при цьому кінетику процесу сорбції (зокрема,

реалізації процесу сорбції водню при зниженні тиску гідрування), а особливо покращити кінетику процесу десорбції (зниження термічної стабільності отриманого гідриду) водню, при умові збереження структури фази Лавеса, є перспективним напрямом створення нових матеріалів сорбентів водню для його безпечного зберігання та транспортування у зв'язаному стані (гідриди) для потреб альтернативної енергетики.

З літературних даних було встановлено [178], що іще одним металом, який здатен ефективно впливати на кінетику процесів як сорбції, так і десорбції водню, а також і водневу ємність сплавів на основі інтерметаліду TiMn_2 , є хром.

Вибір хрому як легувального елементу пов'язаний з тим, що в бінарних системах Ti-Cr та Zr-Cr існує фаза Лавеса типу AB_2 , але з різною кристалічною ґраткою, з гексагональною типу C14 та гранецентрованою кубічною типу C15. Також хром є гідридоутворюючим елементом [40,51], і у порівнянні з марганцем має більший атомний радіус, що потенційно призведе до збільшення об'єму елементарної комірки, а відповідно і до збільшення радіусу тетраедричних міжвузлів, де локалізуються атоми водню при розчиненні. Хром (1910°C), як і ванадій, має значно вищу температуру плавлення у порівнянні з марганцем (1246°C), тому його введення повинно значно покращити технологію отримання однорідного сплаву та знизити собівартість шляхом зменшення втрат марганцю, який випаровується при виплавці.

При дослідженні структури, фазового складу та кінетики процесів сорбції-десорбції водню сплавами системи Ti-V-Cr-Mn в роботі [144] було показано, що у структурі сплавів з вмістом хрому до 19 мас. % присутня тільки гексагональна фаза Лавеса типу C14. Авторами показано, що збільшення вмісту хрому вище вказаної кількості призводить до появи у структурі сплаву другого інтерметаліду, фази Лавеса типу C15 з гранецентрованою кубічною ґраткою. Авторами встановлено, що присутність у структурі сплаву фази Лавеса типу C15 призводить до збільшення водневої ємності. В роботі [179] було показано, що при однаковій водневій ємності плато сорбції – десорбції фази Лавеса типу C15 значно вище, але при цьому більш полого, ніж для фази Лавеса типу C14, а це

відповідно дає змогу збільшити реверсивну ємність сплаву. Змінюючи хімічний склад досліджуваних сплавів системи Ti-V-Cr-Mn, автори [180] визначили, що при зростанні співвідношення Ti/Cr у складі сплаву, відповідно зростає і воднева ємність. Автори пояснюють, що зростання водневої ємності відбувається за рахунок зміни співвідношення об'ємних часток співіснуючих фаз сплаву, а також і збільшення параметрів елементарних комірок фаз Лавеса типу як C14, так і C15.

Виходячи з усього вище викладеного, введення хрому в склад сплаву є потенційним шляхом підвищення як водневої ємності, так і покращення показників кінетики сорбції-десорбції водню. Тому є доцільним дослідити вплив на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості, часткової заміни марганцю на хром у сплаві системи Ti-Zr-Mn-V зі структурою фази Лавеса.

3.2.1. Визначення змін у структурі та фазовому складі

Для дослідження впливу легування хромом на водневосорбційні властивості сплаву системи Ti-Zr-Mn-V зі структурою фази Лавеса було взято за основу сплав $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$, водневосорбційні властивості якого було детально розглянуто в розділі 3.1, в якому було частково замінено марганець на 5 ат. % хрому. Межі легування хромом було обрано по аналогії з вибором концентрації ванадію, для можливості коректного порівняння, та відповідно до літературних даних [144]. Склад обох порівняльно досліджуваних сплавів представлено в таблиці 3.2. Також для встановлення можливості зниження собівартості отриманого гідриду внаслідок заміни високо чистих компонентів (високо вартісних) на більш дешеві, було виплавлено сплав $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ з використанням титану різних марок як стартового матеріалу, а саме, високочистого титану йодидного (вміст домішок складає 0,02% Al; 0,02% Fe; 0,01% Si; 0,01% Mo; 0,005% Mn; 0,01% Ni; 0,01% Cr; C, O, N – сліди, при вартості 1 кг йодидного титану 1800 грн.) та титанової губки марки ТГ-110, яка характеризується суттєво більшим вмістом домішок

(0,09%Fe; 0,02%Si; 0,04% Ni; 0,05 %O, 0,03%C; 0,02%N; 0,08%Cl при вартості 200-250 грн\кг).

Таблиця 3.2. Номінальний склад досліджуваних сплавів

Формульний склад	Склад сплаву, ат. %				
	Ti	Zr	Mn	V	Cr
$(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$	15,4	30,2	49	5,4	-
$(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$	15,4	30,2	44	5,4	5

Методом скануючої електронної мікроскопії було встановлено, що незалежно від використаного типу стартового титану (тобто, вмісту домішок в матеріалі) часткова заміна марганцю на хром не вплинула на структуру досліджуваного сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ (рис. 3.8). Структура сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, незалежно від марки використаного титану, як і сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ складається з великих кристалів інтерметаліду $(\text{Ti,Zr})(\text{V,Cr,Mn})_{2-x}$ (фаза Лавеса) по межах зерен яких залишились присутніми вкраплення ОЦК-твердого розчину (Ti,Zr,V,Cr,Mn) (рис. 3.8).

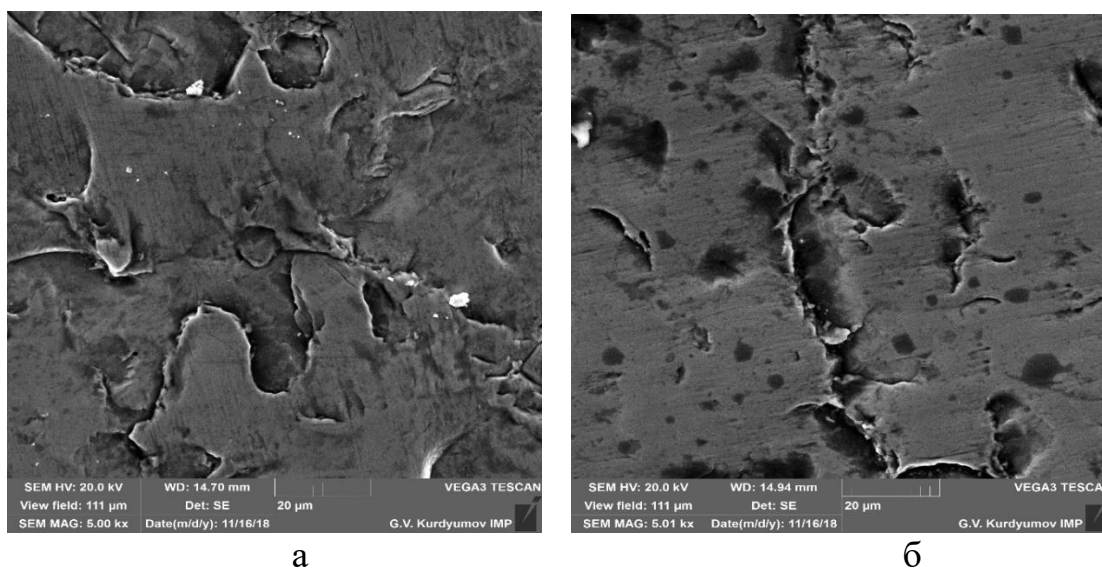


Рис. 3.8. Мікроструктура литого сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, отриманого з використанням: а – титану йодидного; б – титанової губки

Методом рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що незалежно від марки використаного при виготовленні сплаву титану, часткова заміна марганцю на хром призводить до змін у фазовому складі сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ у порівнянні зі складом $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ (рис. 3.9).

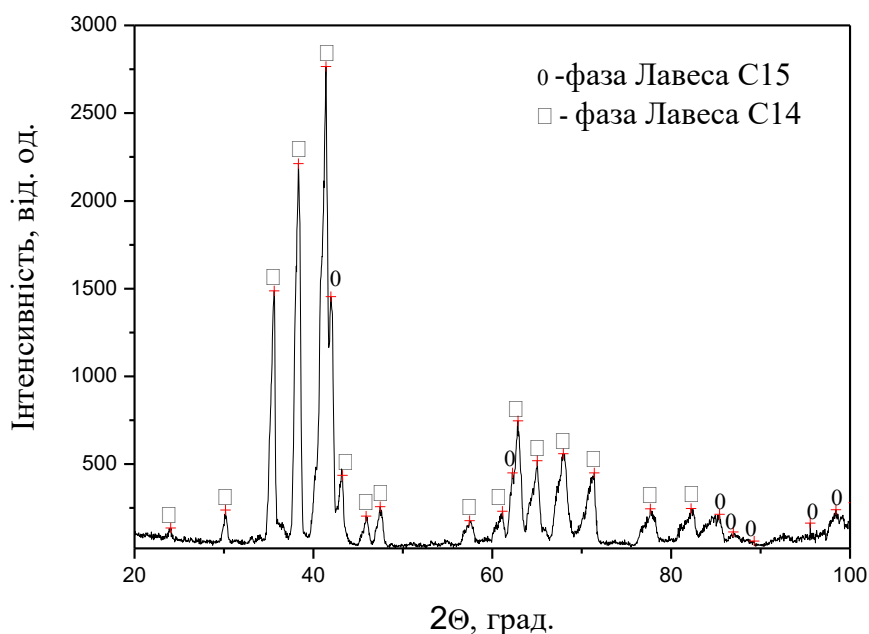


Рис. 3.9. Дифрактограма литого сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$

Структура сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ складається з гексагональної фази Лавеса типу C14 просторової групи $P6_3/mmc$ (структурний тип MgZn_2), фази Лавеса типу C15 з гранецентрованою кубічною ґраткою просторової групи $Fd3m$ (структурний тип MgCu_2), а також було підтверджено присутність слідів ОЦК-твердого розчину. Фаза Лавеса типу C14 мала параметри елементарної комірки $a=0,5073 \pm 0,0009$ (нм) $c=0,8334 \pm 0,0009$ (нм) при використанні титанової губки, та $a=0,5093 \pm 0,0009$ (нм) $c=0,8372 \pm 0,0009$ (нм) при використанні титану йодидного, в той час, як для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ $a=0,5064 \pm 0,0009$ (нм) $c=0,8318 \pm 0,0009$ (нм). Фаза Лавеса типу C15 в структурі сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ мала параметри елементарної комірки $a=0,7188 \pm 0,0009$ (нм) при використанні титанової губки та $a=0,7203 \pm 0,0009$ (нм) при використанні титану йодидного. Використовуючи отримані дані відносно

параметрів кристалічної ґратки було розраховано об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля (рис. 3.10).

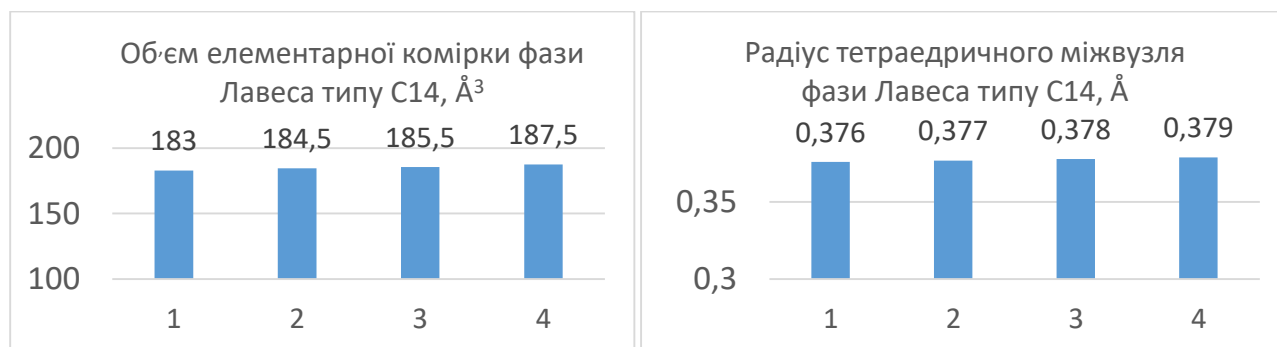


Рис. 3.10. Об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса типу С14 для сплаву: 1 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ [66];
2 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$; 3 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ титанова губка;
4 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ титан йодидний

З представлених даних (рис. 3.10) видно, що часткова заміна компоненту сплаву на елемент з більшим атомним радіусом призводить до збільшення об'єму елементарної комірки, і відповідно цьому, збільшується радіус тетраедричного міжвузля, що є ефективним способом впливу на кількість поглинутого водню як було показано вище.

Відповідно до літературних даних [180], в системі Ti-V-Cr-Mn, фаза Лавеса типу С15 з'являється в структурі сплаву при вмісті хрому вище 19 мас.%. В нашому випадку, пояснити появу у фазовому складі сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ фази Лавеса типу С15 з гранецентрованою кубічною ґраткою при вмісті хрому лише 5 ат.% можна, виходячи з діаграми стану бінарної системи Zr-Cr [181]. Відповідно до вказаної діаграми, під час кристалізації та охолодження інтерметаліду ZrCr_2 (фаза Лавеса) в ньому відбуваються два поліморфні перетворення. Так, з рідини утворюється високотемпературна γ -фаза, яка при температурі 1622 °С переходить в середньотемпературну β -фазу (гексагональна фаза Лавеса типу С14). Фаза Лавеса типу С14 існує лише до температури 1550 °С, при цій температурі відбувається друге фазове

перетворення, що веде до утворення α -фази (фаза Лавеса типу C15 з графентрованою кубічною граткою), яка й існує у рівноважних умовах при кімнатній температурі.

3.2.2. Взаємодія з воднем сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ отриманого з використанням різного типу вихідного титану

Оскільки часткова заміна марганцю хромом, згідно з даними рентгенівського фазового аналізу, вплинула на фазовий склад сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ (у фазовому складі сплаву з'явилась фаза Лавеса типу C15) в литому стані незалежно від типу вихідного титану, використаного для його виготовлення, тому водневосорбційні властивості сплаву також досліджували при кімнатній температурі, але при більш низькому тиску водню $\sim 0,23$ МПа. Вибір для дослідження зниженого тиску водню проведено з наступних причин. По-перше, можливість насичення даних сплавів воднем при відносно невисокому тиску та кімнатній температурі зробить цей процес досить безпечним. По-друге, водневосорбційні властивості сплавів $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ досліджувались при однакових параметрах гідрування, що не дозволило встановлено, чи впливає часткова заміна марганцю іншими елементами на кінетичні параметри процесу поглинання водню. В роботі [66] було показано, що завдяки частковій заміні титану на цирконій в сплаві на основі інтерметаліду TiMn_2 вдалося понизити тиск гідрування від 3,2 МПа до 0,6 МПа при збереженні кімнатної температури гідрування. В розділі 3.1. було показано, що після циклу сорбція-десорбція сплав $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$, знаходячись в активованому стані, здатен поглинати водень при тиску 0,21 МПа. Виходячи з цього, було вирішено перевірити чи вплине зниження тиску водню на інкубаційний період та температуру гідрування сплаву з хромом у порівнянні зі сплавом $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$.

Процес активного поглинання водню сплавом $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, отриманим з використанням титанової губки, при вказаних параметрах гідрування розпочався вже через дві хвилини (інкубаційний період) після

контакту з воденьмістким середовищем і продовжувався п'ять хвилин, при цьому воднева ємність склала 2,12 мас. % (Н/Ме ~ 1,38). Для сплаву, отриманого з титану йодидного, інкубаційний період склав дев'ять хвилин, а процес поглинання сім хвилин, при цьому воднева ємність склала 2,08 мас. % (Н/Ме~1,36) (рис. 3.11).

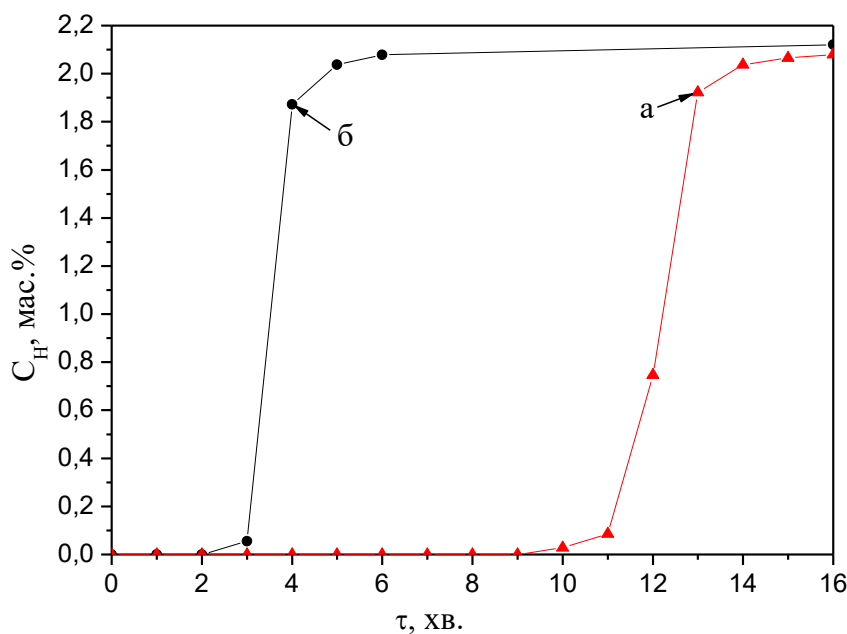


Рис. 3.11. Зміна концентрації водню з часом при першому гідруванні сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$: а – титан йодидний; б – титанова губка

Можна припустити, що відмінність у кількості поглинутого водню досліджуваним сплавом отриманим з використанням титану різних марок пов'язана саме з різною кількістю домішок у вихідному стані. Завдяки присутності у титановій губці більшої кількості домішок, при її використанні для отримання сплаву, утворюється більш дефектна структура. Як відомо з літературних даних [182,183] значну роль в процесах гідридоутворення відіграє захоплення атомів водню дефектами кристалічної структури, в ролі яких виступають вакансії, дислокації та інші дефекти ґратки. Найімовірніше за все, що збільшення кількості дефектів кристалічної ґратки і призводить до підвищення кількості поглинутого водню.

Подальша витримка сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ незалежно від вихідного стану титану, при тих же параметрах гідрування впродовж 24 годин не призвела до поновлення процесу поглинання водню. Оскільки впродовж вказаної витримки процес поглинання водню не відновився, з цього можна зробити висновок, що за шістнадцять хвилин вдається отримати гідрид з максимально можливою водневою ємністю. Витримка отриманого продукту гідрування при кімнатній температурі та атмосферному тиску не призвела до початку активного процесу десорбції водню. При насиченні воднем сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ незалежно від вихідного стану титану, як і для сплавів $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ відбувається повна руйнація монолітного зразка до стану порошку (рис. 3.4) через високу швидкість протікання процесу поглинання водню і кімнатну температуру гідрування а, отже, недостатність часу для релаксації напружень, що супроводжують об'ємні ефекти, які виникають при розчиненні водню.

З вище викладеного можна констатувати, що зниження тиску водню від 0,6 до 0,23 МПа не впливає на параметри гідрування, залишилась незмінною температура гідрування та інкубаційний період.

Аналіз отриманого продукту гідрування на основі сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ незалежно від вихідного стану титану показав, що розмір отриманого порошку співпадає з розміром, отриманим при насиченні сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ воднем.

Відповідно до літературних даних [184], всі досліджувані інтерметалідні сполуки (інтерметаліди типів AB_5 , AB та AB_2) при утворенні гідридів і в процесі проведення циклів сорбція-десорбція водню перетворюються на дрібний порошок. Даний ефект, має назву гідридним диспергуванням і грає дуже важливу роль в практичному застосуванні інтерметалідів та гідридів на їх основі. Автор [184] стверджує, що в одних випадках, наприклад, в системах акумулювання водню, термосорбційних компресорах, диспергування викликає негативні наслідки, в інших, таких як розробка матеріалів для каталізу, геттерів водню, магнітів, порошкової металургії, є одним зі способів поліпшення

властивостей матеріалів. Також в даній роботі було показано, що з ростом кількості циклів сорбції-десорбції водню механізм реакції принципово не змінюється, а спостерігається тільки невелике збільшення швидкості реакції. Дисперсність отриманого в процесі гідрування порошку визначається багатьма параметрами (кількість циклів, тиск, температура), основним з яких є кількість циклів сорбція-десорбція. Так авторам [184] на прикладі інтерметаліду типу AB_5 ($LaNi_5$) було показано, що після першого гідрування середній розмір порошинок був на рівні 50 мкм, після 30 циклів на рівні 15 мкм тоді як після 100 на рівні 3 мкм.

Виходячи із літературних даних щодо розміру порошку, який формується при циклах сорбції-десорбції водню, та отриманих в цьому дослідженні даних, можна пояснити причину росту швидкості поглинання при одночасному зменшенні кількості поглинутого водню при збільшенні кількості циклів сорбції-десорбції. Збільшення швидкості поглинання водню відбувається завдяки зменшенню розміру частинок отриманого гідриду з кожним послідовним циклом сорбції-десорбції (як це було зазначено у роботі [184]), а відповідно цьому постійно збільшується активна по відношенню до водню площа поверхні. Зменшення кількості поглинутого водню при зростанні активної площі поверхні, найімовірніше за все, відбувається по причині того, що домішкові гази, такі як кисень і азот, які в певній кількості постійно присутні у газоподібному водні, також сорбуються поверхнею матеріалу з подальшою дифузією в об'єм утворених частинок. Як зазначалося вище (рис. 3.7 а), при десорбції водень здатен відновлювати оксидні плівки, які утворилися на поверхні частинок, проте домішкові атоми кисню, які розчинені в об'ємі частинок, неможливо вивести із кристалічної ґратки. Кисень при цьому розміщується в тетраедричних або октаедричних міжвузлях кристалічної ґратки, займаючи ті ж місця, що й атомарний водень, що призводить до конкуренції між цими елементами і, в результаті, до зменшення кількості поглинутого водню при збільшенні кількості циклів сорбції-десорбції.

На рисунку 3.12 представлено залежність швидкості поглинання водню сплавом $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, отриманого з використанням титану різних марок від часу, на якій присутній лише один пік.

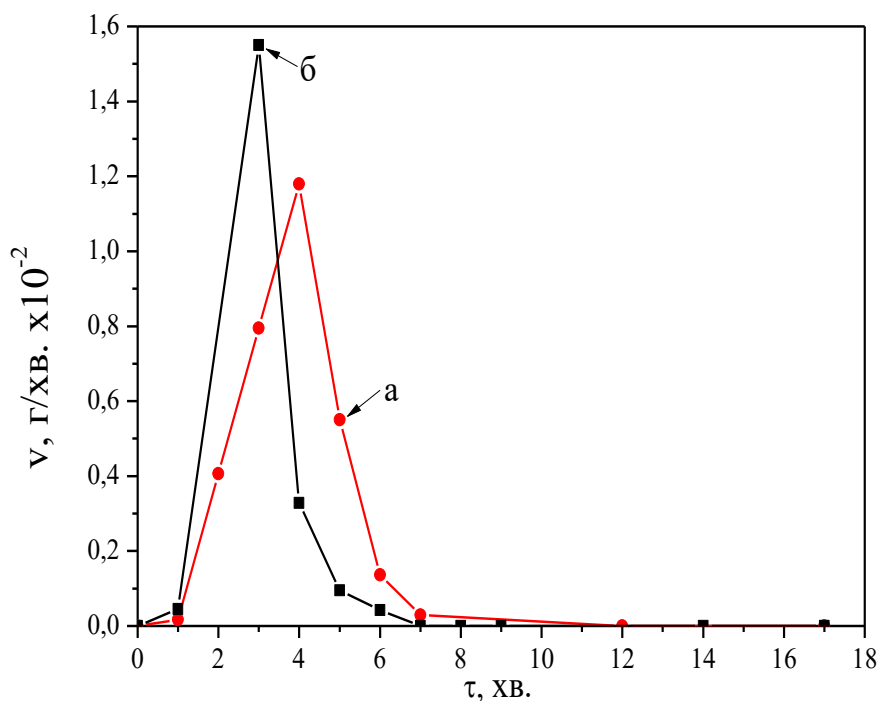


Рис. 3.12. Залежності швидкості гідрування від часу для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$: а – титан йодидний; б – титанова губка

Наявність лише одного максимуму свідчить про те, що лише одна фаза у двофазній структурі сплаву визначає процес поглинання водню. Також наявність лише одного піка свідчить про те, що присутня у фазовому складі сплаву фаза Лавеса типу С15 має кінетику поглинання водню, ідентичну з кінетикою поглинання фазою Лавеса типу С14 (це є важливим при створенні сплавів, в структурі яких буде присутня лише фаза Лавеса типу С15).

З порівняння водневої ємності досліджуваних сплавів (рис. 3.13) видно, що завдяки частковій заміні у сплаві $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ марганцю який не взаємодіє з воднем на ванадій та хром, які здатні утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, вдалося збільшити стабільну водневу ємність. Пояснити збільшення водневої ємності сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ у порівнянні з $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ можна наступними чинниками: зниження вмісту марганцю в

фазі Лавеса внаслідок його часткової заміни хромом та ванадієм (тобто, збільшенням частки гідридоутворюючих компонентів з 46,5 до 56 ат.%), перерозподілом активних по відношенню до водню металевих атомів у вузлах тетраедричних міжвузлів (утворення складного інтерметаліду складу $(\text{Ti,Zr})(\text{V,Mn,Ti,Cr})_2$), а також збільшенням об'єму елементарної комірки та радіусу тетраедричного міжвузля.

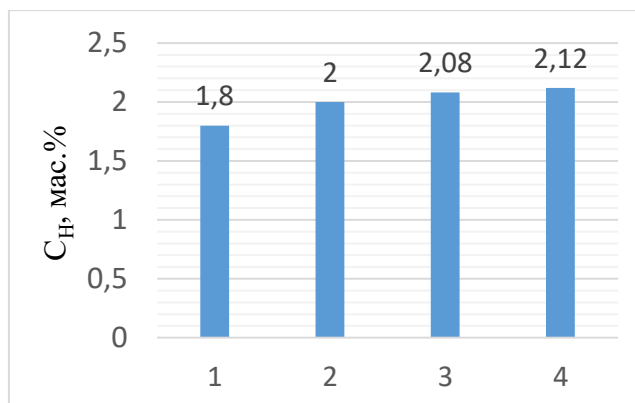


Рис. 3.13. Воднева ємність сплавів: 1 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ [66];

2 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$; 3 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ титан йодидний;

4 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ титанова губка

Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу при насиченні воднем сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, отриманого з використанням титану різних марок, утворюються лише гідриди на основі вихідних фаз (рис. 3.14). З отриманих даних можна стверджувати, що при насиченні досліджуваного сплаву воднем декомпозиціювання фаз (утворення нових фаз або об'єднання існуючих) не відбувається.

Отриманий продукт гідрування складається з гідриду на основі фази Лавеса типу C14 з параметрами елементарної комірки $a=0,5490 \pm 0,0009$ (нм) та $c=0,9018 \pm 0,0009$ (нм), незалежно від марки використаного титану, а для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ відповідні параметри елементарної комірки вказаної фази складають $a=0,5476 \pm 0,0009$ (нм) та $c=0,8996 \pm 0,0009$ (нм). Також методом Ритвельда (програма Maud) встановлено присутність ~ 15 об.% гідриду на основі

фази Лавеса типу C15 з параметрами елементарної комірки $a=0,7776\pm0,0009$ (нм) для сплаву, отриманому з титанової губки, та $a=0,7665\pm0,0009$ (нм) для титану йодидного, а також було виявлено сліди гідриду на основі ОЦК-твердого розчину.

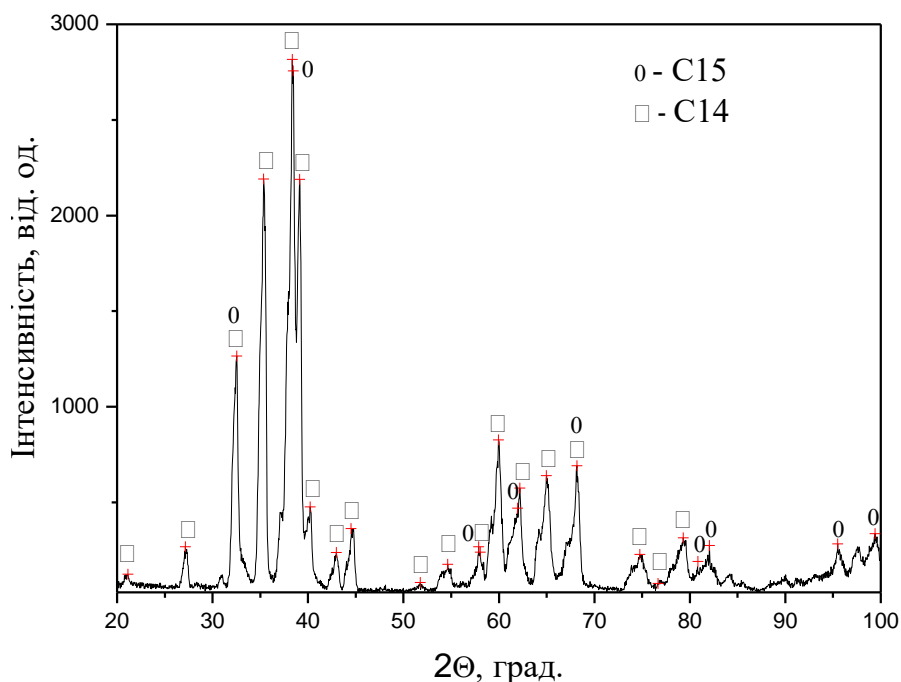


Рис. 3.14. Дифрактограма гідрованого сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$

З отриманих даних видно, що при насиченні сплаву воднем не відбувається змін у структурі металевої матриці фаз Лавеса, а лише відбувається ізотропне збільшення об'єму їх елементарних комірок на 20 %, отримані дані співпадають з даними [113]. Порівнюючи параметри кристалічних ґраток фаз сплавів після гідрування, видно, що для сплаву, отриманого з використанням титанової губки, параметр кристалічної ґратки для фази Лавеса типу C15 вище. Відповідно до даних представлених у роботі [185], у сплавах з хромом процес розкладання отриманих гідридів може проходити при кімнатній температурі без застосування нагріву. Можна припустити, що різниця між параметрами кристалічних ґраток фази Лавеса типу C15 після гідрування для сплавів, отриманих з використанням титану різних марок, пов'язана саме з різною кількістю десорбованого водню при кімнатній температурі та атмосферному тиску, що вочевидь, є наслідком різного вмісту домішок.

Процес виділення водню при початковому рівні вакууму $4 \cdot 10^{-3}$ Па з продуктів гідрування сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, незалежно від марки використаного титану, розпочинається при кімнатній температурі, але при цьому вдається видалити не більше 4 % від поглинутої кількості водню. Поновити процес виділення водню з суміші гідридів, отриманих на основі досліджуваного сплаву, вдається лише при його нагріванні (рис. 3.15).

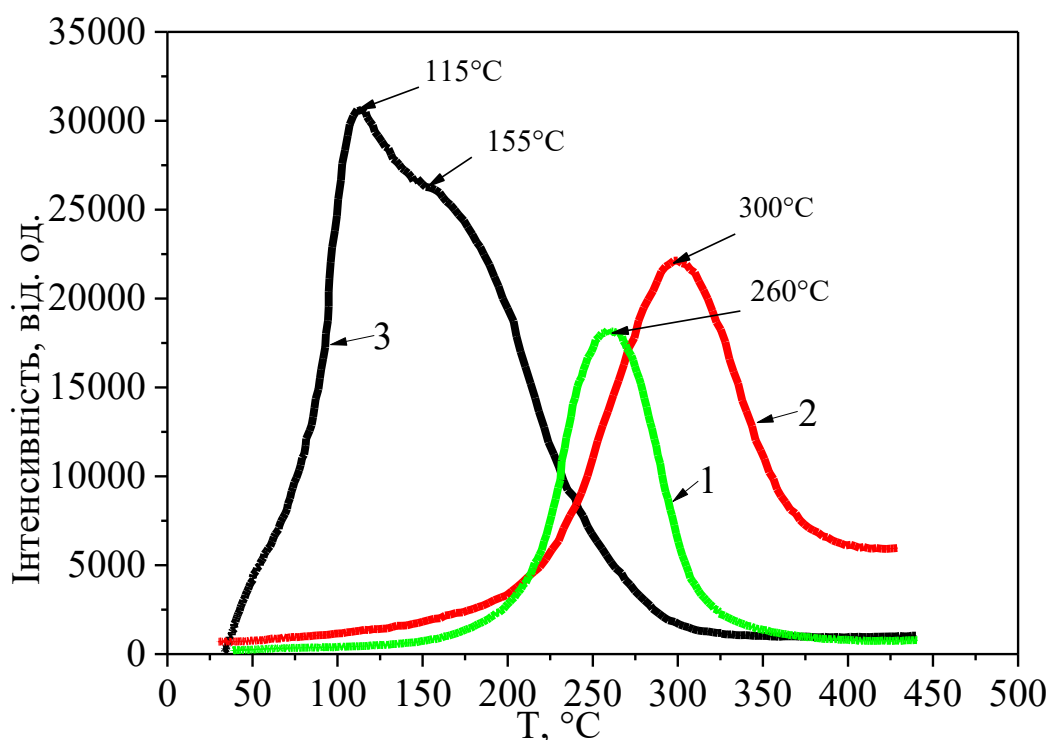


Рис. 3.15. Залежність інтенсивності виділення водню від температури:

1 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ [66]; 2 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$; 3 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$

З представлених даних мас-спектрометричних досліджень видно (рис. 3.15), що часткова заміна у сплаві $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ марганцю на хром призвела до суттєвого зниження термічної стабільності отриманого гідриду. Для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ незалежно від марки використаного титану процес виділення водню, розпочавшись ще при кімнатній температурі в умовах вакууму (тобто, при початковому тиску $4 \cdot 10^{-3}$ Па), більш активно проходить з початком нагріву, максимальна швидкість виділення фіксується при температурі 115 ± 5 °C (для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ ця температура 300 °C, відповідно), а

при 300 °C вдається виділити увесь водень. Як видно на представлених кривих (рис. 3.15.), для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ відсутній тривалий етап з низькою швидкістю виділення водню притаманний сплавам $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ [66]. Ще однією особливістю процесу виділення водню сплавом $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ є розщеплення піка на наведеній залежності (рис. 3.15), даний факт можна пояснити виходом водню з гідридів на основі двох фаз Лавеса типу C14 та C15, що характеризуються їх різною термічною стабільністю.

З аналізу літературних даних було встановлено, що понизити термічну стабільність (без істотної втрати у водневій ємності та кінетиці поглинання водню) отриманих гідридів на основі інтерметалідів типу AB_2 (фаза Лавеса) можна завдяки частковому заміщенні *A* або *B* атомів іншими елементами [186-187], при цьому зниження термічної стабільності може бути наслідком електронних або хімічних ефектів [188-189]. В роботі [2] було визначено, що в кристалографічній структурі фази Лавеса типу C14 наявні тільки тетраедричні міжвузля. Авторами показано, що в гексагональній структурі типу AB_2 , наявні три типи тетраедричних міжвузлів, які зменшуються за розмірами в наступній послідовності: $[\text{A}_2\text{B}_2] > [\text{AB}_3] > [\text{B}_4]$. Автори стверджують, що при розчиненні водень займає виключно $[\text{A}_2\text{B}_2]$ міжвузля, оскільки вони мають найбільшу кількість активних по відношенню до водню атомів (титан, цирконій). Фаза Лавеса типу C15 має гранецентровану кубічну ґратку, в якій присутні обидва типи міжвузлів: тетраедричні та октаедричні. Було зроблено припущення, що водень у фазі Лавеса типу C15 з ГЦК ґраткою розміщується в октаедричних міжвузлях, оскільки такі міжвузля по розміру майже у два рази більші, ніж тетраедричні, що і призводить до зниження термічної стабільності відповідного гідриду. Проте в роботах [172,173] було доведено, що незалежно від типу кристалічної ґратки фази Лавеса ГЦУ або ГЦК, водень розміщується виключно в тетраедричних міжвузлях (рис. 3.16). Так авторами [172,173] приводяться дані, що отриманий ними гідрид на основі фази Лавеса типу C15 має нижчу термічну стабільність ніж на основі C14. Автори пояснюють дану різницю зміною

геометричних факторів (зміна типу кристалічної ґратки з ГЦУ на ГЦК), що супроводжується зменшенням кількості атомів на елементарну комірку (з 12 атомів для ГЦУ на 6 ГЦК), а також зменшується і радіус тетраедричних міжвузлів де розміщуються атоми водню при розчиненні. Це якраз і пояснює суттєву відмінність у процесі десорбції водню сплавом $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ (який має у своєму фазовому складі фазу Лавеса різного структурного типу C14 та C15) у порівнянні зі сплавами $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$.

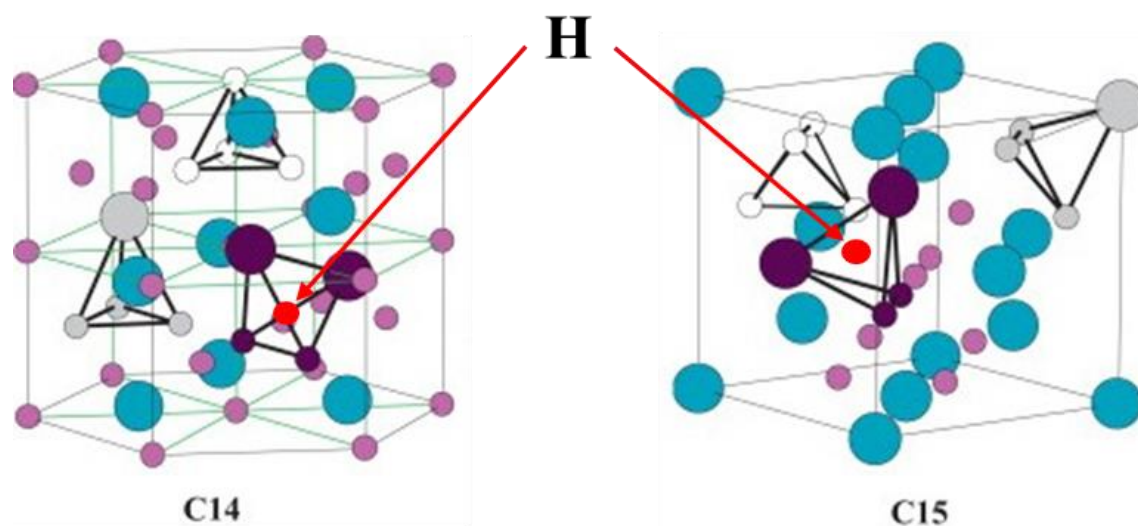


Рис. 3.16. Елементарна комірка інтерметаліду типу AB₂: (сфери більшого розміру це компонент *A*, меншого розміру компонент *B*) [172,173]

Також проведено порівняльне дослідження впливу циклу сорбції – десорбції водню на водневосорбційні властивості сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, отриманого з використанням титану різних марок, зі сплавами $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$. Для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, як і для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ другий цикл сорбції розпочався при кімнатній температурі й абсолютному тиску водню 0,21 МПа, вже з перших секунд контакту зразка з воденьмістким середовищем. Тобто, активована під час першого циклу поверхня внаслідок диспергування монолітного зразка до стану порошку та зниження рівноважного тиску дає змогу

поліпшити кінетичні параметри процесу гідрування (скорочення інкубаційного періоду з хвилин до секунд), теж саме стосується і процесу дегідрування, при цьому воднева ємність залишається на тому ж рівні.

Отримані дані свідчать про те, що незалежно від вихідного хімічного складу сплави на основі фази Лавеса (сплав раніше досліджений $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ [66], та досліджувані $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$) які пройшли активацію циклом сорбція-десорбція водню, при наступних циклах вже мають однакові параметри гідрування (температура, тиск водню та інкубаційний період).

Розрахувавши собівартість одного кілограма шихти для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, отриманого з використанням титану різних марок, було визначено, що при заміні титану йодидного на значно дешевшу титанову губку марки ТГ-110, вартість знижується на 180 грн. за кілограм, що важливо, без втрати у характеристиках водневої ємності та кінетиці процесів сорбції-десорбції водню.

3.3. Використання індукційної плавки для отримання масивних зливків сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ та його водневосорбційні властивості

3.3.1. Дослідження хімічного складу отриманого сплаву

Практичне застосування матеріалів-накопичувачів водню вимагає розробки відносно дешевих методів їх отримання в значній кількості при різній геометрії та розмірах зливків. Всі раніше описані результати було отримано лише для лабораторних зразків масою до 30 г, виплавлених виключно методом електродугової плавки. Для того, щоб оцінити можливість отримувати досліджувані сплави різними методами виплавлення, а також суттєво більшої маси, було виплавлено дослідний зливкок складу $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ вагою 200 грам (при отриманні використовувалась титанова губка марки ТГ-110) методом індукційної плавки в атмосфері очищеного аргону з використанням відкритих тиглів з Al_2O_3 . Для дослідження було обрано вказаний склад сплаву,

оскільки він показав найкращі водневосорбційні властивості у порівнянні з іншими дослідженими сплавами, а також має найбільшу кількість компонентів у своєму складі, що накладає певні труднощі із досягненням однорідності зливків, особливо, значного розміру.

На першому етапі підготовки до отримання сплаву була поставлена задача розробки технологічної схеми отримання зливка для досягнення його однорідності, зменшення втрат окремих елементів в процесі виплавки та мінімізації забруднення зливка сторонніми домішками. Для цього необхідно було правильно розмістити у тиглі елементи шихти, які характеризуються різними точками плавлення та активністю, щоб мінімізувати час, необхідний для отримання розплаву і його гомогенізації. Для досягнення вказаної мети було перевірено декілька схем розміщення елементів шихти у тиглі. Спочатку була запропонована схема розміщення компонентів сплаву, відповідно до їх температури плавлення. Так на дно тигля було запропоновано розмістити марганець, який має найнижчу температуру плавлення (1246 °C), а самим верхнім - ванадій з найвищою температурою (1910 °C) (рис. 3.17). Але пізніше було встановлено, що основним критерієм при визначенні послідовності розміщення компонентів, є не тільки їх температура плавлення, а в першу чергу їх взаємна розчинність (рис. 3.17).

ванадій 1910 °C	титан
хром 1907 °C	цирконій
цирконій 1855 °C	ванадій
титан 1668 °C	хром
марганець 1246 °C	марганець

Рис. 3.17. Схема розміщення компонентів в тиглі при індукційній плавці

Було розроблено наступні технологічні умови, що забезпечують повний переплав компонентів з суттєво різними точками плавлення та досягнення однорідної заданої концентрації компонентів у зливку (рис. 3.17 справа). Так на

дно тигля було розміщено марганець, який, маючи найнижчу температуру плавлення, розплавляючись першим створює рідку ванну для усіх інших компонентів шихти. Хоча хром і має значно вищу температуру плавлення у порівнянні з титаном та цирконієм, його було розміщено над марганцем, оскільки при розплавленні він, маючи меншу щільність у твердому стані, здатен спливати на верх розплаву. Для того, щоб уникнути цього, над хромом було розміщено ванадій, який має дещо вищу температуру плавлення і, знаходячись довший час у твердому стані, унеможливорює спливання хрому. Титан та цирконій розміщувались у верхньому шарі шихти у тиглі, оскільки вони у порівнянні з іншими елементами шихти є найбільш активними металами й тому повинні були знаходитись в рідкому стані мінімальний час, щоб максимально зменшити час контакту їх в рідкому стані з тиглем. Після розплавлення шихти та наступної витримки розплаву впродовж 10 секунд з постійним перемішуванням за допомогою струмів Фуко, що забезпечує отримання гомогенної структури, кристалізація сплаву відбувалася в тому ж тиглі. Враховуючи високу активність компонентів розплаву (титан, цирконій, хром, які можуть вступати в реакцію з матеріалом тигля), необхідно було встановити, чи відбувається взаємодія між розплавом та матеріалом тигля (відновлення алюмінію з оксиду, проникнення його у розплав та утворення нових фаз).

Слід зазначити, що при підготовці шихти було додатково додано 4 мас. % марганцю (у порівнянні з номінальним складом), оскільки в роботі [112] при дослідженні водневосорбційних властивостей сплаву $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.2}\text{V}_{0.1}$, авторами встановлено, що саме така кількість марганцю може втрачатися через випаровування при отриманні сплаву. Хімічний склад виплавленого сплаву було визначено за допомогою енерго-дисперсійного аналізу EDAX (табл. 3.3). Як видно з наведеної таблиці 3.3, алюмінію в зливку було виявлено в незначній кількості, з чого можна зробити висновок, що суттєвої взаємодії (завдяки витримці лише 10 секунд) між матеріалом тигля та розплавом не відбувалося (активна взаємодія розплаву з тиглем розпочинається лише після витримки впродовж 35 секунд).

Таблиця 3.3. Склад виплавленого сплаву

Склад	Елементи, ат. %					
	Ti	Zr	Mn	V	Cr	Al
шихти	15,4	30,2	44	5,4	5	-
сплаву	14,9	29,8	44,9	5,1	4,8	0,54

Як видно з представленої таблиці, у виплавленому сплаві виявився дещо підвищений вміст марганцю, а всі інші елементи в межах похибки вимірювання $\pm 0,3$ ат.% співпадають з номінальним складом. Підвищений кінцевий вміст марганцю пов'язаний з тим, що: по-перше, у задіяному технологічному процесі переплаву, витримка розплаву при високих температурах складала лише 10 секунд, а по-друге, завдяки тому що загальна кількість марганцю у шихті (часткова заміна на хром) була меншою у порівнянні зі сплавом для якого було зроблено розрахунки (розрахунок було взято з літературних даних [112] для сплаву $Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{1,2}V_{0,1}$) тому і вигорання марганцю виявилось меншим за прогнозоване. Отримані дані відносно вигорання марганцю підтверджують ідею стосовно того, що часткова заміна марганцю (температура плавлення $1246\text{ }^{\circ}\text{C}$) на елементи зі значно вищою температурою, у даному випадку на ванадій ($1910\text{ }^{\circ}\text{C}$) та хром ($1907\text{ }^{\circ}\text{C}$), але при умові збереження структури фази Лавеса, дозволить знизити собівартість сплаву та покращить умови отримання внаслідок зменшення кількості марганцю яка додатково додається на вигорання.

3.3.2. Мікроструктура та фазовий склад сплаву

Методом скануючої електронної мікроскопії було досліджено мікроструктуру отриманого сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{0,96}V_{0,12}Cr_{0,11}$. Як і очікувалось, структура виплавленого зливка, як і сплаву отриманого методом електродугової плавки незалежно від типу вихідного титану, складається з великих кристалів фази Лавеса по межах зерен якої були присутні вкраплення ОЦК-твердого розчину (рис. 3.18). Отримані дані свідчать про те, що зміна технології

отримання сплаву, а також збільшення ваги зливка критично не впливають на структуру досліджуваного матеріалу.

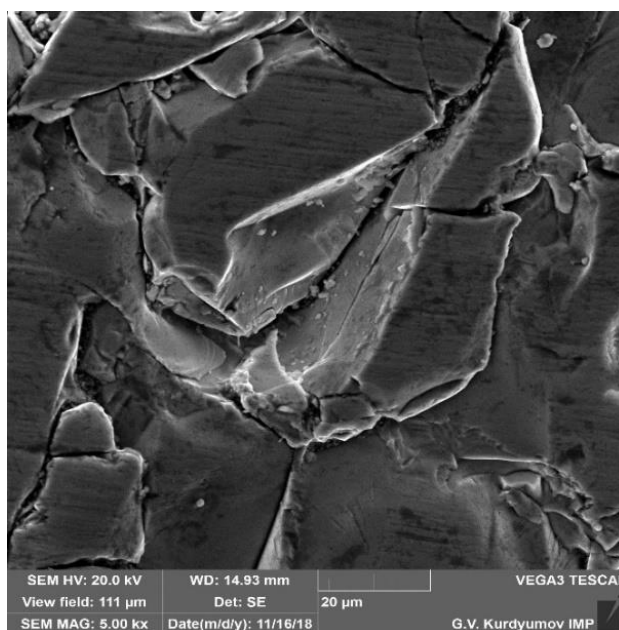


Рис. 3.18. Мікроструктура сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, отриманого методом індукційної плавки

Методом рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що зміна способу виготовлення, а також збільшення ваги зливка не вплинули на фазовий склад досліджуваного сплаву. Так в структурі досліджуваного сплаву присутні фаза Лавеса типу C14 з параметрами елементарної комірки $a=0,5070 \pm 0,0009$ (нм) $c=0,8360 \pm 0,0009$ (нм), фаза Лавеса типу C15 з параметрами елементарної комірки $a=0,7191 \pm 0,0009$ (нм) (для сплаву отриманому методом електродугової плавки параметрами елементарної комірки для фази Лавеса C14 $a=0,5073 \pm 0,0009$ (нм) $c=0,8334 \pm 0,0009$ (нм), а для C15 $a=0,7188 \pm 0,0009$ (нм) відповідно), а також було підтверджено присутність слідів ОЦК-твердого розчину. Порівнюючи параметри кристалічних ґраток фаз Лавеса для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ отриманому різними методами та різною вагою чітко видно, що в межах похибки вимірювання вони співпадають. Через те, що алюміній має значно більший атомний радіус (0,143 нм) у порівнянні з ванадієм (0,134 нм), хромом (0,130 нм) та марганцем (0,127 нм), його присутність у сплаві

призвела б до збільшення параметрів кристалічної ґратки. Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу не було виявлено нових фаз і параметри кристалічних ґраток фаз Лавеса в межах похибки вимірювання співпали з параметрами для сплаву, отриманому електродуговим методом. Отриманий результат підтверджує дані енерго-дисперсійного аналізу EDAX про те, що при отриманні сплаву за вказаною технологічною схемою не відбувається суттєвої взаємодії між розплавом та тиглем, а відповідно цьому, і проникнення домішок алюмінію в зливки.

3.3.3. Визначення характеристик сорбції-десорбції водню

Оскільки зміна методу отримання сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, згідно з даними скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського фазового аналізу не вплинула на структуру та фазовий склад, тому його водневосорбційні властивості, як і в попередніх експериментах, досліджували при тих же термобаричних параметрах: кімнатній температурі та тиску водню $\sim 0,21$ МПа. Відмінність експериментів по дослідженню водневосорбційних властивостей у даному випадку полягає лише у збільшеній масі зразка (50 грам), тоді як раніше було використано проби масою 1-3 грам. Процес активного поглинання водню досліджуваним сплавом розпочався через декілька хвилин контакту з воденьмістким середовищем (тобто інкубаційний період залишився практично незмінним) і продовжувався лише п'ять хвилин, при цьому воднева ємність склала 2,10 мас.% ($\text{H/Me} \sim 1,37$). Максимальна швидкість поглинання водню досягалася через одну хвилину після початку процесу, при цьому фіксується суттєве (на 200°C) підвищення температури реактора (маса реактора 10 кг), що свідчить про інтенсивний характер екзотермічної реакції утворення гідриду. Подальша витримка сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ при тих же параметрах гідрування впродовж 24 годин не призвела до поновлення процесу поглинання водню. Так як впродовж вказаної витримки процес поглинання водню досліджуваним сплавом не відновився, з цього можна зробити наступний висновок, що за вказаний час (5 хв.) зразок масою 50 грам досягає стану гідриду

з максимально можливою водневою ємністю. Витримка отриманого продукту гідрування при кімнатній температурі та атмосферному тиску не призвела до початку активного процесу десорбції водню, отже можна стверджувати про достатню стабільність при даних умовах отриманих продуктів гідрування.

Як і для всіх раніше досліджених сплавів, при насиченні воднем досліджуваного сплаву відбулася його повна руйнація до стану порошку (рис. 3.4) через високу швидкість протікання процесу поглинання, а також низьку температуру гідрування, а отже, недостатність часу для релаксації напружень, що виникають при розчиненні водню. Аналіз отриманого продукту гідрування досліджуваного сплаву показав, що розмір отриманого порошку співпадає з розміром порошків, отриманих при насиченні воднем раніше досліджених сплавів зі структурою фази Лавеса.

Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу при насиченні воднем сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, отриманого методом індукційної плавки, утворюються лише гідриди на основі вихідних фаз (рис. 3.19). З отриманих даних рентгенівського фазового аналізу можна стверджувати, що при насиченні воднем сплав, отриманий методом індукційної плавки, декомпозиціювання фаз не відбувається.

Як і очікувалось, отриманий продукт гідрування складається з гідриду на основі фази Лавеса типу C14 з параметрами елементарної комірки $a=0,5458 \pm 0,0009$ (нм) $c=0,8966 \pm 0,0009$ (нм), гідриду на основі фази Лавеса типу C15 з параметрами елементарної комірки $a=0,7724 \pm 0,0009$ (нм), а також було виявлено сліди гідриду на основі ОЦК-твердого розчину. При насиченні досліджуваного сплаву воднем не відбувається змін у структурі металевої матриці фаз Лавеса, а лише відбувається ізотропне збільшення об'єму їх елементарних комірок на 20 %, отримані дані співпадають з даними [113].

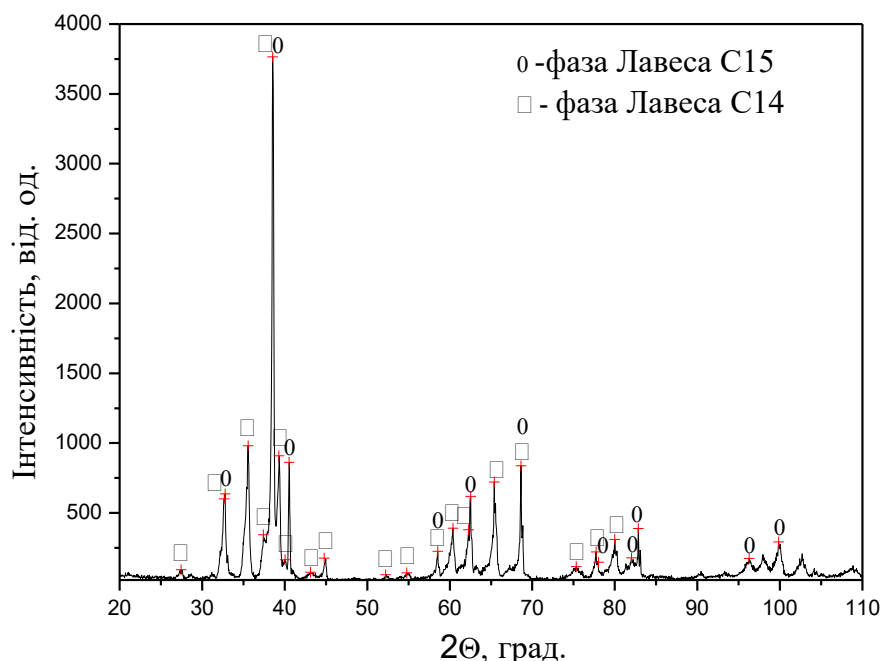


Рис. 3.19. Дифрактограма гідрованого сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$

При поміщенні у вакуум (початковий тиск $4 \cdot 10^{-3}$ Па) при кімнатній температурі продуктів гідрування сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, отриманого за допомогою метода індукційної плавки, зворотний процес виділення з них водню, хоча і розпочинається, але малоінтенсивно. В цих умовах вдається видалити не більше 3 % від поглинутої кількості водню. Продовження процесу виділення водню спостерігається лише при нагріванні продуктів гідрування сплаву (рис. 3.20), так само як і в попередніх експериментах для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, отриманого методом електродугової плавки. Так при температурі 120 °С досягається максимальна інтенсивність виділення водню, а при досягненні температури 320 °С десорбція повністю завершується. Виходячи з отриманих даних мас-спектроскопії, можна зробити висновок, що зміна способу отримання сплаву критично не вплинула на термодинамічні параметри процесу виділення водню.

Для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, як і для інших досліджених сплавів було проведено дослідження впливу двократного насичення воднем на кінетику сорбції – десорбції водню, а також на водневу ємність. Другий цикл сорбції водню при тиску 0,21 МПа як і для сплаву отриманому за допомогою методу

електродугового переплаву, розпочався з перших секунд контакту зразка з воденьмістким середовищем.

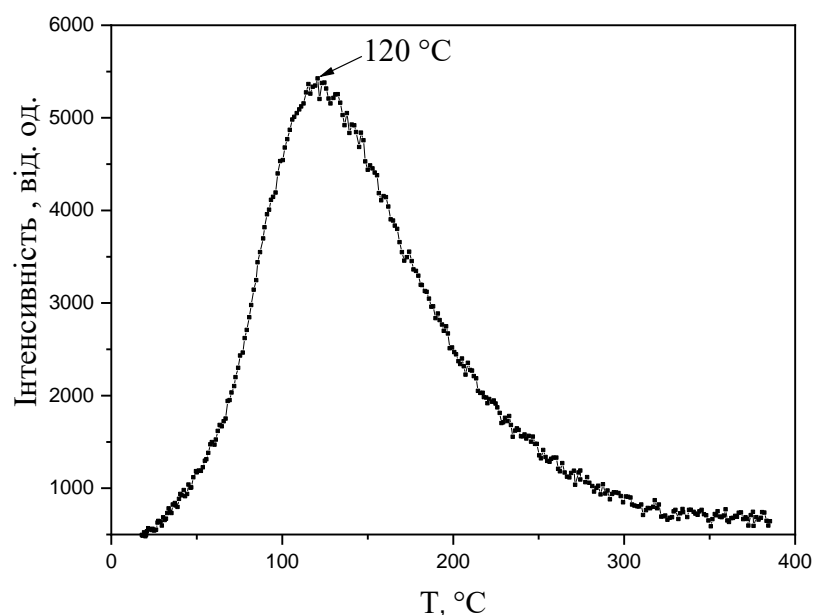


Рис. 3.20. Залежність інтенсивності виділення водню від температури

Виходячи з усього вище викладеного можна констатувати, що внаслідок часткової заміни негідридоутворюючого марганцю на ванадій та хром, які здатні взаємодіяти з воднем, у сплаві системи Ti-Zr-Mn зі структурою фази Лавеса вдалося збільшити водневу ємність на 15 %, при цьому також покращити кінетику процесу десорбції водню (суттєво знизити термічну стабільність отриманого гідриду) та понизити тиск, при якому протікає процес гідрування, до 0,23 МПа (що дозволяє зробити процес насичення воднем більш безпечним). На прикладі сплавів $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ було показано, що легування сплаву елементом з більшим атомним радіусом та здатним утворювати стійку хімічну сполуку з воднем очікувано призводить до збільшення об'єму елементарної комірки, а відповідно і до збільшення радіусу тетраедричних міжвузлів, де локалізуються атоми водню при розчиненні, що позитивно впливає на водневу ємність. Активовані першим циклом сорбція-десорбція водню сплави на основі фази Лавеса, незалежно від їх вихідного хімічного складу, при наступних циклах здатні поглинати водень вже при

кімнатній температурі та відносно невисокому тиску 0,21 МПа із перших секунд контакту з воденьмістким середовищем. На прикладі сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ було показано, що часткова заміна марганцю температура плавлення 1246 °С на ванадій та хром 1910 та 1907 °С, призводить до зниження втрат марганцю на вигорання, а відповідно цьому і собівартість кінцевого продукту, а також покращує сам процес отримання сплаву. Завдяки повній заміні високо вартісного компонента сплаву (титана йодидного) на більш дешевий (титанову губу марки ТГ-110) вдалося понизити собівартість отриманого гідриду без втрати у водневосорбційних властивостях, тим самим підвищивши конкурентоздатність матеріалів даного класу. Розроблена технологічна схема отримання масивного злитка сплаву у поєднанні з високою водневою ємністю, для даного класу матеріалів сорбентів-водню, та м'якими термо-баричними умовами гідрування-дегідрування, а також зниженою собівартістю дозволяє рекомендувати його у якості матеріалу сорбенту водню для стаціонарних та мобільних джерел водневого палива.

3.4. Висновки до розділу

1. Часткова заміна марганцю на ванадій у сплаві системи Ti-Zr-Mn не впливає на структуру, фазовий склад, а також кінетику поглинання водню, але призводить до збільшення загальної кількості гідридоутворюючого компонента у сплаві, що дозволяє підвищити стабільну водневу ємність сплаву на 10 %, при цьому також підвищується і термічна стабільність отриманого гідриду.

2. Часткова заміна марганцю на хром, внаслідок збільшення загальної кількості гідридоутворюючого компоненту, у сплаві системи Ti-Zr-Mn-V призводить до підвищення стабільної водневої ємності, а також до зниження термічної стабільності отриманого гідриду.

3. Повна заміна високочистого титану йодидного на титанову губку зі збільшеним вмістом домішок не впливає на структуру, фазовий склад та кінетику процесів сорбції-десорбції водню сплаву системи Ti-Zr-Mn-V-Cr, але призводить

до зниження собівартості отриманого гідриду завдяки різній вартості вихідних матеріалів.

4. Розроблено технологічну схему отримання сплаву системи Ti-Zr-Mn-V-Cr методом індукційної плавки, при якій не відбувається суттєвої взаємодії між матеріалом тигля та розплавом і забруднення отриманого сплаву домішками алюмінію. Зміна способу отримання сплаву не впливає на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$.

5. При насиченні сплавів зі структурою фази Лавеса воднем незалежно від вихідного фазового складу та способу їх отримання не відбувається декомпозиціювання фаз, а утворюються лише гідриди на основі вихідних фаз.

6. Незалежно від вихідного фазового та хімічного складу сплавів досліджуваних систем, корисною є попередня їх активація циклом сорбція-десорбція водню. Така активація, не зменшуючи водневу ємність при наступних циклах сорбція-десорбція, суттєво прискорює кінетику гідрування, скорочуючи час, необхідний для досягнення максимально можливої концентрації водню в сплаві.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОФАЗНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДУ

У даному розділі розглянуто новий клас перспективних матеріалів сорбентів водню, структура яких поєднує дві фази з привабливими характеристиками: інтерметалідну фазу яка здатна взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі та з високою швидкістю та ОЦК-твердий розчин, що характеризується високою водневою ємністю ($H/Me \sim 2$). Досліджено як присутність певної кількості (об'ємна доля фази не більше 35 %) ОЦК-твердого розчину впливає на загальну водневу ємність сплаву, а також кінетику процесів поглинання та виділення водню. У даному розділі, на прикладі досліджуваних гетерофазних сплавів, перевірено визначені критерії відносно вибору легувального елементу, що часткова заміна компоненту сплаву, який не взаємодіє з воднем, на елемент із більшим атомним радіусом та здатним утворювати стійку хімічну сполуку з воднем призведе до збільшення об'єму кристалічної ґратки інтерметаліду, і, відповідно, до збільшення радіусу тетраедричного міжвузля, де локалізуються атоми водню при розчиненні, що позитивно впливає на водневу ємність сплаву. Показано, що на здатність гетерофазного сплаву взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі критично впливає об'єм елементарної комірки, і відповідно цьому, радіус тетраедричного міжвузля.

4.1. Водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn

В розділі 3 було встановлено, що завдяки частковій заміні марганцю на ванадій та хром вдається покращити водневосорбційні властивості сплавів на основі фази Лавеса типу C14. Показано, що при сумарній заміні 10 ат. % марганцю на ванадій та хром вдалося підвищити водневу ємність сплаву тільки на 15 %, але при цьому кількість компонентів сплаву зросла до п'яти. Збільшення

кількості компонентів шихти, температура плавлення яких суттєво різняться, призводить до ускладнення процесу отримання однорідного за хімічним складом сплаву, що може негативно впливати як на водневу ємність, так і кінетику процесів сорбції-десорбції водню. Враховуючи усе вище викладене, постала задача пошуку іншого підходу для збільшення водневої ємності сплавів на основі фази Лавеса типу C14 без суттєвого погіршення параметрів сорбції-десорбції водню.

Так в ряді робіт було апробовано ідею стосовно того, як зміна способу отримання сплаву та використання додаткової обробки може вплинути на його водневосорбційні властивості з метою їх покращення. Авторами [153,190] було показано, що заміна методу отримання сплаву з використанням замість традиційних литих технологій (дугова плавка або індукційна) механічного легування або технології надшвидкої кристалізації з формуванням тонких стрічок з розплаву призводить до погіршення водневосорбційних властивостей та зниження водневої ємності. Проте було показано, що попередня термічна обробка [143,191], а також проведення декількох циклів сорбція-десорбція водню [93] є ефективними способами покращення кінетичних параметрів процесів взаємодії матеріалів з воднем, без втрати показників водневої ємності. Водночас, в роботах [83,192,193] прийшли до висновку, що вплинути на кінетику процесів сорбції-десорбції водню та одночасно підвищити водневу ємність, вдасться шляхом зміни фазового та структурного станів.

В роботах [27,28] при дослідженні водневосорбційних властивостей сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса типу C14) авторами встановлено, що кращі кінетичні та сорбційні параметри мають не однофазні, а гетерофазні сплави, в яких з фазою Лавеса співіснує ОЦК-твердий розчин (який займає не більше 35 % об'єму сплаву) з високою водневою ємністю $H/Me \sim 2$. Авторами показано, що присутній у сплаві ОЦК-твердий розчин показує параметри утворення гідридів і кінетику реакції взаємодії з воднем практично ідентичні відповідним характеристикам фази Лавеса типу C14. У даних роботах

було запропоновано нову концепцію створення сплавів з високою водневою ємністю - «Laves phase-related BCC solid solution».

Виходячи з усього вище викладеного є доцільним встановити загальні закономірності впливу присутності ОЦК твердого розчину у двофазній структурі на водневосорбційні властивості сплавів, використовуючи як характерний приклад таких матеріалів сплави системи Ti-Zr-Mn.

4.1.1. Визначення мікроструктури та фазового складу досліджуваних сплавів

Виходячи з діаграми стану системи Ti-Zr-Mn [194] (рис. 4.1), для дослідження було обрано два склади сплавів з різною об'ємною долею співіснуючих фаз (зображено червоним кольором), таким чином, щоб їхня структура була двофазною, складаючись з інтерметаліду (фаза Лавеса типу C14) та співіснуючого з ним ОЦК- твердого розчину (табл. 4.1). При цьому, вміст марганцю обирався таким чином, щоб гарантувати кількість ОЦК-твердого розчину не більше ніж 35 %, як рекомендують літературні дані [27,28].

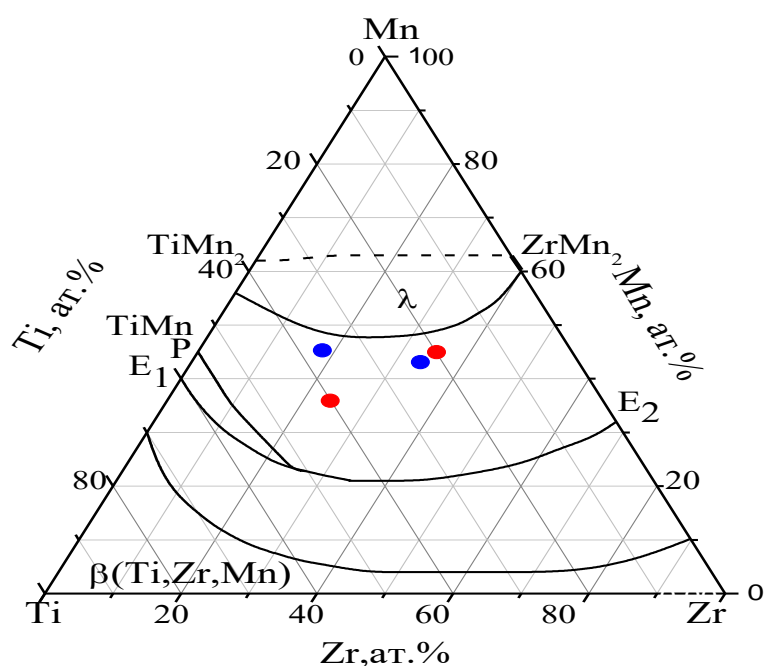


Рис. 4.1. Проекція поверхні ліквідусу і солідусу часткової системи Ti-TiMn₂-ZrMn₂-Zr [194]

Таблиця 4.1. Номінальний склад досліджуваних сплавів

Сплав	Склад сплавів					
	ат. %			мас. %		
	Ti	Zr	Mn	Ti	Zr	Mn
1	42	24,3	33,7	33,08	36,52	30,40
2	16,3	36,4	47,3	11,64	49,56	38,80

Як і очікувалось, відповідно до даних оптичної мікроскопії, структура досліджуваних сплавів є двофазною, і складається зі світлих кристалів ограненої форми, така морфологія притаманна інтерметаліду $(\text{Ti,Zr})\text{Mn}_{2-x}$ (фаза Лавеса), а також темних кристалів ОЦК-твердого розчину (Ti,Zr,Mn) (рис. 4.2). З порівняння представлених мікроструктур видно, що у досліджуваних сплавах за рахунок різного вмісту марганцю співвідношення між фазою Лавеса та ОЦК-твердим розчином суттєво різняться.

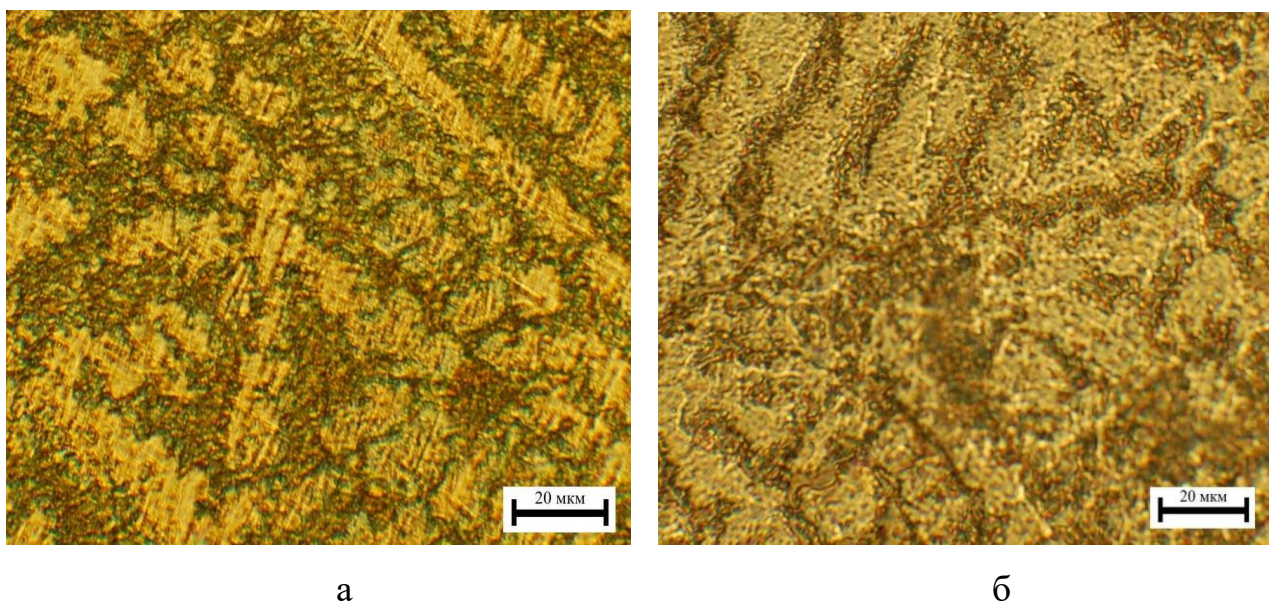


Рис. 4.2. Мікроструктура литих сплавів: а - $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$, б - $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$

За допомогою програми ImageJ (поширюється без ліцензійних обмежень як суспільне надбання) було визначено співвідношення кількості співіснуючих фаз. Визначення об'ємних долей співіснуючих фаз, які відрізняються умовами гідрування та водневою ємністю, дасть можливість встановити вплив

присутності ОЦК-твердого розчину на основні характеристики. Встановлено, що у сплаві $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ кількість фази Лавеса на рівні 65,9 %, а у сплаві $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$ на рівні 73,8 %, а ОЦК-твердого розчину на рівні 34,1 % та 26,2 %, відповідно.

Методом рентгенівського фазового аналізу отримано детальні дані щодо фазового складу досліджуваних сплавів (рис. 4.3). Так в структурі досліджуваних сплавів присутні гексагональна фаза Лавеса типу C14 просторової групи $P6_3/mmc$ (структурний тип MgZn_2) з параметрами елементарної комірки $a=0,5165\pm0,0009$ (нм) $c=0,8485\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ та $a=0,5153\pm0,0009$ (нм) $c=0,8454\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$. Також підтверджено присутність ОЦК-твердого розчину просторової групи $Im-3m$ (структурний тип W) з параметрами елементарної комірки $a=0,3344\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ та $a=0,3366\pm0,0009$ (нм) для $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$, а також було виявлено сліди α - твердого розчину.

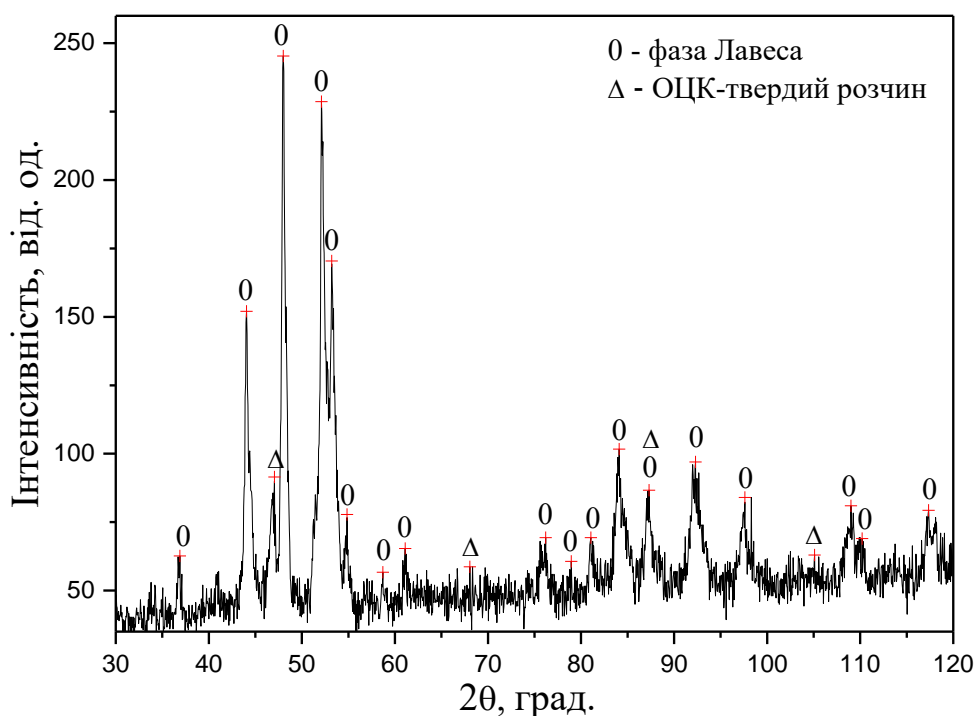


Рис. 4.3. Дифрактограма литого сплаву $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$

Можна припустити, що присутність α -твердого розчину в досліджуваних сплавах пов'язана з відносно малою швидкістю охолодження при кристалізації

та у зв'язку з цим, частково встигає пройти процес перетворення ОЦК-твердого розчину. Оскільки відповідно до літературних даних [195] навіть при швидкості охолодження $\sim 1,5 \cdot 10^4$ К/с в сплавах даної системи можуть бути присутні сліди α -твердого розчину.

Базуючись на даних рентгенівського фазового аналізу та даних приведених в роботах [171-173], для даних досліджуваних сплавів, було розраховано об'єм елементарної комірки фази Лавеса та радіус тетраедричного міжвузля (рис. 4.4).

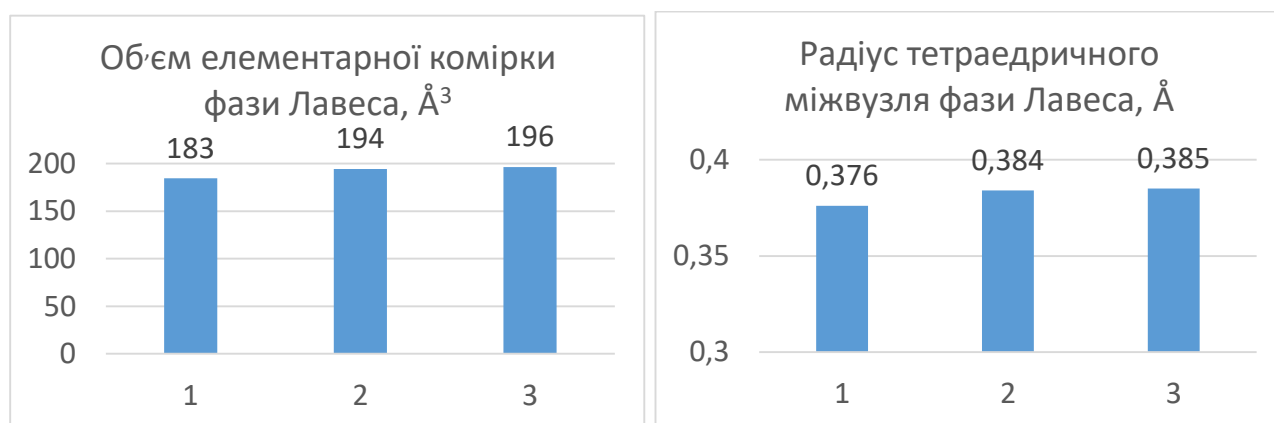


Рис. 4.4. Об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса типу C14 для сплаву: 1 - $\text{Ti}_{15,4}\text{Zr}_{30,2}\text{Mn}_{54,4}$ [66]; 2 - $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$; 3 - $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$

Порівнюючи отримані для досліджуваних сплавів (рис. 4.4) з відповідними для сплаву $\text{Ti}_{15,4}\text{Zr}_{30,2}\text{Mn}_{54,4}$ [66] (який було взято за основу для досліджень в розділі 3) встановлено, що зниження кількості марганцю у сплаві, і відповідно у фазі Лавеса, який має менший атомний радіус ніж титан та цирконій, призводить до збільшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса на 5 – 6 %, при цьому радіус тетраедричного міжвузля збільшується на 2 %, а це в свою чергу повинно позитивно вплинути на водневу ємність сплаву в цілому, як було показано у розділі 3 на однофазних сплавах.

4.1.2. Взаємодія з воднем гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn

Для можливості порівняння водневосорбційних властивостей двофазних сплавів із раніше дослідженими сплавами на основі фаз Лавеса (водневосорбційні властивості яких описані в розділі 3), процес взаємодії з воднем проводився при таких же параметрах гідрування, а саме, кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа, використовуючи монолітні зразки у литому стані. Встановлено, що процес активного поглинання водню при першому гідруванні сплавом $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ розпочався через 15 хвилин (інкубаційний період) після контакту з воденьмістким середовищем, а для сплаву $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$ через 2 хвилини (рис. 4.5). За перші 7 хвилин після початку активного поглинання концентрація водню в сплавах $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ і $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$ становить 2,14 (H/Me \sim 1,32) та 1,95 мас.% (H/Me \sim 1,25) відповідно. Подальша витримка при тих же параметрах гідрування впродовж 15 хвилин призвела до незначного збільшення водневої ємності до 2,18 мас. % (H/Me \sim 1,35) та 1,96 мас.% (H/Me \sim 1,26) відповідно.

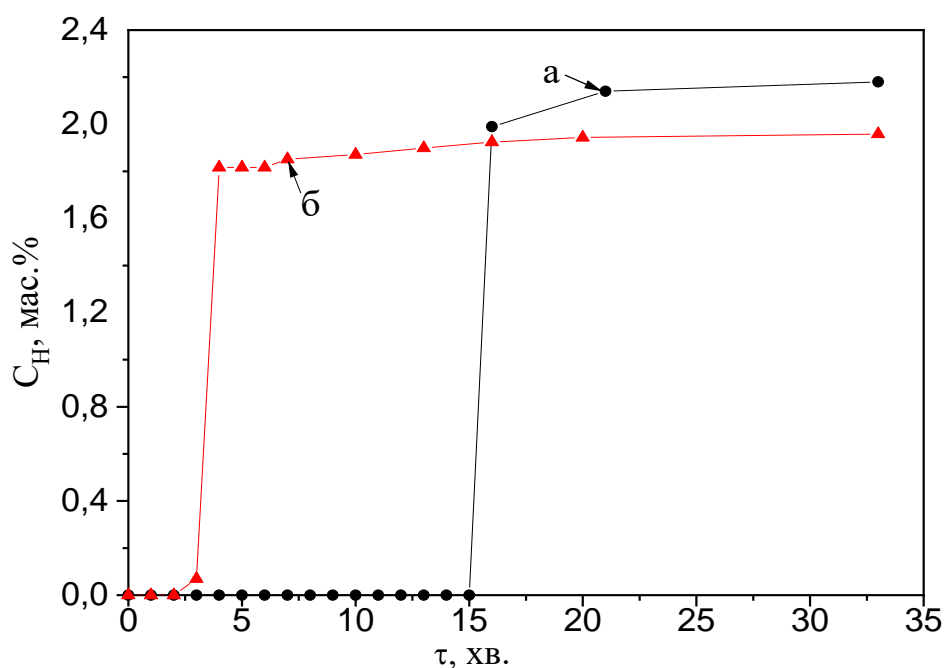


Рис. 4.5. Зміна концентрації водню з часом при першому гідруванні сплаву:

а – $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$; б – $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$

Як видно з наведених кривих росту концентрації поглинутого водню з часом (рис. 4.5), у досліджуваних сплавах незалежно від співвідношення об'ємної долі співіснуючих фаз основна частина водню (90 % від загальної кількості) поглинається в один етап за першу хвилину поглинання. Тому можна припустити, що в процесі поглинання беруть участь одразу обидві фази. Одним з доказів того, що обидві фази одночасно беруть участь у процесі поглинання, може бути загальна воднева ємність сплаву. Іншим доказом є дані рентгенівського фазового аналізу (рис. 4.6), відповідно до яких при насиченні досліджуваних сплавів воднем декомпозиціювання фаз не відбувається, а утворюються гідриди на основі обох співіснуючих фаз.

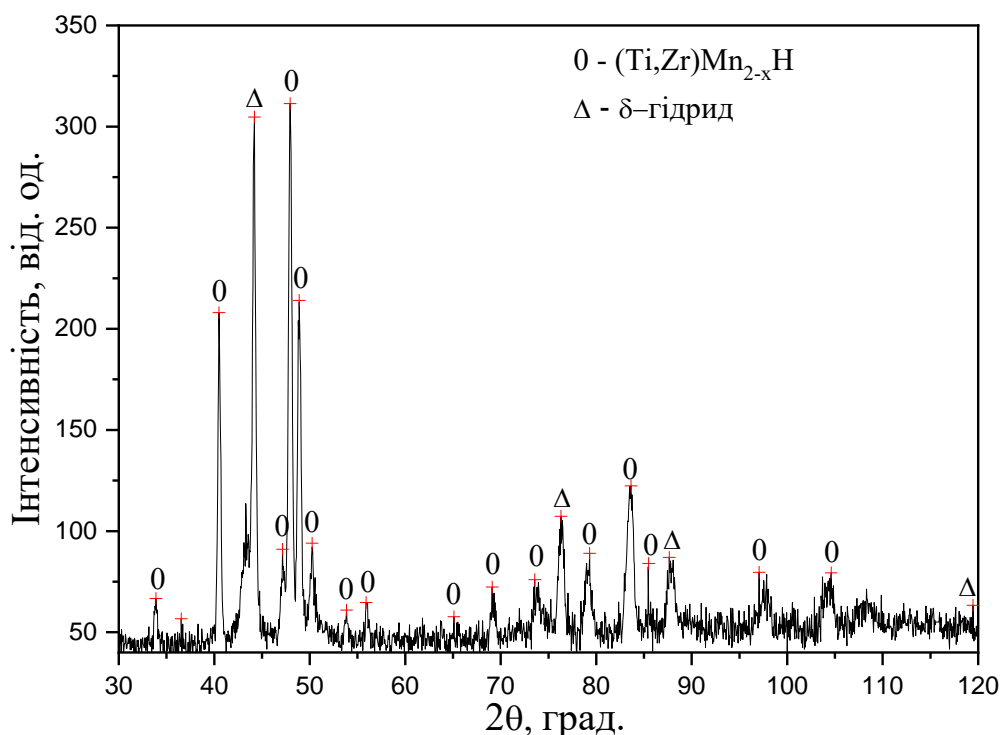


Рис. 4.6. Дифрактограма гідрованого сплаву $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$

Отриманий продукт гідрування складається з двох гідридних фаз: гідриду на основі фази Лавеса типу C14 з параметрами елементарної комірки $a=0,5581\pm0,0009$ (нм) $c=0,9167\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$, та $a=0,5554\pm0,0009$ (нм) $c=0,9122\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$. Також встановлено присутність δ -гідриду з параметрами елементарної комірки

$a=0,4444\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ та $a=0,4433\pm0,0009$ (нм) для $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$ відповідно, а також було виявлено сліди ϵ -гідриду та α - твердого розчину.

Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу при вказаних умовах гідрування (кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа) вдається за короткий час отримати гідрид не тільки на основі фази Лавеса, а і на основі ОЦК-твердого розчину. Отримані дані відносно фазового складу продуктів гідрування співпадають з даними, представленими в роботах [27,28], які свідчать, що при спільному гідруванні ОЦК-твердий розчин має кінетику гідрування, подібну до кінетики інтерметаліду, і за досить короткий час (декілька хвилин) при кімнатній температурі вдається наситити його воднем до концентрації, що відповідає δ -гідриду. Для порівняння, відповідно до літературних даних [60] при індивідуальному гідруванні титану або ОЦК-твердих розчинів на його основі, для досягнення складу δ -гідриду, процес взаємодії з воднем проводиться при значно вищих температурах 400-600 °С та впродовж декількох годин. Даний факт насичення воднем ОЦК-твердого розчину при м'яких умовах в наших експериментах, виходячи з аналізу літературних даних [2], пояснювався наступним чином: оскільки активне поглинання водню розпочинається при кімнатній температурі (як і у сплавах зі структурою фази Лавеса розділ 3), то активація поверхні зразка так само відбувалась завдяки некомпенсованості міжатомних зв'язків фази Лавеса [66]. У результаті цього відбувається полегшена дисоціація молекул водню, що викликає його швидке проникнення в атомарному стані в інтерметалідну матрицю. Як було зазначено в літературі [2], збільшення об'єму елементарної комірки інтерметаліду призводить до його руйнування по причині твердості та крихкості цієї фази, і відповідно, до утворення чистої від оксидної плівки поверхні не тільки для себе, але й для співіснуючого ОЦК – твердого розчину, залучаючи тим самим його в процес гідрування при кімнатній температурі. Проте нами було пізніше встановлено, що механізм гідрування гетерофазних сплавів дещо інакший, він буде описаний нижче.

Подальша витримка досліджуваних сплавів при тих же параметрах гідрування впродовж 24 годин до поновлення процесу поглинання водню не призвела. Оскільки впродовж вказаної витримки процес поглинання водню не відновився, з цього можна зробити висновок, що за тридцять хвилин вдається отримати гідрид з максимально можливою водневою ємністю. При насиченні воднем досліджуваних двофазних сплавів, як і раніше досліджених однофазних (розділ 3), незалежно від співвідношення об'ємної долі співіснуючих фаз, відбувається повне руйнування монолітного зразка до стану порошку, через високу швидкість протікання процесу взаємодії та низьку температуру гідрування (рис. 4.7).

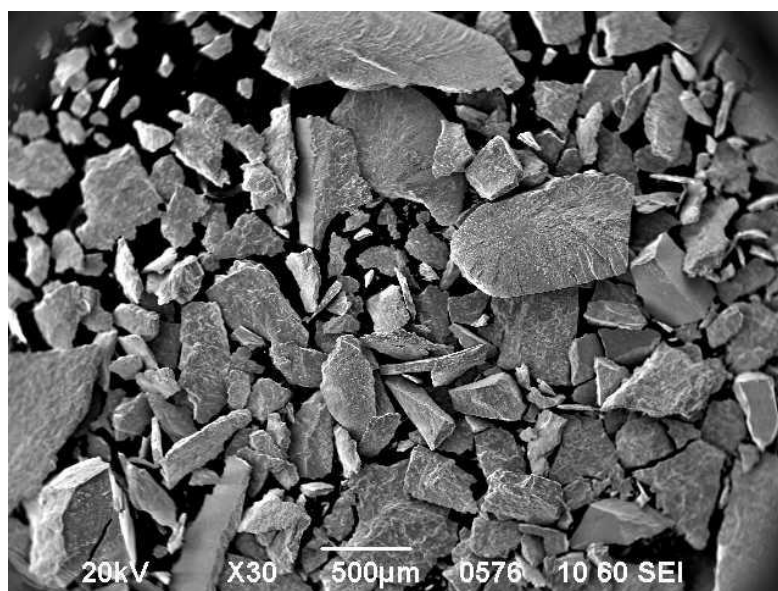


Рис. 4.7. Зовнішній вигляд продукту гідрування

Порівнюючи зовнішній вигляд продуктів гідрування, отриманих на сплавах зі структурою фази Лавеса (рис. 3.4) та гетерофазних сплавах (рис. 4.7) видно, що присутність ОЦК-твердого розчину практично не вплинула на розмір отриманого порошку, тому, що відповідно до літературних даних [184] основним фактором, що впливає на розмір отриманого порошку, є кількість циклів сорбція-десорбція та температура гідрування.

Порівнюючи кількість поглинутого водню (рис. 4.8) для досліджуваних сплавів та однофазного сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ [66] видно, що вона була

отримана вищою. Це пов'язано з тим, що зниження кількості марганцю у сплаві призводить до збільшення загальної кількості гідридоутворюючого компоненту від 45,6 ат.% до 66,3 ат.%, а також об'єму елементарної комірки фази Лавеса на 5-6%. Крім того, у фазовому складі сплаву присутній ОЦК-твердий розчин, у кількості до 35 %, з високою водневою ємністю $H/Me \sim 2$.



Рис. 4.8. Кількість поглинутого водню сплавом: 1 - $Ti_{15,4}Zr_{30,2}Mn_{54,4}$ [66];
2 - $Ti_{16,3}Zr_{36,4}Mn_{47,3}$; 3 - $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$

Встановлено, що збільшення концентрації Zr і Mn в межах дослідженої області складів призводить до скорочення інкубаційного періоду від 15 до 2 хвилин, а також і до зменшення водневої ємності від 2,18 мас.% ($H/Me \sim 1,35$) до 1,96 мас.% ($H/Me \sim 1,26$). Пояснити даний факт для досліджуваних сплавів $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$ та $Ti_{16,3}Zr_{36,4}Mn_{47,3}$ можна тим що, внаслідок збільшення концентрації марганцю в сплаві від 33,7 до 47,3 ат.%, зростає його концентрація й у фазі Лавеса (збільшення кількості марганцю у фазі Лавеса призводить до пониження водневої ємності [91]), що супроводжується зниженням об'єму елементарної від 196 до 194 Å³ та радіусу тетраедричного міжвузля від 0,385 до 0,384 Å, а також зменшується й об'ємна доля ОЦК-твердого розчину з високою водневою ємністю ($H/Me \sim 2$) від 34,1 % до 26,2 %, усі зазначені фактори й призводять до зменшення загальної водневої ємності сплаву. Крім того, на загальну процентну водневу ємність сплаву впливає те, що цирконій має більшу атомну вагу у порівнянні з титаном, а відповідно цьому, при збільшенні вмісту цирконію та зменшенню титану, масовий відсоток поглинутого водню

(при однаковому формульному складі $H/Me \sim 2$) буде меншим. Скорочення інкубаційного періоду для сплаву з більшим вмістом марганцю також відбувається завдяки зміні співвідношення між фазами: збільшення об'ємної долі фази Лавеса у сплаві, яка є «ініціатором» процесу поглинання, а, відповідно, і збільшення активної по відношенню до водню площі поверхні сплаву, веде до меншого інкубаційного періоду.

Дослідження процесу виділення водню з продуктів гідрування, отриманих при насиченні досліджуваних сплавів воднем, проводилося при початковому тиску 0,0002 МПа. Витримка при вказаному тиску та кімнатній температурі впродовж 24 годин до початку процесу десорбції водню не призвела, лише активація матеріалу підвищенням температури веде до початку виділення газу. Так при швидкості нагрівання $3\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ продукт гідрування сплаву $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$ починає виділяти водень при температурі $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, а продукт гідрування на основі сплаву $Ti_{16,3}Zr_{36,4}Mn_{47,3}$ при $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.9). При нагріванні до температури $\sim 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ вдалося виділити лише 50 % від поглинутої кількості водню.

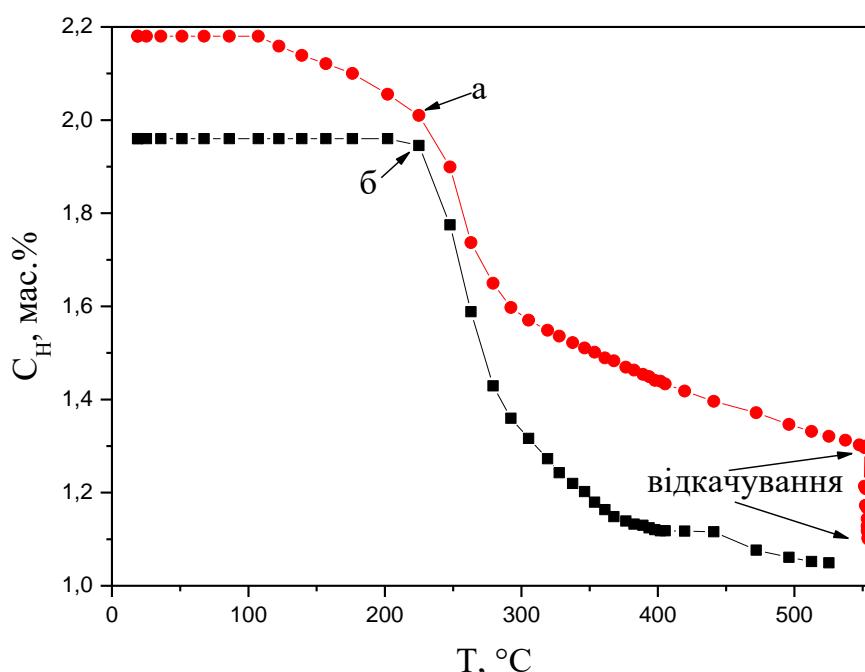


Рис. 4.9. Залежність кількості виділеного водню від температури для продуктів гідрування сплавів: а – $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$; б – $Ti_{16,3}Zr_{36,4}Mn_{47,3}$

Методом рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що після часткової десорбції в структурі досліджуваних сплавів присутні три фази. Фаза Лавеса типу C14 з параметрами елементарної комірки $a=0,5183\pm0,0009$ (нм) $c=0,8514\pm0,0009$ (нм) для сплаву $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$ та $a=0,5176\pm0,0009$ (нм) $c=0,8503\pm0,0009$ (нм) для сплаву $Ti_{16,3}Zr_{36,4}Mn_{47,3}$. Також присутній δ -гідрид з параметрами елементарної комірки $a=0,4134\pm0,0009$ (нм) для сплаву $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$ та $a=0,4219\pm0,0009$ (нм) для $Ti_{16,3}Zr_{36,4}Mn_{47,3}$, а також сліди α - твердого розчину.

Порівнюючи параметри кристалічних ґраток фаз для досліджуваних сплавів у литому стані, після гідрування та часткової десорбції водню, можна стверджувати, що дана обробка дозволяє повністю розкласти гідрид, отриманий на основі інтерметаліду, і лише частково δ -гідрид, отриманий на основі ОЦК-твердого розчину. Отже, гідрид інтерметалідної фази характеризується суттєво нижчою термічною стабільністю, ніж гідрид на основі ОЦК-фази.

Різна термічна стабільність отриманих гідридів на основі інтерметаліду (температура максимальної швидкості виділення водню 260 °C [66]) та δ -гідриду на основі ОЦК-твердого розчину (температура максимальної швидкості виділення водню 650 °C [193]) найімовірніше за все, пов'язана з різною кількістю гідридоутворюючих атомів у вузлах тетрадричних міжвузлів, які оточують атом водню при його розчиненні в кристалічних ґратках. З літературних даних [112] відомо, що водень в інтерметалідах типу AB_2 (фаза Лавеса) розміщується переважно в тетрадричних міжвузлях типу $[A_2B_2]$ де тільки половина атомів, які його оточують, є гідридоутворюючими (титан, цирконій) тоді як у δ -гідриді усі атоми є гідридоутворюючими елементами. Відповідно цьому й утворений зв'язок між воднем та атомами металу у δ -гідриді сильніший, що і потребує вищої температури для його розірвання.

Для сплавів $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$ та $Ti_{16,3}Zr_{36,4}Mn_{47,3}$ як і для раніше досліджених матеріалів (розділ 3) було проведено дослідження зміни характеристик взаємодії з воднем при збільшенні кількості циклів сорбції – десорбції (оскільки циклічна стабільність властивостей для матеріалів сорбентів водню є важливою

характеристикою). Другий цикл сорбції водню проводився при кімнатній температурі й абсолютному тиску 0,23 МПа. Процес поглинання водню досліджуваними сплавами незалежно від співвідношення об'ємних часток фаз, розпочався вже з перших секунд контакту зразка з воденьмістким середовищем з високою швидкістю. Як було показано раніше (розділ 3), поліпшення водневосорбційних властивостей (зниження тиску водню та скорочення інкубаційного періоду) відбувається внаслідок диспергування монолітного зразка до стану порошку, а також очищення поверхні утворених порошків від бар'єрних кисневих плівок атомарним воднем, який виділяється при десорбції.

Відповідно до літературних [184] зі збільшенням кількості циклів сорбції-десорбції буде дещо підвищуватись швидкість взаємодії з воднем (внаслідок диспергування монолітного зразка і відповідно збільшення реакційної поверхні). Автор також стверджує, що після 100 циклів сорбції-десорбції воднева ємність для досліджуваних сплавів майже не змінилась.

Підсумовуючи усе вище сказане, можна стверджувати, що присутність у сплаві зі структурою фази Лавеса певної кількості ОЦК-твердого розчину (до 35 %) не погіршує кінетику поглинання під час першого циклу сорбції водню (залишаються незмінними температура гідрування, тиск гідрування на рівні 0,6 МПа та інкубаційний період). Проте як було показано, зміна співвідношення між фазою Лавеса та ОЦК-твердим розчином впливає на зміну водневої ємності в досить широкому діапазоні, і, що особливо важливо, при збереженні м'яких умов гідрування. Також було встановлено, що суттєве збільшення у сплаві (в межах дослідженої області) кількості цирконію, призводить до зниження процентної кількості поглинутого водню та збільшення термічної стабільності отриманого гідриду, що є небажаним. Зниження загальної процентної кількості поглинутого водню пов'язано з тим, що маса атомів цирконію значно вища за масу атомів титану, а підвищення термічної стабільності отриманого гідриду відбувається внаслідок більшої спорідненості з воднем у цирконію аніж у титану.

4.2. Вплив легування ванадієм на водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn

У розділі 4.1. було встановлено, що кінетика гідрування гетерофазних сплавів зі структурою фази Лавеса й ОЦК-твердого розчину та однофазних сплавів зі структурою фази Лавеса в системі Ti-Zr-Mn співпадають. Також було визначено, що внаслідок варіації компонентів сплаву, яка змінює об'ємну долю ОЦК-твердого розчину з високою водневою ємністю ($H/Me \sim 2$) досить в широкому інтервалі вдається змінювати водневу ємність матеріалу при незмінних інших параметрах гідрування. Залишаються незмінними температура та тиск гідрування, а також швидкість реакції розчинення водню, але при цьому вдається суттєво підвищити загальну водневу ємність від $H/Me \sim 1,18$ для сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$ [66] до $H/Me \sim 1,35$ для $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$. Показано, що присутність у сплаві ОЦК-твердого розчину (що має температуру початку десорбції водню вище $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) призводить до підвищення температури повної десорбції водню сплавом.

При апробації ідеї, що легування елементом, який має більший розмір атома та здатний утворювати з воднем стійку хімічну сполуку, покращує водневосорбційні властивості, на прикладі дослідження водневосорбційних властивостей сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1}$ було показано (розділ 3.1), що часткова заміна марганцю ванадієм не впливає на структуру, фазовий склад та кінетику процесу гідрування при незмінних параметрах гідрування (температура та тиск водню), але при цьому вдається збільшити водневу ємність при незначних втратах у показниках процесу десорбції. Досліджуючи водневосорбційні властивості сплавів системи Ti-V зі структурою твердого розчину в роботі [62] було показано, що існує оптимальна, з точки зору вказаних характеристик, концентрація ванадію в сплаві: в інтервалі концентрацій ванадію 0,25 – 5 ат. % можливо отримати гідрид з підвищеним вмістом водню на рівні $H/Me \sim 2,18$. Проте, збільшення кількості ванадію у сплаві до 20 ат. % має негативні наслідки,

ведучи до зниження кількості поглинутого водню та погіршення кінетичних параметрів процесу поглинання.

Відповідно до літературних даних при дослідженні водневосорбційних властивостей сплавів на основі фази Лавеса [112] або гетерофазних сплавів зі структурою фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину [143] застосовується попередня термічна обробка (відпал при температурі 950 °С у кварцовій ампулі під тиском аргону 0,01 МПа при ізотермічній витримці від 10 до 240 годин). Авторами пояснюється, що застосування термічної обробки необхідно для гомогенізації сплаву та зняття залишкових напружень. Проте, в цій роботі не проводиться порівняння водневосорбційних властивостей для сплавів у литому стані та після термічної обробки, яка при певних режимах, здатна суттєво змінити мікроструктуру і фазовий склад матеріалу. Одночасно, застосування даної термічної обробки робить суттєвий внесок у собівартість отриманого гідриду.

Враховуючи усе вище викладене щодо позитивного впливу ванадію як на водневосорбційні властивості сплавів на основі фази Лавеса, так і сплавів зі структурою ОЦК твердого розчину, є доцільним встановити вплив часткової заміни марганцю ванадієм на структуру, фазовий склад, а також кінетику процесів сорбції-десорбції та водневу ємність гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn. Ці результати дадуть змогу на іншій групі сплавів перевірити ідею відносно впливу елемента, який має більший атомний розмір та здатний утворювати з воднем хімічну сполуку, на водневосорбційні властивості сплаву. Також є доцільним встановити, як попередня термічна обробка вплине на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості досліджуваних сплавів.

4.2.1. Еволюція мікроструктури та фазового складу при термічній обробці

Для встановлення впливу легування ванадієм та термічної обробки на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості гетерофазних (фаза Лавеса + ОЦК твердий розчин) сплавів, виходячи з діаграми стану системи

Ti-Zr-Mn [194] (рис. 4.1), було обрано два склади (зображено синім кольором) з близькою об'ємною долею фази Лавеса, в яких було частково замінено марганець який не взаємодіє з воднем на ванадій (табл. 4.2).

Таблиця 4.2. Номінальний склад досліджуваних сплавів

Сплав	Склад сплавів							
	ат. %				мас. %			
	Ti	Zr	Mn	V	Ti	Zr	Mn	V
1	19,8	34,8	43,3	2,1	14,34	48,04	36,00	1,62
2	32,1	18,9	42,0	7,0	25,94	29,10	38,94	6,02

Для того, щоб встановити, які зміни відбулися у сплавах при частковій заміні марганцю ванадієм, методом рентгенівського фазового аналізу було визначено фазовий склад сплавів та розраховано параметри кристалічних ґраток співіснуючих фаз. Так у фазовому складі досліджуваних сплавів у литому стані присутні гексагональна фаза Лавеса типу C14 з параметрами елементарної комірки $a=0,5169\pm0,0009$ (нм) $c=0,8492\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $a=0,5157\pm0,0009$ (нм) $c=0,8485\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$. Також підтверджено присутність ОЦК-твердого розчину з параметрами елементарної комірки $a=0,3365\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $a=0,3327\pm0,0009$ (нм) для $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ відповідно.

Використовуючи параметри кристалічної ґратки, було розраховано об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса. Так для сплаву $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ об'єм елементарної комірки становить $194,5 \text{ \AA}^3$, а радіус тетраедричного міжвузля $0,384 \text{ \AA}$, тоді як для сплаву $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ $196,5 \text{ \AA}^3$ та $0,385 \text{ \AA}$, відповідно.

Отримані дані рентгенівського фазового аналізу та проведені розрахунки свідчать, що легування гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn ванадієм, який має більший атомний радіус у порівнянні з марганцем, призводить до збільшення параметру кристалічної ґратки, і відповідно до збільшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса (відповідні параметри кристалічної ґратки фази Лавеса для

сплавів $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ $a=0,5165\pm0,0009$ (нм) $c=0,8485\pm0,0009$ (нм) об'єм 196 \AA^3 та $a=0,5153\pm0,0009$ (нм) $c=0,8454\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$ об'єм 194 \AA^3). Також з отриманих даних видно, що у фазовому складі досліджуваних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V вже відсутні сліди α -твердого розчину. Це свідчить про те, що легування ванадієм (який є β -стабілізатором для титану) дозволяє понизити точку поліморфного α - β перетворення нижче кімнатної температури, або, як мінімум, суттєво загальмувати процес розпаду β фази, подавивши виділення α -фази в кінетичних умовах охолодження зливку після його виплавки. Відсутність у фазовому складі досліджуваних сплавів α -твердого розчину, повинно також позитивно вплинути на їх загальну водневу ємність, оскільки воднева ємність β -фази на порядок вище ніж у α -фази [60].

Порівнюючи об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля для досліджуваних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V між собою, видно, що у сплаві, збагаченому цирконієм, зазначені показники вище, що пояснюється більшим атомним радіусом цирконію (0,160 нм), ніж титану (0,147 нм), а це в свою чергу повинно позитивно вплинути й на водневу ємність сплаву на основі цирконію в цілому.

Оскільки відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу легування гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn ванадієм не вплинуло на фазовий склад, стало актуальним встановити чи відбулися зміни у структурі сплавів у литому стані. Методом оптичної мікроскопії було встановлено, що часткова заміна марганцю на ванадій не вплинула на структуру досліджуваних сплавів у литому стані (рис. 4.10 а,б). Структура сплавів $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ складається зі світлих кристалів ограненої форми, така морфологія притаманна інтерметаліду (фаза Лавеса типу C14) та темних кристалів ОЦК - твердого розчину.

Дослідження еволюції мікроструктури та фазового складу сплавів після термічної обробки показали, що відпал у вакуумі 10^{-3} Па при температурі 900°C впродовж 10-30 годин призводить до збільшення розмірів структурних складових досліджуваних сплавів (рис. 4.10 в,г). Було встановлено, що при

збільшенні часу ізотермічної витримки відбувається зменшення дисперсності системи внаслідок об'єднання частинок фазових складових і утворення більш-менш великих фазових агрегатів. Крім цього добре відомо, що при термічній обробці титану та сплавів на його основі відбувається розчинення поверхневої оксидної плівки в глиб, яка є бар'єром для проникнення атому водню в глиб матеріалу [63].

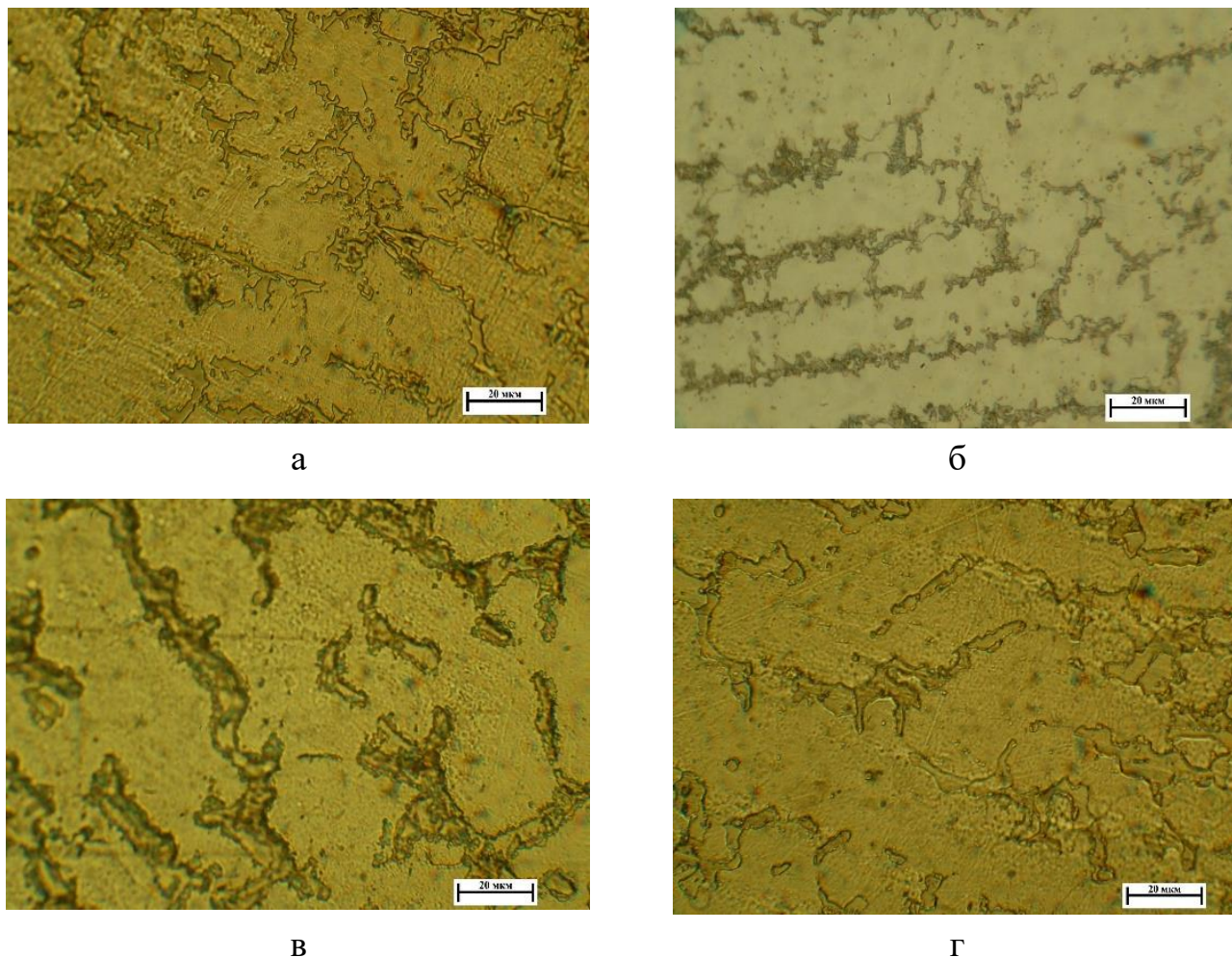


Рис. 4.10. Мікроструктури сплавів $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ у литому (а, б) та відпаленому (в, г) стані

За допомогою програми ImageJ було встановлено, що для обох сплавів у литому стані площа структурної складової фази Лавеса становить в межах $450 \dots 1500 \text{ мкм}^2$, а ОЦК-твердого розчину - $70 \dots 150 \text{ мкм}^2$. Також було визначено, що у сплаві $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ кількість фази Лавеса на рівні 75,06 %, а у сплаві

$\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ 79,97 %, а ОЦК-твердого розчину 24,94 % та 20,03 %, відповідно. Після відпалу в обох сплавах внаслідок коагуляції суттєво зростає розмір структурних складових. Так, лінійні розміри структурної складової фази Лавеса зростають до 20-30 на 50-100 мкм, а їх площа - до 1000...3000 мкм², відповідно, розміри виділень ОЦК-твердого розчину - до 10-15 на 20-30 мкм, при їх площі до 400...1000 мкм². Також у сплавах в процесі відпалу в результаті перерозподілу компонентів змінюється і співвідношення часток фаз. Так у сплаві $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ кількість фази Лавеса знижується до 72,16 %, а у $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ до 76,76 %, а кількість ОЦК-твердого розчину зростає до 27,84 % та 23,24 % відповідно. Для можливості порівняння отриманих даних, аналізу піддавались одні й ті ж самі шліфи до та після відпалу, дані усереднювали за кількома зрізами злитків.

Оскільки відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу легування гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn ванадієм призвело до зростання об'єму елементарної комірки фази Лавеса, стало актуальним встановити, яким чином розподіляється ванадій у досліджених сплавах. Так за допомогою метода EDAX та скануючої електронної мікроскопії було визначено хімічний склад окремих фаз досліджуваних сплавів та досліджено розподіл компонентів між співіснуючими фазами (табл. 4.3, рис. 4.11).

Таблиця 4.3. Хімічний склад фаз сплавів у литому стані

Сплав	фаза	склад фаз, $\pm 0,03$ ат. %
$\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$	λ - фаза	18,12Ti-24,37Zr-56,72Mn-2,33V
	β – фаза	24,84Ti-66,07Zr-3,07Mn-1,41V
$\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$	λ - фаза	11,18Ti-31,31Zr-51,55Mn-7,25V
	β – фаза	46,79Ti-35,24Zr-4,06Mn-6,01V

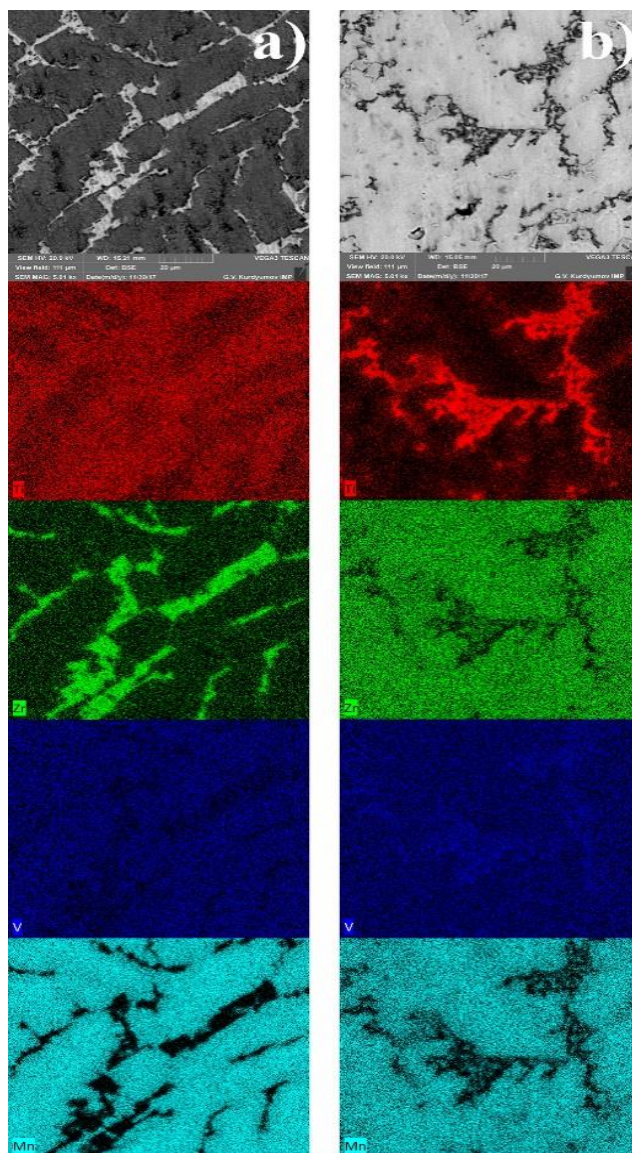


Рис. 4.11. Карти розподілу компонентів в сплавах (литий стан):

а – $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$; б – $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$

Як видно з представлених карт розподілу компонентів та хімічного складу фаз (табл. 4.3, рис. 4.11), введений у досліджувані сплави ванадій розподіляється між обома структурними складовими сплавів, з дещо більшим вмістом у фазі Лавеса.

Методом рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що при проведеній термічній обробці досліджуваних сплавів утворення нових фаз або розпад існуючих не відбувається. Параметри кристалічних ґраток співіснуючих фаз у межах похибки вимірювання для сплавів у литому стані та після термічної обробки співпадають.

4.2.2. Вплив зміни термо-баричних умов гідрування на кількість водню, поглинутого гетерофазними сплавами

Оскільки відповідно до даних оптичної мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського фазового аналізу часткова заміна марганцю на ванадій (в дослідженій кількості) не вплинула на структуру та фазовий склад сплавів, то для можливості порівняння водневосорбційних властивостей сплавів з ванадієм та без (розділ 4.1) вони досліджувались при кімнатній температурі, але при дещо нижчому тиску водню 0,23 МПа. Нижчий тиск реакції взаємодії, зважаючи на високу активність водню, є більш безпечним, особливо, при практичному використанні на транспорті. Крім того, дослідження процесів сорбції при зниженому тиску водню у порівнянні з умовами гідрування (кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа) гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn (розділ 4.1) та сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ зі структурою фази Лавеса [66], є необхідним для встановлення впливу тиску на кінетичні параметри процесу поглинання водню гетерофазними сплавами. Зокрема, необхідно перевірити, чи вплине зниження тиску водню на інкубаційний період та температуру гідрування досліджуваних сплавів у порівнянні зі сплавами без ванадію.

Дослідження проводилось на монолітних зразках у литому стані та після термічної обробки. Активне поглинання водню при першому гідруванні сплавом $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ у литому стані розпочалось через 10 хвилин, а після термічної обробки через 5 хвилини, а сплавом $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ через 6 хвилин та 3 хв, відповідно (рис. 4.12). Цей результат свідчить про те, що термічна обробка і пов'язані з нею структурні зміни (збільшення розміру кристалів фази Лавеса, а також розчинення в глиб поверхневої оксидної плівки) активують процес поглинання водню. Для обох сплавів незалежно від вихідного стану (литий або після термічної обробки) активне поглинання водню продовжувалось впродовж 10 хвилин, при цьому воднева ємність для сплаву $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ склала 2,16 мас. % (Н/Ме $\sim 1,45$), а для $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ 2,20 мас. % (Н/Ме $\sim 1,32$). Подальша витримка при тих же параметрах гідрування впродовж 24 годин до збільшення водневої ємності не призвела. Оскільки впродовж вказаної витримки

процес поглинання водню не відновився, з цього можна зробити висновок, що за двадцять хвилин вдається отримати гідрид з максимально можливою водневою ємністю. Порівнюючи отримані дані з відповідними для сплавів, водневосорбційні властивості яких описані у розділі 3, можна стверджувати, що наявність у фазовому складі певної кількості (до 35 %) ОЦК - твердого розчину з високою водневою ємністю не погіршує кінетичні параметри процесу гідрування при кімнатній температурі та тиску водню 0,23 МПа, але призводить до зростання водневої ємності сплаву. При насиченні досліджуваних сплавів воднем незалежно від вихідного стану (литий, термооброблений), відбувається руйнування монолітного зразка до стану порошку, завдяки збільшенню об'єму кристалічної ґратки при розчиненні в ній водню та кімнатної температури гідрування (рис. 4.7).

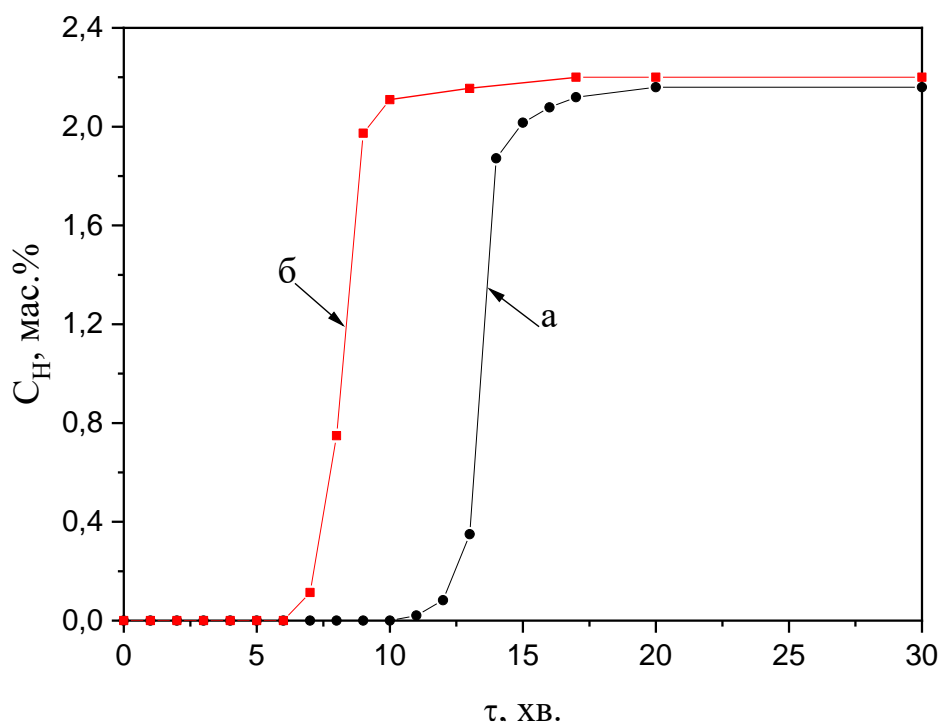


Рис. 4.12. Зміна концентрації водню в матеріалі з часом при першому гідруванні сплавів в литому стані: а – $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$;
б – $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$

Як видно з представлених даних, завдяки термічній обробці вдається покращити водневосорбційні властивості досліджуваних сплавів, що

виражається в скороченні інкубаційного періоду. В роботах [143,197] також було встановлено, що термічна обробка (відпал при температурі 900 °С) призводить до покращення водневосорбційних властивостей. Так авторами [197] при дослідженні водневосорбційних властивостей інтерметаліду TiFe було показано, що термічна обробка створює на поверхні його кристалів активні центри (кластери Fe), які при гідруванні слугують центрами дисоціації молекул водню, а це призводить до підвищення швидкості взаємодії з воднем. Можна припустити, що при відпалі досліджуваних гетерофазних сплавів, окрім коагуляції співіснуючих фаз, також на поверхні кристалів фази Лавеса утворюються активні центри (певні кластери), які при гідруванні й слугують додатковими центрами для дисоціації молекул водню. Іншою причиною може бути різна товщина поверхневої оксидної плівки на литому сплаві та після його термічної обробки: термічна обробка у вакуумі веде до розчинення поверхневої плівки на литому сплаві, отже, зникнення бар'єру, що перешкоджає проникненню атомів водню, а відносно короткий час витримки на повітрі між термічною обробкою та початком гідрування веде до появи нової відносно тонкої оксидної плівки, бар'єрна дія якої суттєво слабкіша.

Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу при насиченні досліджуваних сплавів воднем незалежно від вихідного стану (литий, відпалений) утворюються тільки гідриди на основі вихідних фаз (рис. 4.13).

Отриманий продукт гідрування складається з гідриду на основі фази Лавеса типу C14 з параметрами елементарної комірки $a=0,5597\pm0,0009$ (нм) $c=0,9193\pm0,0009$ (нм) для сплаву $Ti_{19,8}Zr_{34,8}Mn_{43,3}V_{2,1}$, та $a=0,5501\pm0,0009$ (нм) $c=0,9035\pm0,0009$ (нм) для сплаву $Ti_{32,1}Zr_{18,9}Mn_{42,0}V_{7,0}$. Також встановлено присутність δ -гідриду з параметрами елементарної комірки $a=0,4471\pm0,0009$ (нм) для сплаву $Ti_{19,8}Zr_{34,8}Mn_{43,3}V_{2,1}$ та $a=0,4437\pm0,0009$ (нм) для $Ti_{32,1}Zr_{18,9}Mn_{42,0}V_{7,0}$ відповідно.

Виходячи з отриманих даних рентгенівського фазового аналізу, можна стверджувати, що декомпозиціювання фаз (утворення нових фаз при насиченні воднем) не відбувається, а утворюються лише гідриди на основі вихідних фаз.

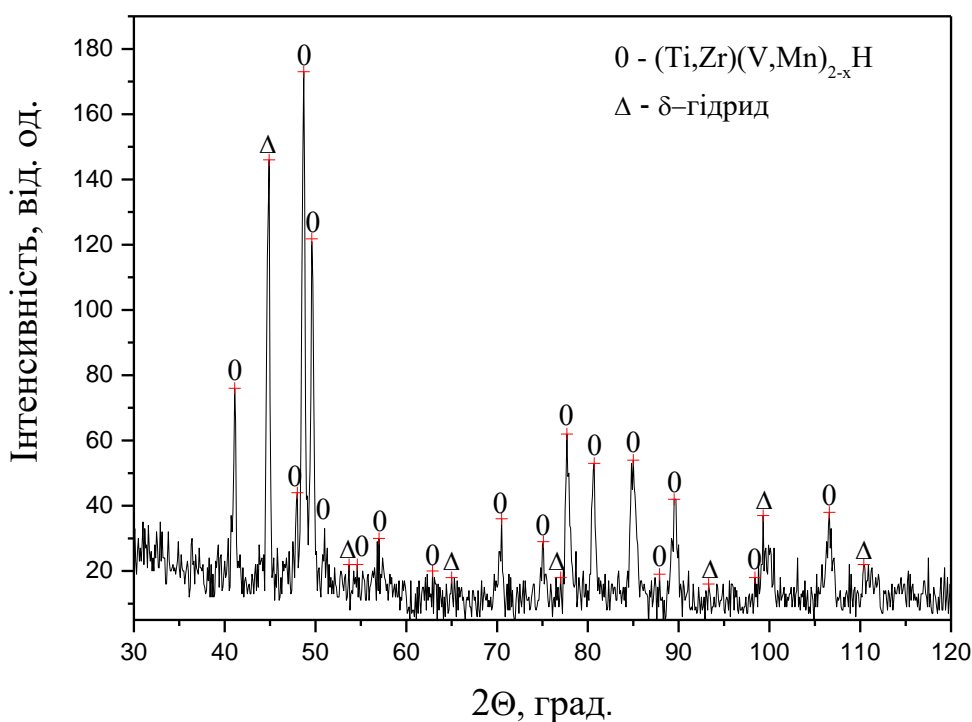


Рис. 4.13. Дифрактограма гідрованого сплаву

Для того, щоб встановити окремо водневу ємність гідриду на основі фази Лавеса, а також δ -гідриду, було розраховано співвідношення їх молярних часток за методом Рітвельда. Кількість водню у гідриді на основі фази Лавеса було розраховано відповідно до [198], згідно з яким збільшення об'єму елементарної комірки становить $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ на одиницю Н/М, де М - кількість металевих атомів в елементарній комірці (символ Пірсона для структури типу MgZn_2 - *hP12*). Оскільки при насиченні досліджуваних сплавів воднем декомпозиювання фаз не відбувається, можна вважати, що співвідношення молярних часток гідридів, отриманих на основі кожної з фаз, зберігається рівним співвідношенню молярних часток у вихідному стані. Розрахований приріст об'єму елементарної комірки фази Лавеса на один металевий атом дозволив оцінити водневу ємність інтерметаліду, а залишкову кількість поглинутого водню віднести на рахунок δ -гідриду (рис. 4.14).

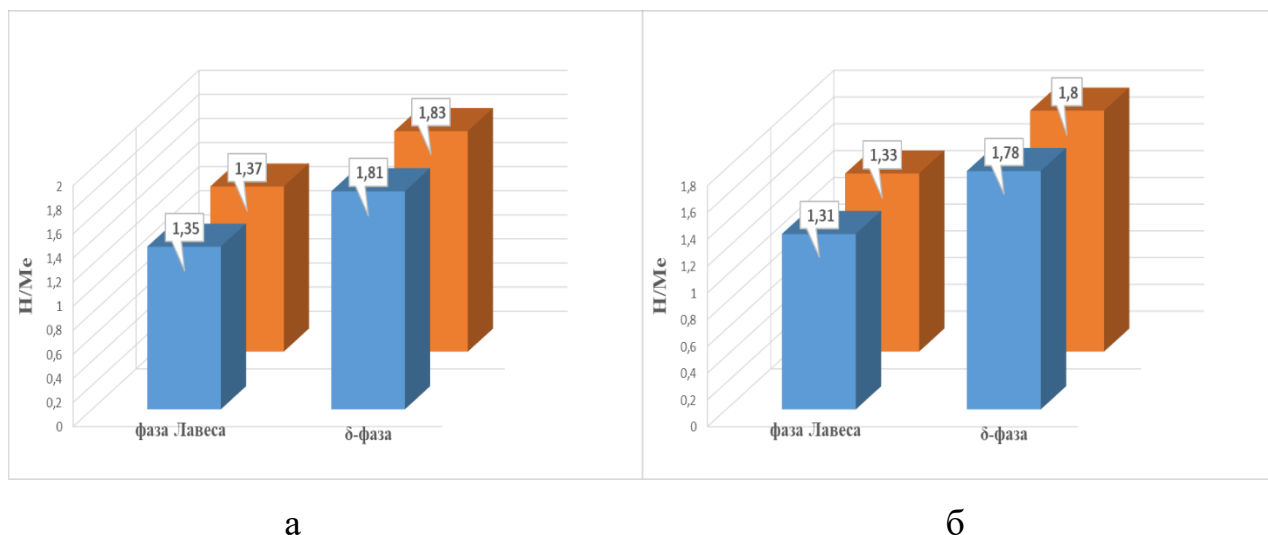


Рис. 4.14. Співвідношення водневої ємності фаз при гідруванні сплавів за кімнатної температури (синій колір) та жорстких термобаричних умов (коричневий колір): а – $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$; б – $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$

Проаналізувавши отримані дані щодо водневої ємності кожної з фаз, було зроблено припущення, що при вказаних м'яких параметрах гідрування (кімнатна температура та тиск водню 0,23 МПа) досліджувані сплави не досягають максимально можливої водневої ємності. Для перевірки даного припущення було вирішено змінити температурно-баричні умови процесу гідрування, та провести процес гідрування у декілька етапів. Оскільки при термічній обробці кількість поглинутого водню не змінилась, а тільки було скорочено інкубаційний період, то подальше дослідження було вирішено проводилось лише на литих сплавах.

На першому етапі було проведено процес насичення досліджуваних сплавів воднем при параметрах описаних вище (кімнатна температура та тиск водню 0,23 МПа), які є м'якими умовами гідрування. На другому етапі було перевірено вплив підвищення тиску водню та температури на водневосорбційні характеристики сплавів. Було збільшено тиск водню у камері від 0,23 до 2 МПа та витримано отримані гідриди впродовж 24 годин. Вказана витримка до поновлення активного процесу поглинання водню не призвела. Наступним етапом став процес нагрівання отриманих гідридів в атмосфері водню до

температури 400 °С, з подальшою витримкою при вказаній температурі впродовж однієї години, при цьому слід зауважити, що тиск водню в камері збільшився від 2 МПа до 3 МПа в процесі нагрівання. У результаті вказаної зміни умов гідрування вдалося збільшити кількість поглинутого водню сплавами $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ до 2,29 (Н/Ме $\sim 1,54$) і 2,33 мас.% (Н/Ме $\sim 1,40$), відповідно. Порівнюючи водневу ємність для досліджуваних сплавів, отриману при м'яких умовах гідрування, та після зміни термобаричних параметрів видно, що зростання кількості поглинутого водню становить на рівні 6 - 7 %. З отриманих даних відносно насичення досліджуваних сплавів воднем можна констатувати, що на литих сплавах при досить м'яких умовах гідрування (кімнатна температура, тиск водню 0,23 МПа) лише за двадцять хвилин вдається отримати концентрацію водню в матеріалі, близьку до максимальної.

Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу отриманий продукт гідрування складається з гідриду на основі фази Лавеса типу C14 з параметрами елементарної комірки $a=0,5627\pm0,0009$ (нм) $c=0,9242\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$, та $a=0,5594\pm0,0009$ (нм) $c=0,9188\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$. Також присутній δ -гідрид з параметрами елементарної комірки $a=0,4508\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $a=0,4443\pm0,0009$ (нм) для $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ відповідно. Порівнюючи параметри кристалічних ґраток фаз для досліджуваних сплавів після гідрування при м'яких та більш жорстких умовах гідрування видно, що зміна термо-баричних умов дозволяє підвищити водневу ємність кожної з фаз.

Виходячи з отриманих даних рентгенівського фазового аналізу можна стверджувати, що після накладання більш жорстких термобаричних умов гідрування декомпозиціювання фаз також не відбувається.

Для того, щоб встановити величину збільшення водневої ємності гідриду на основі фази Лавеса, а також δ - гідриду, після підвищення термобаричних показників процесу насичення сплавів воднем, використовуючи схему, описану вище, було розраховано співвідношення їх молярних часток за методом Рітвельда (рис. 4.14).

Відповідно до мас-спектрометричних досліджень газів (рис. 4.15), що виділяються при вакуумному нагріванні насичених воднем сплавів $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$, встановлено, що виділення водню при початковому тиску $4 \cdot 10^{-3}$ Па розпочинається вже при кімнатній температурі, але при таких параметрах процесу десорбції вдається виділити не більше 2 % від поглинутої кількості. Поновити процес виділення водню вдається лише при нагріванні, так максимальна швидкість виділення водню досягається при температурі 280 °C для сплаву $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ та 300 °C для $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$, а при температурі 400 °C та 450 °C процес десорбції водню завершується. Пояснити різну температуру, при якій досягається максимальна швидкість виділення та досягається повна десорбція водню для досліджуваних сплавів (рис. 4.15) можна різною кількістю в матеріалах δ -гідриду (температура десорбції вище 350 °C), отриманого гідруванням ОЦК-твердого розчину.

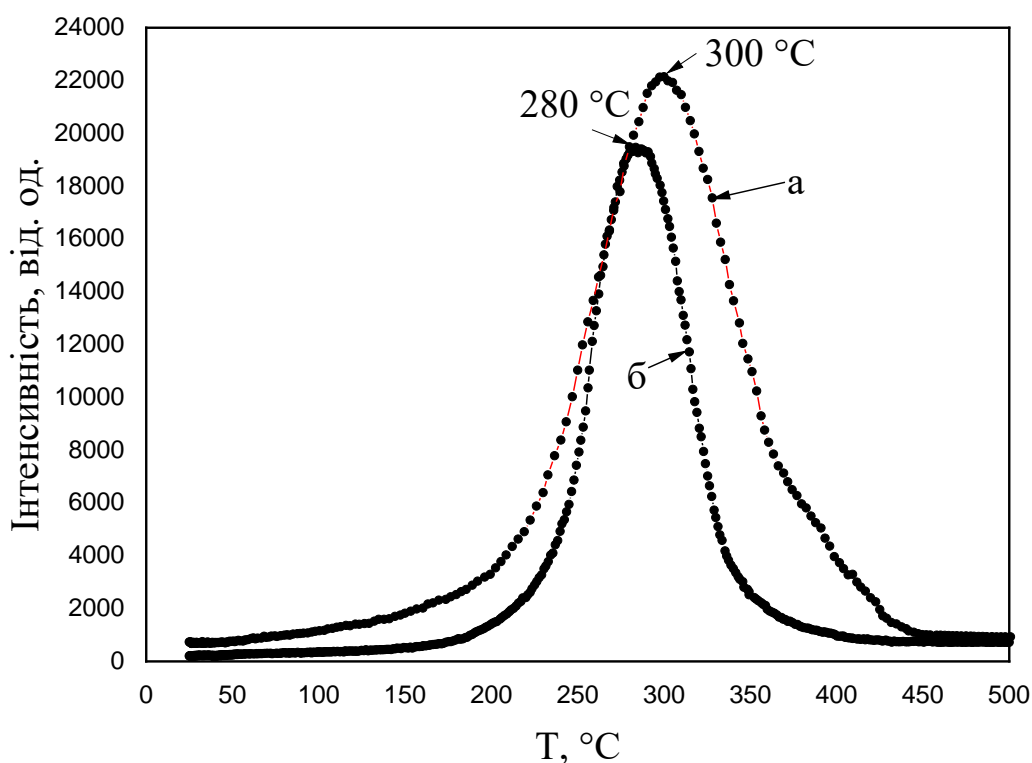


Рис. 4.15. Температурна залежність інтенсивності виділення водню з наводнених сплавів при їх нагріванні у вакуумі: а – $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$; б – $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$

Оскільки для сплавів-накопичувачів водню важливою характеристикою є зберігання водневосорбційних властивостей при багаторазовому циклі сорбції-десорбції водню, то для сплавів $Ti_{19,8}Zr_{34,8}Mn_{43,3}V_{2,1}$ та $Ti_{32,1}Zr_{18,9}Mn_{42,0}V_{7,0}$ було проведено відповідне дослідження. Для досліджуваних сплавів, другий цикл сорбції розпочався при кімнатній температурі і абсолютному тиску водню 0,21 МПа, вже з перших секунд контакту зразка з воднем. Це свідчить про те, що досліджувані двофазні сплави зі структурою фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину, які пройшли активацію циклом сорбція-десорбція водню, при наступних циклах мають однакові параметри гідрування з однофазними сплавами зі структурою фази Лавеса (водневосорбційні властивості яких описані у розділі 3). Як уже зазначалось вище з кожним наступним циклом сорбції-десорбції буде зростати швидкість взаємодії з воднем, проте починаючи з певної кількості циклів буде знижуватись воднева ємність.

Підсумовуючи усе вище викладене можна стверджувати, що часткова заміна, в гетерофазних сплавах зі структурою фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину, марганцю який не взаємодіє з воднем на ванадій, очікувано призвела до підвищення кількості поглинутого водню при збереженні м'яких умов гідрування. Тобто, запропонована в розділі 3 ідея, стосовно того, що легування сплаву елементом здатним утворювати стійку хімічну сполуку з воднем та має більший атомний радіус, позитивно впливає на водневосорбційні властивості, може бути успішно застосована і для гетерофазних сплавів.

4.3. Водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Fe-Mn

У розділах 4.1 та 4.2 на сплавах систем Ti-Zr-Mn та Ti-Zr-Mn-V було показано перспективність напрямку створення матеріалів сорбентів водню на основі гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину. Визначено, що завдяки варіації хімічного складу сплаву, яка забезпечує зміну співвідношення між інтерметалідом та ОЦК-твердим розчином у двофазній структурі, вдається в досить широкому інтервалі

змінювати водневу ємність, при збереженні м'яких умов гідрування (кімнатна температура та тиск водню 0,23 МПа). Також було показано, що застосування термічної обробки (відпал вихідних зразків) дозволяє покращити водневосорбційні властивості досліджуваних сплавів.

Однак, досліджені системи легування мають певні недоліки для практичного використання. Збільшення кількості компонентів сплаву, які суттєво різняться за температурою плавлення, призводить до ускладнення технологічного процесу отримання однорідного за хімічним складом сплаву, що може суттєво впливати на водневосорбційні властивості. З огляду на все вище викладене було вирішено не вводити додаткові елементи в раніше досліджені системи, а замість систем з 4-5 компонентів, розглянути інші 3-х компонентні системи легування для досягнення перспективного структурно-фазового стану і бажаних водневосорбційних характеристик.

На гетерофазних сплавах системи Ti-Zr-Mn-V було апробовано ідею, що часткова заміна компоненту сплаву який не взаємодіє з воднем на елемент із більшим атомним радіусом та який, крім того, здатен створювати стійку хімічну сполуку з воднем, очікувано призводить до підвищення водневої ємності сплавів при збереженні м'яких умов гідрування (кімнатна температура гідрування та тиску водню в межах 0,23-0,6 МПа). Для підтвердження даної тенденції, що саме збільшення радіусу тетраедричного міжвузля фази Лавеса, призводить до пом'якшення умов гідрування без суттєвого погіршення кінетики виділення водню, в даному розділі розглянуто, на прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Fe-Mn, як може змінити характеристики сплаву повна заміна гідридоутворюючого компоненту сплаву з великим атомним радіусом (цирконій) на елемент з меншим атомним радіусом, який не утворює гідриди, будучи інертним по відношенню до водню.

Відповідно до літературних даних [68,199,200] в якості легувального компоненту, який має менший атомний радіус, ніж у цирконію, і не утворює з воднем стійку хімічну сполуку, було обрано залізо. Даний вибір був обумовлений наступними факторами. По-перше, у бінарній системі Ti-Fe існує

інтерметалід типу АВ (TiFe) який вважається перспективним у якості матеріалу для акумулювання водню [25]. По-друге, залізо є β -стабілізатором для титану, що дозволить стабілізувати ОЦК-твердий розчин при кімнатній температурі (це дозволить зберегти при кімнатній температурі необхідну, для порівняння зі сплавами системи Ti-Zr-Mn, структуру інтерметаліду та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину).

Відповідно до літературних даних [163,201-206] для акумулювання водню в системі Ti-Fe інтерметалід типу АВ (TiFe) вважається більш перспективним ніж інтерметалід типу АВ₂ (фаза Лавеса). Це пов'язано з тим, що інтерметалід TiFe може взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі та високому тиску, утворюючи два гідриди TiFeH і TiFeH₂ [207], а також у порівнянні з інтерметалідом типу АВ₂ (фаза Лавеса) має більшу кількість гідридоутворюючого титану у своєму складі. Проте, практичне застосування інтерметаліду TiFe обмежується у зв'язку з повільним першим гідруванням навіть при досить жорстких термобаричних умовах (тиск водню 7 МПа та температура ~ 400 °С) [23,208]. В роботі [209] було встановлено, що повільне перше гідрування пов'язано з окисленою поверхнею, що складається в основному з оксидів TiO₂ та Fe₂O₃. Автори [209] запропонували різні механізми покращення першого гідрування TiFe методом термічної або механічної обробки.

Авторами [197] було встановлено, що термічна обробка може бути ефективною для покращення першого гідрування, оскільки при цьому створюються активні центри (кластери Fe) на поверхні TiFe, які слугують центрами дисоціації молекул водню.

Виходячи з літературних даних [210-212] було встановлено, що легування інтерметаліду TiFe перехідними металами призводить до покращення водневосорбційних властивостей (можливості проводити процес першого гідрування при досить м'яких умовах). Так в роботі [213] було запропоновано марганець, як недорогий і досить легкий метал, для легування інтерметаліду TiFe. Авторами [214] при дослідженні сплавів TiFe_{1-x}Mn_x (x=0, 0,1, 0,2, 0,3 та 0,5)

було показано, що всі зразки могли плавно поглинати водень при кімнатній температурі та початковому тиску 4,1 МПа. Також було встановлено, що утворені на основі інтерметаліду Ti(Fe,Mn) гідриди є нестабільними і можуть розкладатися при знятті тиску без застосування нагріву (що є особливо важливою характеристикою при практичному застосуванні).

Зважаючи на вищевикладене, значно кращий потенціал з точки зору підвищення водневої ємності сплавів системи Ti-Fe-Mn , має такий вибір концентрацій елементів, який би забезпечив перехід від інтерметалідного з'єднання TiFe_2 (фаза Лавеса) до інтерметаліду TiFe в структурі цих сплавів. Ще однією з причин переходу до розгляду інтерметаліду типу TiFe було те, що інтерметалід TiFe_2 (фаза Лавеса) практично не взаємодіє з воднем, оскільки залізо не є гідридоутворюючим елементом, і присутність даної фази Лавеса у складі сплаву призводить до зниження загальної кількості поглинутого водню [215].

У розділі 4.2. було показано, що застосування попередньої термічної обробки не змінюючи фазовий склад, одночасно призводить до суттєвого покращення водневосорбційних властивостей (скорочення інкубаційного періоду) сплавів.

Виходячи з усього вище викладеного, було прийнято рішення дослідити водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Fe-Mn як у литому стані, так і після термічної обробки.

4.3.1. Дослідження водневосорбційних властивостей двофазного сплаву

Виходячи з діаграми стану системи Ti-Fe-Mn (рис. 4.16) [216] для дослідження було обрано сплав $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$ (відповідний склад на представленій діаграмі зображено зеленим кольором) таким чином, щоб його структура складалась з інтерметаліду Ti(Fe,Mn) та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину, а вміст марганцю та заліза гарантував вміст ОЦК-фази не більше 35 %.

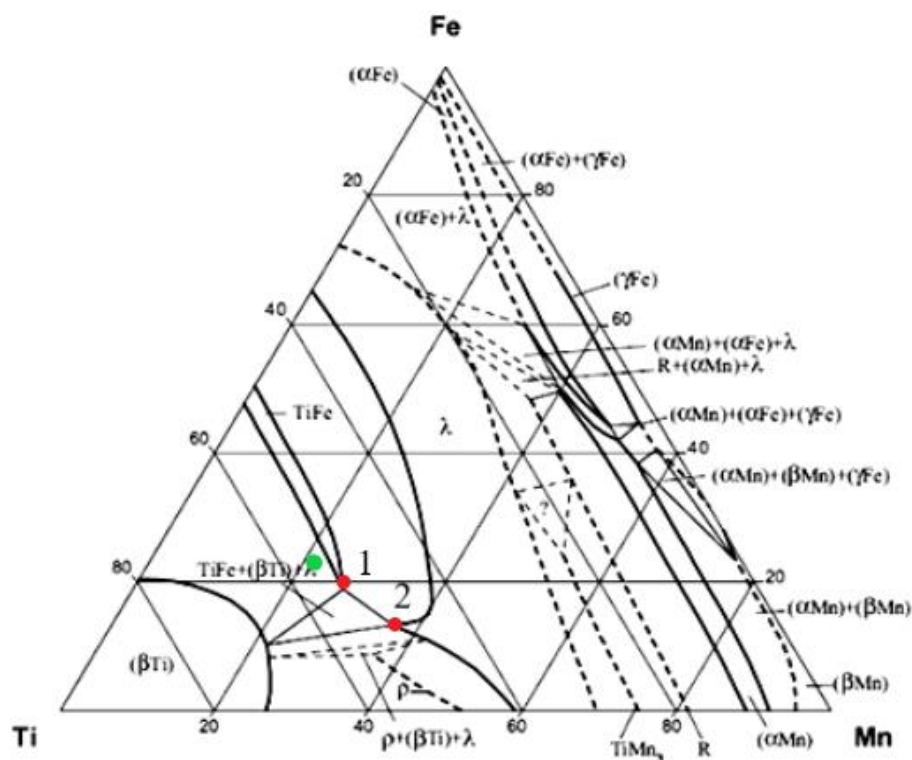
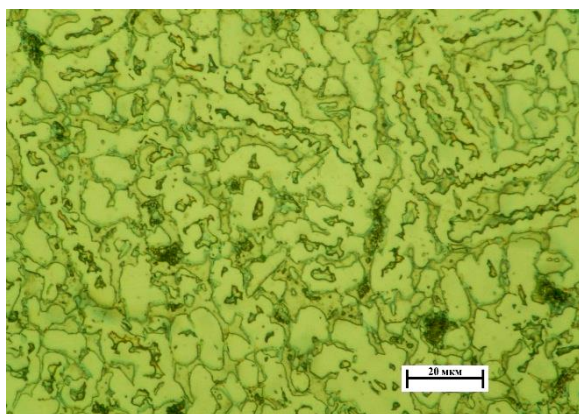


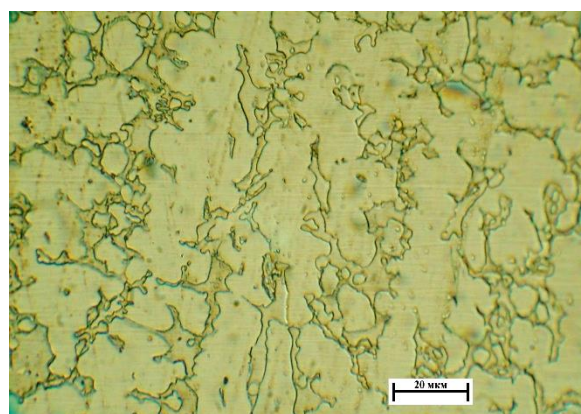
Рис. 4.16. Ізотермічний перетин потрійної фазової діаграми Ti-Fe-Mn при 1000 °C [216]

4.3.1.1. Мікроструктура та фазовий склад сплаву

Як і очікувалось, відповідно до даних оптичної мікроскопії, структура досліджуваного сплаву містить дві основні складові, складаючись зі світлих кристалів ограненої форми інтерметаліду Ti(Fe,Mn), а також темних кристалів ОЦК-твердого розчину (Ti,Fe,Mn) (рис. 4.17 а).



а



б

Рис. 4.17. Мікроструктура сплаву $\text{Ti}_{5,72}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$: а – литий стан;
б – після відпалу

Дослідження еволюції мікроструктури та фазового складу сплаву після термічної обробки у вакуумі 10^{-3} Па показали, що відпал при температурі ізотермічної витримки 1000 °С (дана температура була обрана такою, щоб забезпечити максимальну швидкість дифузії компонентів сплаву, і при цьому не допустити його оплавлення [217]) впродовж 24 годин призводить до збільшення розмірів структурних складових досліджуваного сплаву (рис. 4.17 б). Було встановлено, що при збільшенні часу ізотермічної витримки відбувається зменшення дисперсності системи внаслідок об'єднання частинок фазових складових і утворення більш-менш великих фазових агрегатів. Порівняння представлених мікроструктур дозволяє стверджувати, що відпал призводить до зниження кількості ОЦК-твердого розчину, із відповідним збільшенням об'ємної частки кристалів інтерметаліду Ti(Fe,Mn).

За допомогою програми ImageJ було визначено, що для досліджуваного сплаву в литому стані кількість інтерметаліду Ti(Fe,Mn) на рівні 76,03 %, а ОЦК-твердого розчину 23,97 %. Після відпалу в сплаві зростає розмір зерен інтерметаліду, що призводить до зменшення питомої поверхні міжфазних границь, а також в результаті перерозподілу компонентів змінюється і співвідношення кількості фаз. Так кількість інтерметаліду Ti(Fe,Mn) зростає до 78,10 %, а кількість ОЦК-твердого розчину зменшується до 21,90 %. Для більш коректного аналізу, розглядали одні і ті ж самі шліфи до та після відпалу.

Методом рентгенівського фазового аналізу підтверджено дані оптичної мікроскопії про фазовий склад досліджуваного сплаву (рис. 4.18). Для досліджуваного сплаву у литому стані та після термічної обробки параметри кристалічних ґраток фаз в межах похибки вимірювання співпадають. Так у структурі досліджуваного сплаву в литому стані та після термічної обробки присутній інтерметалід Ti(Fe,Mn) з кубічною ґраткою просторової групи *Pm-3m* (символ Пірсона *cP2*, структурний тип CsCl) та параметрами елементарної комірки $a=0,3017\pm0,0009$ (нм), а також ОЦК-твердий розчин який має кубічну ґратку просторової групи *Im-3m* (символ Пірсона *cI2*, структурний тип W) з параметрами елементарної комірки $a=0,3146\pm0,0009$ (нм).

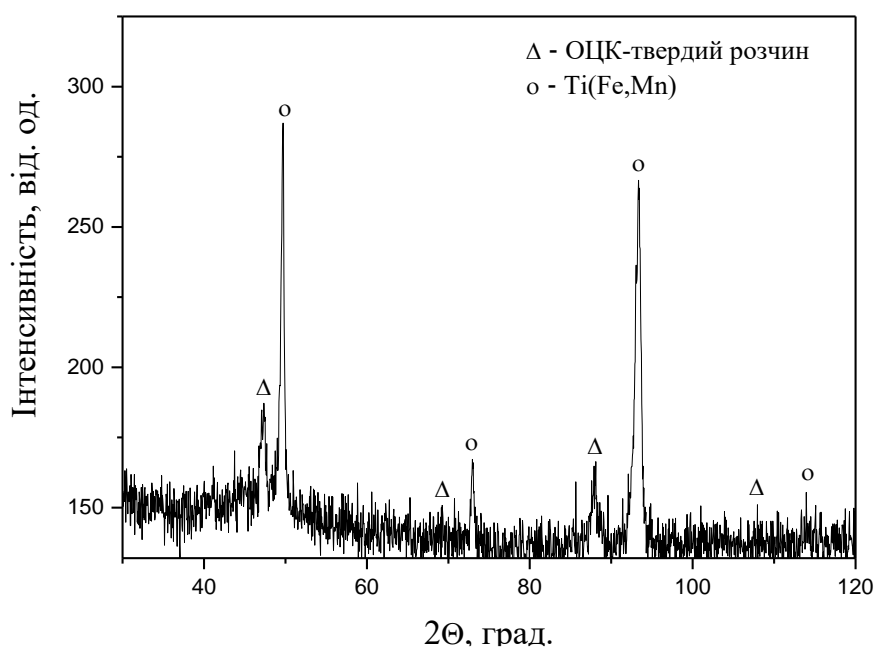


Рис. 4.18. Дифрактограма вихідного сплаву

Порівнюючи параметри кристалічних ґраток для $\beta(\text{Ti})$ (параметр кристалічної ґратки взято з бази JCPDS International Centre for Diffraction Data $a=0,33065$) та титану, легованого марганцем і залізом (які мають менший атомний радіус ніж титан), видно, що легування цими елементами призводить до суттєвого зменшення параметру кристалічної ґратки, і відповідно цьому до зменшення розміру міжвузлів (місця локалізації атомів водню), що може негативно вплинути на водневу ємність даної фази та сплаву в цілому (рис. 4.19 а). В протилежність, при легуванні марганцем інтерметалідної фази TiFe , спостерігається зворотна тенденція. Порівнюючи параметри кристалічних ґраток для чистого інтерметаліду TiFe (параметр взято з бази JCPDS International Centre for Diffraction Data $a=0,2976$) та інтерметаліду, легованого марганцем, можна стверджувати, що легування призводить до збільшення параметру кристалічної ґратки й відповідно, до збільшення розміру міжвузля, що повинно позитивно вплинути на водневу ємність (рис. 4.19 б) даної фази та сплаву в цілому.

Зміну параметру ґратки кожної фази можна пояснити тим, що основні елементи сплаву, такі як титан, марганець та залізо знаходяться уздовж одного періоду періодичної системи Д.І. Менделєєва, тому в атомах цих елементів число

електронних рівнів не змінюється, але при цьому кількість електронів зростає, а це в свою чергу призводить до посилення тяжіння всієї зовнішньої оболонки атома до ядра, відповідно цьому і радіус атомів зменшується при переміщенні від титану (0,147 нм) до заліза (0,126 нм) [218].

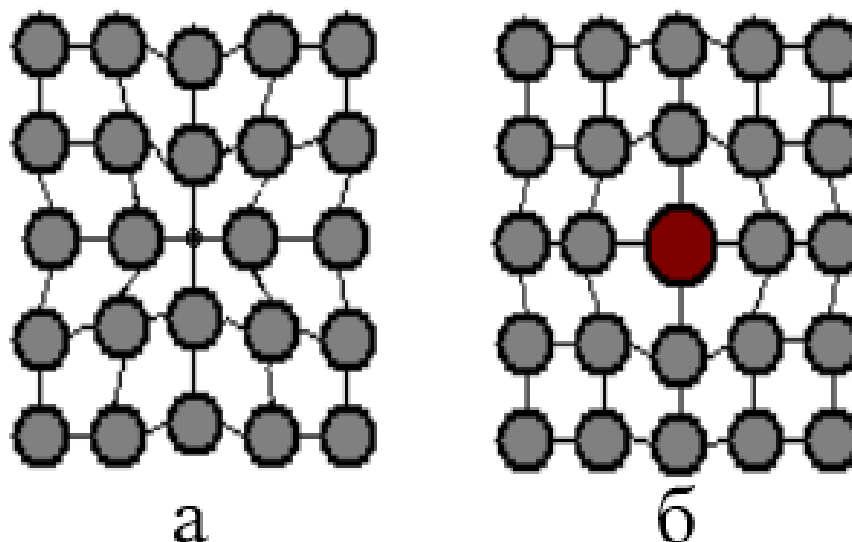


Рис. 4.19. Схема впливу атому заміщення на кристалічну ґратку:

а – меншого розміру; б – більшого розміру

Виходячи з отриманих даних рентгенівського фазового аналізу видно, що у фазовому складі досліджуваного сплаву, незалежно від вихідного стану, відсутні сліди α -твердого розчину. Легування титану залізом і марганцем дозволяє стабілізувати ОЦК-твердий розчин при кімнатній температурі, що повинно забезпечити вищу кількість поглиненого водню, оскільки воднева ємність β -фази значно вище, ніж α -фази [219].

На прикладі параметрів кристалічних ґраток ОЦК-твердого розчину для сплаву $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ $a=0,3344\pm0,0009$ (нм) (розділ 4.1) та для досліджуваного сплаву $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$ $a=0,3146\pm0,0009$ (нм) чітко видно, що повна заміна цирконію (атомний радіус якого 0,160 нм) на залізо (атомний радіус 0,126 нм) очікувано призвела до зменшення параметрів ґратки. Це підтверджує запропоновану у розділі 3 ідею, стосовно того, що розмір атома є критичним фактором при легуванні, який, визначаючи параметр кристалічної ґратки, і

відповідно цьому об'єм елементарної комірки та радіус міжвузля, може суттєво впливати на показники водневої ємності.

4.3.1.2. Взаємодія з воднем двофазного сплаву зі структурою інтерметаліду типу АВ та ОЦК-твердого розчину.

Оскільки відповідно до даних оптичної мікроскопії та рентгенівського фазового аналізу структура досліджуваного сплаву незалежно від вихідного стану (литий або відпалений) складається з інтерметаліду $Ti(Fe,Mn)$ (який, відповідно до літературних даних, здатен поглинати водень при кімнатній температурі [214]) та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину (який входить в склад раніше досліджених сплавів систем $Ti-Zr-Mn$ та $Ti-Zr-Mn-V$), то було вирішено і водневосорбційні властивості даного сплаву досліджувати при тих же умовах гідрування: кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа. Досліджуваний сплав у обох станах було витримано при вказаних умовах впродовж 24 годин, але вказані параметри гідрування не призвели до активації поверхні і відповідно до активного поглинання. Поглинання водню було зафіксовано лише в процесі нагрівання (рис. 4.20) і впродовж ізобарно-ізотермічної витримки при температурах 510-540 °С при вказаному тиску.

По відхиленню від лінійної залежності зміни тиску від температури було встановлено, що температура початку інтенсивного поглинання водню при першому гідруванні для досліджуваного сплаву, незалежно від вихідного стану, становить $\sim 500 \pm 10$ °С (рис. 4.20). Разом з тим, було визначено, що швидкості поглинання на початковому етапі відрізнялися вдвічі: $\sim 0,006$ мас.% / хв для литого стану та $\sim 0,003$ мас.% / хв для відпаленого. При досягненні сплавом концентрації водню $\sim 0,47$ мас.% ($H/Me \sim 0,24$) у литому стані та $\sim 0,2$ мас.% ($H/Me \sim 0,1$) у відпаленому, процес поглинання зупиняється. Подальша витримка впродовж однієї години до відновлення процесу поглинання водню не призводить. Однак поглинання водню відновлюється при охолодженні нижче 200 °С. При кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа для досліджуваного

сплаву воднева ємність становить 2,39 мас.% (H/Me ~ 1,24) у литому стані та 2,07 мас.% (H/Me ~ 1,07) у відпаленому.

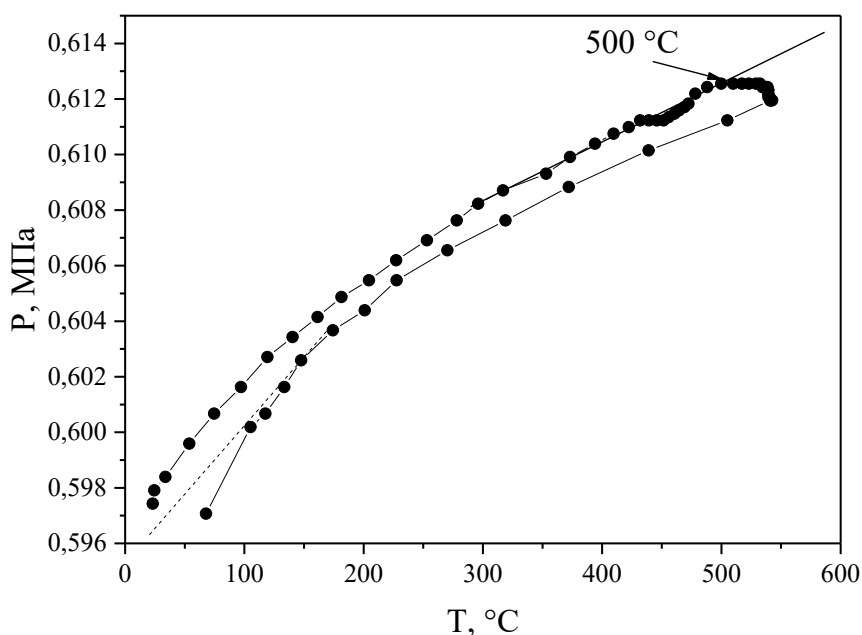


Рис. 4.20. Зміна тиску водню в реакторі в залежності від температури при першому гідруванні сплаву $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$

З огляду на температуру початку активного поглинання та швидкість поглинання водню для досліджуваного сплаву (незалежно від вихідного стану) можна стверджувати, що процес гідрування розпочинається з ОЦК-твердого розчину на основі титану. Зроблений висновок базується на літературних даних, бо відповідно до результатів представлених в роботах [62,60,61], титан та ОЦК-тверді розчини на його основі активно взаємодіють з воднем саме в інтервалі температур 400-600 °C, а сам процес утворення дігидриду займає декілька годин внаслідок досить низької швидкості взаємодії. Найімовірніше за все, початок процесу активного поглинання водню при вказаних температурах (400-600 °C) пов'язаний з розтріскуванням та руйнацією оксидних плівок, які завжди присутні на поверхні титану та є бар'єром для проникнення водню в матеріал. Також відповідно до даних [163] гідрид на основі інтерметаліду TiFe розкладається при кімнатній температурі внаслідок зняття тиску водню, а це означає, що при

температурі в 500 °С процес десорбції водню буде переважати над сорбцією, тому утворення гідриду є неможливим.

Зменшення щільності та, відповідно, більший об'єм δ-гідриду, якій утворюється, у порівнянні з вихідним ОЦК-твердим розчином, ведуть до утворення тріщин, які не тільки розпушують матеріал по всьому об'єму зразка, але і створюють поверхні, чисті від оксидної плівки, що сприяє відновленню процесу поглинання під час охолодження. Також поновлення процесу поглинання водню пов'язане не лише з активацією сплаву з утворенням нових поверхонь без оксидних бар'єрів; як відомо, рівноважна концентрація водню в металі тим вища, чим нижча температура, тому зі зниженням температури (при незмінному тиску) очікувано відбувається поновлення процесу поглинання.

Як видно на рисунку 4.20 при охолодженні нижче 200 °С спостерігається поновлення процесу активного поглинання. Даний факт можна пояснити тим, що при температурі гідрування 510-520 °С відбувається утворення тільки гідриду на основі ОЦК-твердого розчину (виходячи з кількості поглинутого водню при температурі гідрування), тоді як нижче температури 200 °С розпочинається активна взаємодія водню з інтерметалідом. Раніше нами було показано [66], що максимальна швидкість виділення водню з гідриду, отриманому на основі інтерметаліду, досягається при температурі 260 °С. Саме тому при охолодженні під тиском водню 0,6 МПа досліджуваного сплаву, незалежно від вихідного стану, нижче температури 200 °С, коли сорбція водню для інтерметаліду починає переважати над десорбцією, відбувається поновлення процесу поглинання.

Незалежно від вихідного стану при насиченні досліджуваного сплаву воднем, внаслідок суттєвого збільшення розміру елементарної комірки відбувається утворення великих внутрішніх напружень, які й призводять до повної руйнації монолітного зразка до стану порошку. Аналіз отриманого продукту гідрування, незалежно від вихідного стану сплаву, показав, що після першого гідрування утворюється порошок розміром від 1 до 300 мкм.

Пояснити зниження швидкості поглинання, при температурі гідрування, а також загальної кількості поглиненого водню сплавом у відпаленому стані,

можна зменшенням кількості ОЦК-твердого розчину після відпалу, оскільки гідрид на основі інтерметаліду має значно меншу водневу ємність, у порівнянні з гідридом на основі ОЦК-твердого розчину [217].

Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу при насиченні досліджуваного сплаву воднем у литому та відпаленому стані утворюються тільки гідриди на основі вихідних фаз (рис. 4.21). Отриманий продукт гідрування складається з гідриду на основі інтерметаліду Ti(Fe,Mn) з параметрами елементарної комірки $a=0,6688\pm0,0009$ (нм) для литого стану, та $a=0,6669\pm0,0009$ (нм) для відпаленого, а також δ -гідриду з параметрами елементарної комірки $a=0,4451\pm0,0009$ (нм) для литого стану, та $a=0,4440\pm0,0009$ (нм) для відпаленого. Також у фазовому складі був присутній інтерметалід Ti(Fe,Mn) який не провзаємодіяв з воднем.

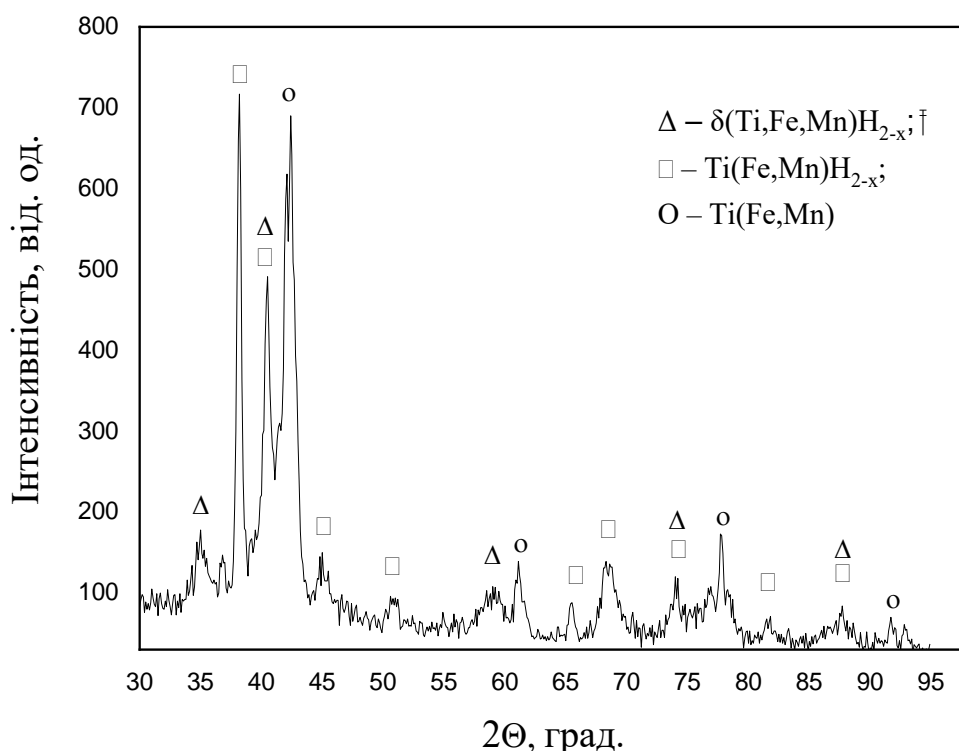


Рис. 4.21. Дифрактограма гідрованого сплаву

Присутність слідів негідрованого інтерметаліду Ti(Fe,Mn) можна пояснити тим, що при знятті тиску відбувається часткове розкладання відповідного гідриду [163], що супроводжується виділенням водню зі зразків. Це

підтверджується тим, що в сплаві при кімнатній температурі та атмосферному тиску концентрація поглинутого водню в литому стані знижується до 1,9 мас. % (H/Me ~ 0,98), а у відпаленому до 1,65 мас.% (H/Me ~ 0,85). Подальша витримка зразків впродовж 24 годин при атмосферному тиску і кімнатній температурі до відновлення процесу дегідрування не призводить. Відповідно до літературних даних, гідрид на основі інтерметаліду TiFe може повністю розкладатися без застосування нагріву, виключно внаслідок зняття тиску водню [163]. Для досліджуваного сплаву $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$ відбувається лише часткова десорбція, це пов'язано з тим, що легування марганцем призводить до підвищення стійкості отриманого гідриду.

Виходячи з отриманих даних рентгенівського фазового аналізу можна стверджувати, що декомпозиціювання фаз (утворення нових фаз або об'єднання існуючих при насиченні воднем) не відбувається, а утворюються лише гідриди на основі вихідних фаз.

Поновити процес виділення водню при кімнатній температурі вдалося внаслідок зниження тиску до 0,0002 МПа, це дозволило понизити концентрацію водню у гідриді, отриманого на основі сплаву у литому стані, до 1,23 мас.% (H/Me ~ 0,63), а у відпаленому - до 1,38 мас.% (H/Me ~ 0,71). Подальша витримка сплаву впродовж 24 годин при вказаному тиску і кімнатній температурі до відновлення процесу виділення водню не призвела. Відновлення виділення водню розпочалось лише при подальшому пониженні тиску водню. При такій обробці вдалося понизити концентрацію поглинутого водню в литому стані до 0,69 мас.% (H/Me ~ 0,35), а у відпаленому до 0,53 мас. % (H/Me ~ 0,27). Подальше виділення водню спостерігалось лише при нагріванні до температури 540 °С, це дозволило понизити концентрацію поглинутого водню у гідриді, отриманому на основі сплаву у литого стану до 0,24 мас.% (H/Me ~ 0,11), а у відпаленому - до 0,06 мас.% (H/Me ~ 0,03) (рис. 4.22).

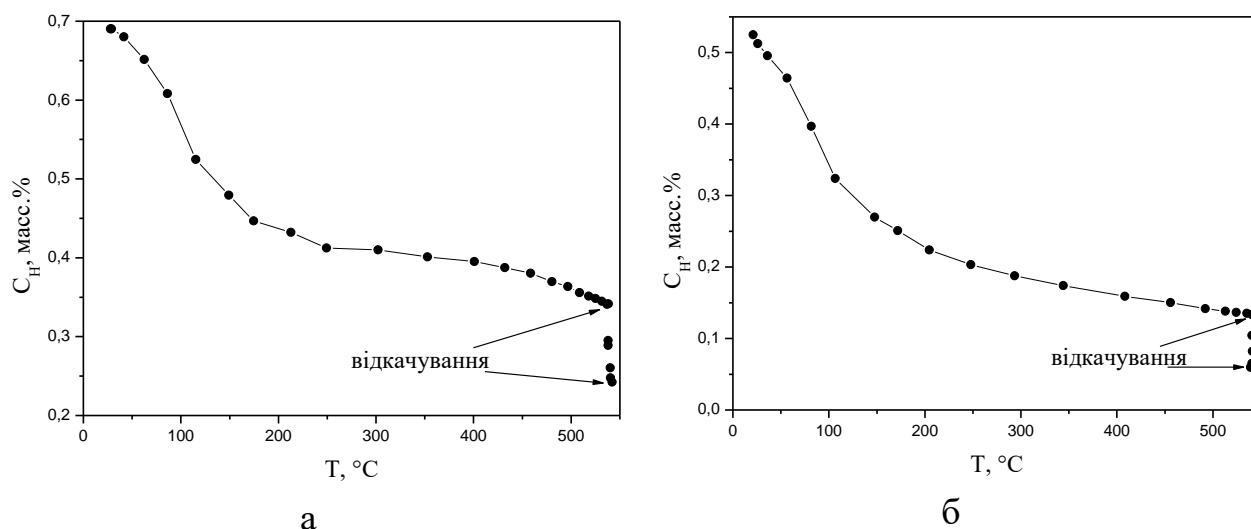


Рис. 4.22. Залежність кількості залишкового водню від температури десорбції: а – литий стан; б – відпалений

З наведеного сплаву при зазначеному режимі обробки вдалося видалити $\sim 89\%$ від поглинутої кількості водню для литого стану, та $\sim 97\%$ водню для відпаленого. Різну кількість видаленого водню можна пояснити різною кількістю ОЦК-твердого розчину в цих станах.

Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу після процесу виділення водню в структурі сплаву присутній інтерметалід $Ti(Fe,Mn)$ з параметрами елементарної комірки $a=0,3018\pm0,0009$ (нм) для литого стану, та $a=0,3013\pm0,0009$ (нм) для відпаленого. Також присутній ОЦК-твердий розчин з параметрами елементарної комірки $a=0,3457\pm0,0009$ (нм) для литого стану, та $a=0,3167\pm0,0009$ (нм) для відпаленого.

Порівнюючи параметри кристалічних ґраток у вихідному стані та після часткової десорбції, для сплаву у литому та відпаленому стані можна стверджувати, що при такому режимі дегідрування вдається видалити весь водень з гідриду на основі інтерметаліду $Ti(Fe,Mn)$, а також розкласти δ -гідрид. По параметру кристалічної ґратки чітко видно, що водень, який залишився, знаходиться в ОЦК-твердому розчині.

Оскільки для сплавів-накопичувачів водню особливо важливою характеристикою є зберігання водневосорбційних властивостей при багаторазовому циклі сорбції-десорбції водню, то для досліджуваного сплаву у

литому та відпаленому стані було проведено відповідне дослідження. Для досліджуваного сплаву в обох станах, другий цикл сорбції розпочався при кімнатній температурі та абсолютному тиску водню 0,21 МПа, вже з перших секунд контакту зразка з воденьмістким середовищем. Так, за перші 5 хвилин сплав в литому стані, при середній швидкості $\sim 0,22$ мас.%/хв, поглинув 1,1 мас.%, а у відпаленому, при середній швидкості $\sim 0,36$ мас.%/хв - 1,8 мас.%. Подальша витримка при тому ж тиску призводить до істотного уповільнення процесу поглинання водню сплавом, при цьому швидкість знижується до $\sim 0,035$ мас.%/хв для литого стану та 0,02 мас.%/хв для відпаленого. Кількість поглиненого водню після другого циклу гідрування, в межах похибки вимірювання, співпадає з аналогічним для першого циклу. З огляду на температуру початку активного поглинання і його швидкість для обох станів, можна стверджувати, що процес повторного гідрування активованого попереднім циклом сорбція-десорбція зразка розпочинається на кристалах інтерметаліду $\text{Ti(Fe,Mn)} [220]$, тоді як роль матричного ОЦК-твердого розчину вже менш істотна. Таке поліпшення водневосорбційних властивостей (зниження температури гідрування від 500 °С до кімнатної, а також тиску водню від 0,6 до 0,21 МПа) сплаву незалежно від вихідного стану (литий, відпалений) можна пояснити руйнуванням монолітного зразка до стану порошку, а також зниженням концентрації кисню на поверхні частинок в результаті його взаємодії з атомарним воднем, що виділяється при першій десорбції.

Виходячи із вище викладеного чітко видно, що повна заміна інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса) на тип АВ призвела до погіршення водневосорбційних властивостей, а саме до неможливості проведення першого гідрування при м'яких термобаричних умовах. Також на прикладі ОЦК-твердого розчину було показано, що повна заміна цирконію на залізо призводить до суттєвого зменшення параметру кристалічної ґратки, і відповідно цьому, до зменшення радіусу міжвузлів де розміщуються атоми водню при розчиненні. Тобто, це підтверджує запропоновану в розділі 3 ідею стосовно того, що при виборі

елементу для легування, потрібно керуватися його атомним радіусом та здатністю утворювати з воднем стійку хімічну сполуку.

4.3.2. Дослідження водневосорбційних властивостей гетерофазних сплавів

В розділі 4.3.1. було показано, що зміна типу інтерметаліду AB_2 (фаза Лавеса) на інтерметалід AB призводить до неможливості гідрування сплавів при м'яких умовах (кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа). Проте, було показано, що дана заміна дозволяє виділяти до 70 % від поглинутої кількості водню без застосування нагріву (що дуже важливо при практичному застосуванні).

З літературних даних [221] було встановлено, що присутність у складі сплавів інтерметаліду $TiFe_2$ (фаза Лавеса) полегшує активаційні процеси взаємодії з воднем двофазних структур, проте даний інтерметалід не взаємодіє з воднем при фізико-хімічних умовах гідрування інтерметаліду $TiFe$ [222], а, отже, його присутність навіть в незначній кількості призводить до зниження водневої ємності сплаву. В роботі [223] було дано пояснення відсутності взаємодії інтерметаліду $TiFe_2$ з воднем. Автор стверджує, що відсутність взаємодії пов'язана з наявністю на поверхні кристалів інтерметаліду $TiFe_2$ великої кількості заліза ($Fe:Ti=17:1$) яке створює бар'єр для проникнення водню. Також автором показано, що при легуванні інтерметаліду $TiFe_2$ (фаза Лавеса) ванадієм, кількість заліза на поверхні кристалів суттєво знижується ($Fe:Ti=2,5:1$), а водневосорбційні властивості при цьому суттєво покращуються. В роботі [133] при дослідженні водневосорбційних властивостей гетерофазних сплавів системи $Ti-Fe-Mn$ було показано, що легування інтерметаліду $TiFe_2$ марганцем також покращує його сорбційні властивості.

Виходячи з усього вище викладеного, є доцільним встановити вплив присутності інтерметаліду $Ti(Fe,Mn)_2$ (фаза Лавеса) на водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду $Ti(Fe,Mn)$ та співіснуючого з ним ОЦК- твердого розчину.

Відповідно до діаграми стану системи Ti-Fe-Mn [216] для дослідження було обрано два сплави (відповідні склади на представленій діаграмі (рис. 4.16) зображено червоним кольором, та відмічені цифрами 1 та 2) таким чином, щоб їхня структура складалась з трьох фаз: інтерметалідів $Ti(Fe,Mn)$ і $Ti(Fe,Mn)_2$ (фаза Лавеса) та співіснуючого з ними ОЦК- твердого розчину (в кількості не більше ніж 35 %). Крім цього для встановлення впливу присутності інтерметаліду $Ti(Fe,Mn)_2$ (фаза Лавеса) на водневосорбційні властивості, сплави обиралися таким чином, щоб в одному сплаві дана фаза була основною (сплав 2 на діаграмі), а в іншому були присутні тільки її сліди (сплав 1 на діаграмі) (табл. 4.4). Оскільки при дослідженні водневосорбційних властивостей сплаву $Ti_{57,2}Fe_{21,2}Mn_{21,6}$ (розділ 4.3.2.) було показано, що термічна обробка суттєво не впливає на кінетику процесів сорбції-десорбції водню, але при цьому призводить до суттєвої втрати у кількості поглинутого водню, тому було вирішено подальші дослідження у даній системі проводити виключно на сплавах в литому стані.

Таблиця 4.4. Номінальний склад сплавів

Сплав	Склад сплавів					
	ат. %			мас. %		
	Ti	Fe	Mn	Ti	Fe	Mn
1	54	20	26	50,39	21,77	27,84
2	51	13	36	47,45	14,11	38,44

4.3.2.1. Дослідження структури та фазового складу сплавів

Для того, щоб встановити чи відповідає фазовий склад виплавлених сплавів обраним відповідно до діаграми стану, а також виявити зміни, які відбулися в інтерметаліді типу AB_2 (фаза Лавеса) при повній заміні цирконію на залізо, методом рентгенівського фазового аналізу було перевірено фазовий склад (рис. 4.23) та розраховано параметри кристалічних ґраток співіснуючих фаз. Так у структурі досліджуваних сплавів присутні інтерметалід $Ti(Fe,Mn)$ з параметрами елементарної комірки $a=0,3014\pm0,0009$ (нм) для сплаву $Ti_{54}Fe_{20}Mn_{26}$ та $a=0,3009\pm0,0009$ (нм) для $Ti_{51}Fe_{13}Mn_{36}$, та ОЦК-твердий розчин з

параметрами елементарної комірки $a=0,3135\pm0,0009$ (нм) та $a=0,3117\pm0,0009$ (нм) відповідно. Також було підтверджено присутність гексагональної фази Лавеса типу C14 $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_2$ з параметрами елементарної комірки $a=0,4903\pm0,0009$ (нм) $c=0,8045\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ та $a=0,4909\pm0,0009$ (нм) $c=0,8056\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$.

Так як відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу у фазовому складі досліджуваних сплавів відсутні сліди α -твердого розчину, це свідчить про те, що вказаної кількості марганцю і заліза було достатньо для стабілізації усього ОЦК-твердого розчину при кімнатній температурі.

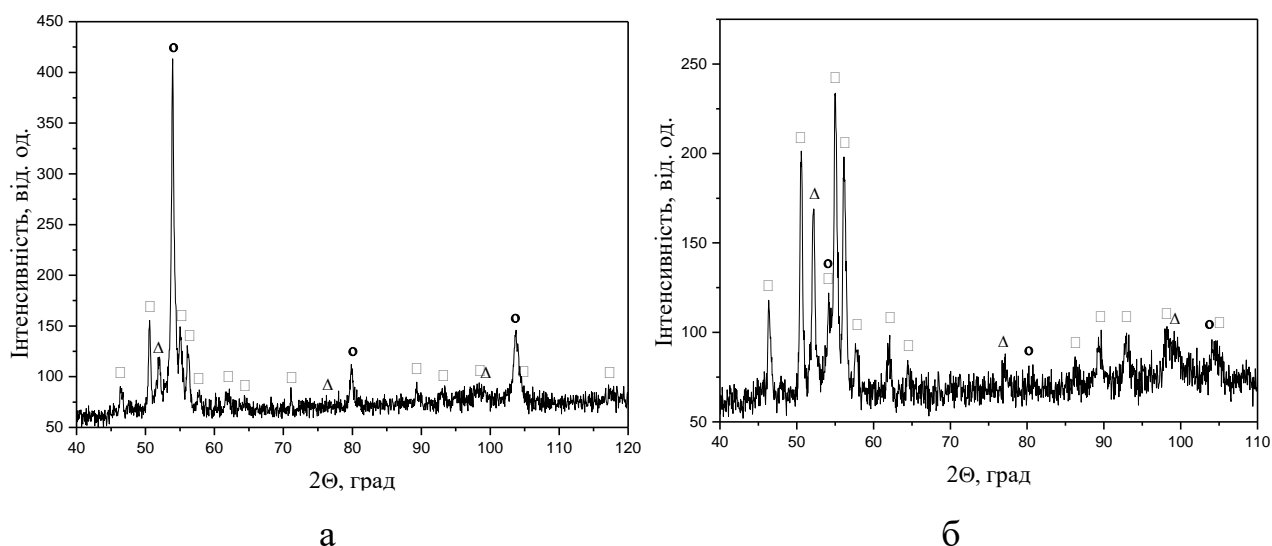


Рис. 4.23. Дифрактограми литих сплавів: а - $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$; б - $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$.

Δ – $\beta(\text{Ti},\text{Fe},\text{Mn})$; О – $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})$; \square – $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_2$

На прикладі параметрів кристалічних ґраток фази Лавеса для сплаву $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ $a=0,5165\pm0,0009$ (нм) $c=0,8485\pm0,0009$ (нм) та досліджуваних сплавів $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ $a=0,4903\pm0,0009$ (нм) $c=0,8045\pm0,0009$ (нм) та $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ $a=0,4909\pm0,0009$ (нм) $c=0,8056\pm0,0009$ (нм) підтверджується зроблений в розділі 4.3.1. висновок, що повна заміна цирконію (атомний радіус 0,160 нм) на залізо (атомний радіус 0,126 нм) очікувано призводить до зменшення параметрів ґратки, і відповідно цьому об'єму елементарної комірки та радіусу тетраедричних міжвузлів (рис. 4.24), де локалізуються атоми водню при

розчиненні, що негативно вплине на водневу ємність даної фази та сплаву в цілому.

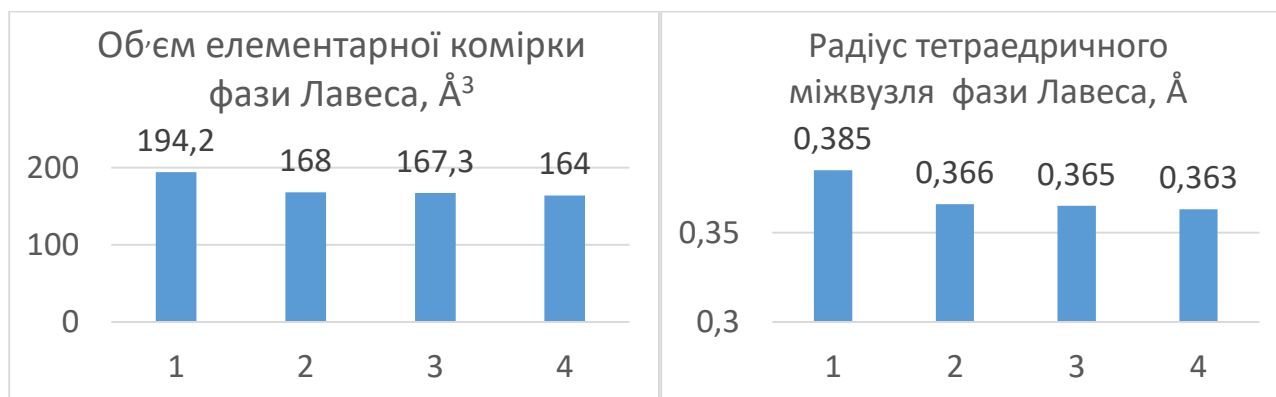
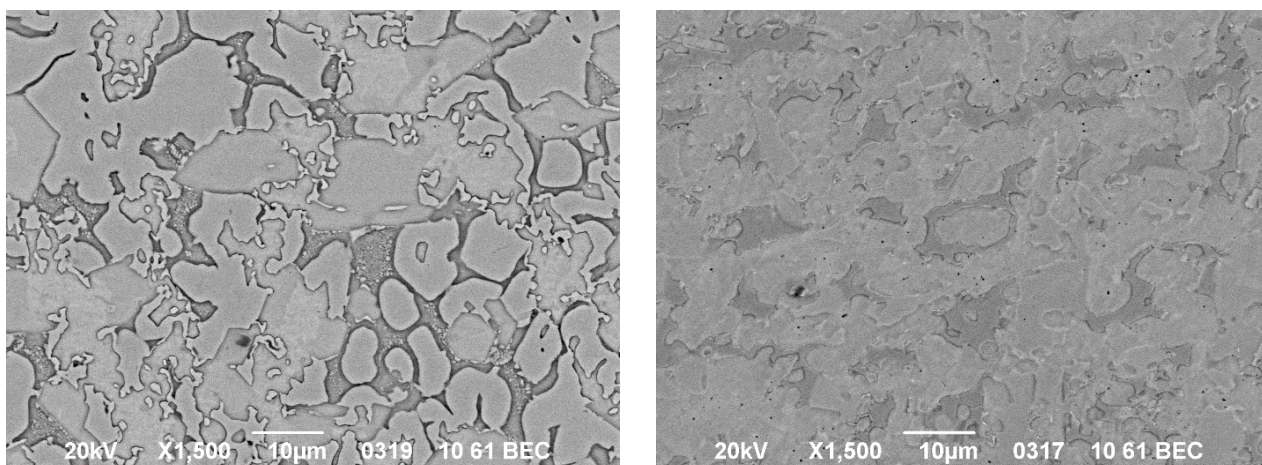


Рис. 4.24. Об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса типу C14 для сплаву: 1 - $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$; 2 - $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$; 3 - $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$; 4 - TiMn_2 [91]

Окрім встановлення присутності очікуваних фаз, було важливим перевірити їх співвідношення в сплавах різного складу. Так за допомогою скануючої електронної мікроскопії, підтверджено дані рентгенівського фазового аналізу, проте, що структура досліджуваних сплавів складається із трьох фаз (рис. 4.25). Для ідентифікації кожної з фаз за допомогою метода EDAX було визначено їх хімічний склад (табл. 4.5), а за допомогою програми ImageJ було визначено кількість кожної з фаз.

За допомогою програми ImageJ було встановлено, що для обох досліджуваних сплавів площа структурної складової інтерметаліду становить в межах 450...1200 мкм². Відповідно до даних локального рентгеноспектрального аналізу та програми ImageJ, в обох досліджуваних сплавах кристали темної фази відповідають ОЦК-твердому розчину (Ti,Fe,Mn), а їх кількість на рівні 20,1 % для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ та 25,1 % для $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ відповідно. У сплаві $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ сірі кристали відповідають інтерметаліду Ti(Fe,Mn), вміст якого в сплаві складає 70,7 %, а світлі - інтерметаліду $\text{Ti}(\text{Fe,Mn})_2$ фаза Лавеса (9,2 %), а у сплаві $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$, навпаки, вміст фази Лавеса складає 68,8 % (сірі кристали) і 6,1 % інтерметаліду Ti(Fe,Mn), які є світлими.



а

б

Рис. 4.25. Мікроструктура сплавів в литому стані: а - $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$; б - $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$.

Таблиця 4.5. Хімічний склад співіснуючих фаз

Сплав	фаза	склад фаз, $\pm 0,03$ ат. %
$\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$	фаза Лавеса	44,46Ti-20,9Fe-34,64Mn
	ОЦК-твердий розчин	66,4Ti-9,97Fe-23,63Mn
	інтерметалід Ti(Fe,Mn)	55,26Ti-22,23Fe-22,51Mn
$\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$	фаза Лавеса	45,98Ti-14,74Fe-39,28Mn
	ОЦК-твердий розчин	65,75Ti-13,15Fe-21,1Mn
	інтерметалід Ti(Fe,Mn)	55,16Ti-22,83Fe-22,01Mn

Ще одним опосередкованим підтвердженням співвідношення кількості фаз у досліджуваних сплавів є інтенсивність рефлексів на представлених дифрактограмах (рис. 4.23), незважаючи на те, що сплави знаходяться у литому стані, а інтенсивність рефлексів для литої структури – це як правило, не показник взаємної кількості фаз, бо значна текстура при наявності великих фазових складових здатна суттєво змінити картину. В цьому випадку структура сплавів досить дисперсна, тому, це не спотворює загальну картину співвідношення фаз у сплаві. Видно, що у сплаві $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ інтенсивність рефлексів інтерметаліду Ti(Fe,Mn) у порівнянні з іншими фазами найбільша, а у сплаві $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ найбільшою є інтенсивність рефлексів фази Лавеса $\text{Ti}(\text{Fe,Mn})_2$.

З порівняння представлених даних локального рентгеноспектрального та рентгенівського фазового аналізу для досліджуваних сплавів добре видно, що параметр кристалічної ґратки кожної з фаз чітко корелює з її хімічним складом. Так збільшення кількості титана (атомний радіус 0,147 нм) та/або марганцю (атомний радіус 0,127 нм) внаслідок зниження кількості заліза (атомний радіус 0,126 нм) у певній фазі призводить до зростання параметру кристалічної ґратки, а це в свою чергу, ще раз підтверджує ідею запропоновану в розділі 3 про критерій вибору легувального компонента.

4.3.2.2. Вплив присутності інтерметаліду типу AB_2 на взаємодію з воднем гетерофазних сплавів

Оскільки відповідно до даних скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського фазового аналізу структура досліджуваних сплавів складається з інтерметаліду $Ti(Fe,Mn)$, ОЦК-твердого розчину, а також містить ще один інтерметалід (фаза Лавеса в різній кількості як і у раніше досліджених сплавів розділ 4.1 та 4.2), то і водневосорбційні властивості було вирішено досліджувати при тих же параметрах гідрування, кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа. Досліджувані сплави було витримано при кімнатній температурі й абсолютному тиску водню 0,6 МПа впродовж 24 годин, але вказані параметри гідрування не призвели до активного поглинання водню. Було зроблено припущення, що стан поверхні, яка є у неактивованому стані, заважає інтенсивній сорбції водню. Для активації поверхні сплави було додатково витримано при вказаних параметрах впродовж 48 годин, але збільшення часу не призвело до активації поверхні і, відповідно, помітного поглинання водню.

Можна припустити, що відсутність активного поглинання водню при кімнатній температурі, для сплаву $Ti_{54}Fe_{20}Mn_{26}$, при першому гідруванні пов'язана з малою кількістю фази Лавеса (до 10 %) у складі сплаву. Проте у сплаві $Ti_{51}Fe_{13}Mn_{36}$, де фаза Лавеса є основою, і площа поверхні кристалітів корелює з відповідними даними для гетерофазних сплавів системи $Ti-Zr-Mn-V$, також активація поверхні зразка при м'яких умовах не відбулась. Пояснити

зниження каталітичної здатності фази Лавеса в системі Ti-Fe-Mn, у порівнянні з фазою Лавеса в системах Ti-Zr-Mn та Ti-Zr-Mn-V наступними факторами. По-перше, зменшується об'єм елементарної комірки на 15 %, і відповідно цьому радіус тетраедричного міжвузля на 5 % (рис. 4.24). По-друге, впливає окиснена поверхня, що складається, як було зазначено у роботі [209], в основному, з оксидів TiO_2 та Fe_2O_3 . По-третє, відповідно до літературних [223] даних, відсутність активації також може бути пов'язана із наявністю на поверхні кристалів фази Лавеса великої кількості заліза, яке створює бар'єр для проникнення водню.

Активне поглинання водню було зафіксовано лише в процесі нагрівання (рис. 4.26) і впродовж ізобарно-ізотермічної витримки.

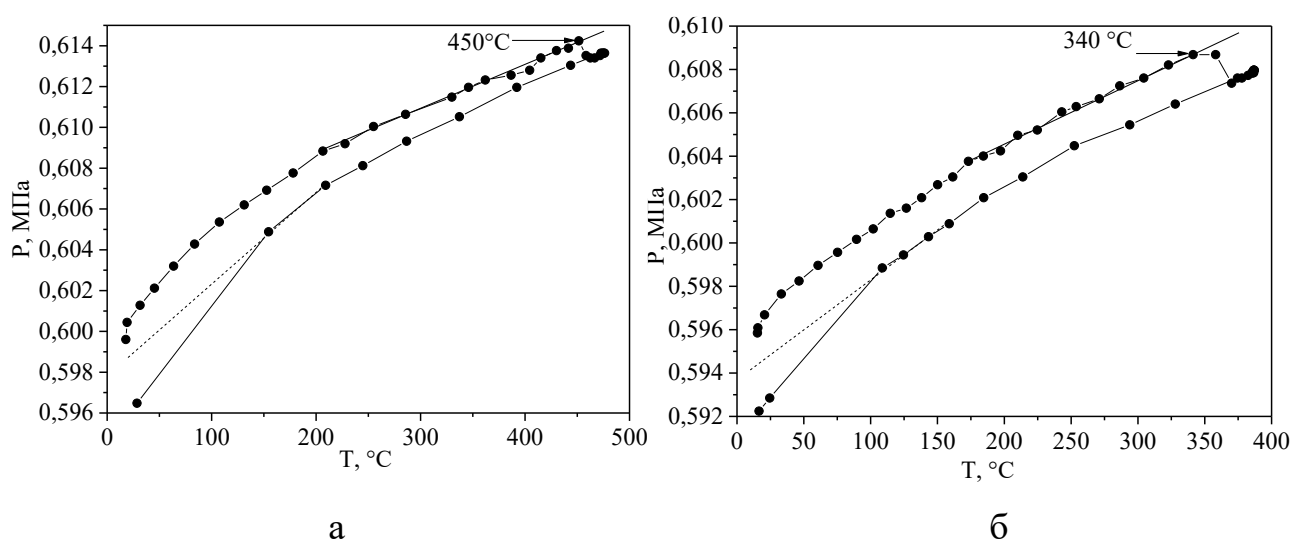


Рис. 4.26. Зміна тиску водню в реакторі в залежності від температури при першому гідруванні сплаву: а - $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$; б - $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$

По відхиленню від лінійної залежності зміни тиску від температури було встановлено, що температура початку інтенсивного поглинання водню при першому гідруванні для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ становить ~ 450 $^{\circ}\text{C}$, а для сплаву $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ ~ 340 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.26), а швидкість поглинання $\sim 0,0065$ мас.%/хв., та $\sim 0,007$ мас.%/хв. відповідно. При досягненні концентрації водню $\sim 0,36$ мас.% ($\text{H/Me} \sim 0,18$) для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ і $\sim 0,7$ мас.% ($\text{H/Me} \sim 0,36$) для $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$,

процес поглинання зупиняється. Подальша витримка впродовж 20 хвилин при вказаних параметрах гідрування до поновлення процесу поглинання водню не призвела. Однак поглинання водню відновлювалося при охолодженні нижче 150 °С. Відновлення процесу поглинання водню для досліджуваних сплавів нижче 150 °С, як уже зазначалось вище, пов'язано з початком активного поглинання інтерметалідами. При кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа воднева ємність становить 2,06 мас.% (Н/Ме ~ 1,07) для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ та 1,90 мас.% (Н/Ме ~ 1,0) для $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$. З отриманих температур початку активного поглинання можна стверджувати, що активація зразків відбувається на кристалах ОЦК-твердого розчину. Бо вказані температури корелюють з температурним інтервалом гідруванням титану та ОЦК-твердих розчинів на його основі [63].

Порівнюючи кількість поглинутого водню (рис. 4.27) для досліджуваних сплавів та сплаву $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ видно, що вона суттєво знизилась. Це пов'язано з тим, що знизилась загальна кількість компоненту здатного взаємодіяти з воднем від 66,3 ат.% до 51 ат.%, а також об'єм елементарної комірки фази Лавеса на 15 %.



Рис. 4.27. Кількість поглинутого водню сплавом: 1 – $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$; 2 – $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$; 3 – $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$

Порівнюючи температуру активного поглинання водню при першому гідруванні для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ з раніше дослідженим $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$ (температура початку активного поглинання 500 °С) можна стверджувати, що

поява у структурі сплаву фази Лавеса Ti(Fe,Mn)_2 (навіть у кількості до 10 %) призводить до пониження температури активного поглинання на 50 °C та підвищення швидкості взаємодії з воднем. Суттєве збільшення у структурі сплаву $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ кількості фази Лавеса Ti(Fe,Mn)_{2-x} (від 9,2 до 68,8 %) призводить до ще більшого пониження температури активного поглинання на 110 °C (у порівнянні зі сплавом $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$) та підвищення швидкості поглинання водню, але при цьому одночасно знижується і воднева ємність сплаву. Хоча в структурі сплаву $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ більша, ніж у сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$, кількість ОЦК-твердого розчину з високою водневою ємністю, його загальна воднева ємність менша. Зниження загальної водневої ємності сплаву $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ можна пояснити збільшенням у його структурі кількості фази Лавеса, оскільки вона має у своєму складі більшу кількість компонентів які не взаємодіють з воднем (залізо, марганець) у порівнянні з інтерметалідом Ti(Fe,Mn) , тому, відповідно воднева ємність сплаву і є меншою.

Для обох досліджуваних сплавів, внаслідок суттєвого збільшення розміру елементарної комірки співіснуючих фаз під час розчинення водню відбувається утворення великих внутрішніх напружень, які й призводять до повної руйнації монолітного зразка до стану порошку. Аналіз отриманого продукту гідрування для досліджуваних сплавів показав, що розмір отриманого порошку співпадає з розміром для раніше дослідженого сплаву $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$.

Методом рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що при насиченні досліджуваних сплавів воднем декомпозиціювання фаз (утворення нових фаз при насиченні воднем) не відбувається, а утворюються лише гідриди на основі вихідних фаз (рис. 4.28).

Отриманий продукт гідрування складається з гідриду на основі інтерметаліду Ti(Fe,Mn) з параметрами елементарної комірки $a=0,6690\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ і $a=0,6635\pm0,0009$ (нм) для $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$, та δ -гідриду з параметрами елементарної комірки $a=0,4444\pm0,0009$ (нм) та $a=0,4434\pm0,0009$ (нм) відповідно. Також присутній гідрид на основі гексагональної фази Лавеса типу C14 з параметрами елементарної комірки $a=0,5243\pm0,0009$ (нм)

$c=0,8602\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ та $a=0,5232\pm0,0009$ (нм)
 $c=0,8585\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$.

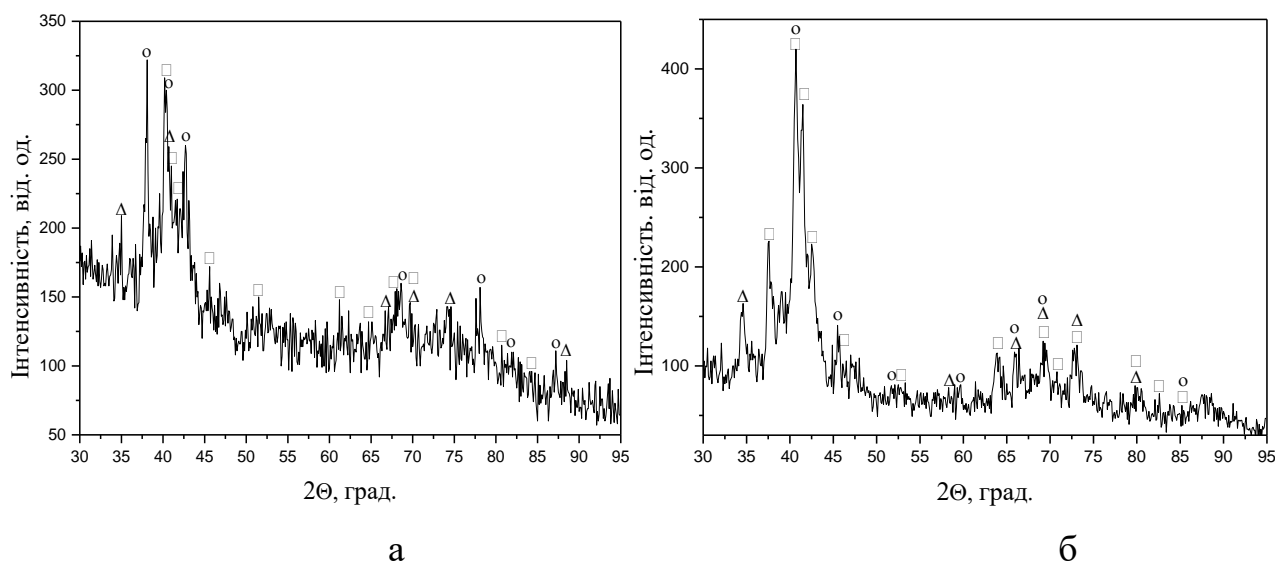


Рис. 4.28. Дифрактограма гідрованого сплаву: а - $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$; б - $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$.

Δ – δ -гідрид; O – $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})\text{H}$; \square – $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{H}$

Процес десорбції водню для сплавів $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ та $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$, має схожий характер із відповідним процесом для сплаву $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$, попри різницю у структурі та фазовому складі.

При кімнатній температурі пониження тиску у камері до 0,1 МПа призводить до початку процесу виділення водню, при цьому воднева ємність в сплаві $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ знижується до 1,43 мас.% ($\text{H}/\text{Me} \sim 0,74$), а у $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ до 1,5 мас.% ($\text{H}/\text{Me} \sim 0,78$). Слід зазначити, що подальша витримка при цьому ж тиску та кімнатній температурі впродовж 24 годин до відновлення процесу десорбції водню не призвела. Тому було вирішено продовжити пониження тиску водню над утвореними гідридами. Пониження тиску до 0,0002 МПа призводить до відновлення процесу десорбції, при цьому концентрація поглинутого водню в сплаві $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ знижується до 1,26 мас.% ($\text{H}/\text{Me} \sim 0,65$), а у $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ до 1,24 мас.% ($\text{H}/\text{Me} \sim 0,64$). Подальше пониження парціального тиску водню нижче за 0,0002 МПа (подальше вакуумування камери) призводить до відновлення процесу десорбції. Застосування такого режиму обробки дозволяє

понизити концентрацію поглинутого водню в сплаві $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ до 0,65 мас.% ($\text{H}/\text{Me} \sim 0,33$), а у $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ до 0,78 мас.% ($\text{H}/\text{Me} \sim 0,4$). Подальше зниження тиску та витримка впродовж 24 годин до відновлення процесу виділення водню не призводять. Процес десорбції водню відновився тільки при нагріванні до температури 540 °С (рис. 4.29). Так при початковому тиску водню 0,0002 МПа нагрів до температури 540 °С призводить до пониження концентрації поглиненого водню в сплаві $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ до 0,21 мас.% ($\text{H}/\text{Me} \sim 0,1$), а у $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ до 0,19 мас.% ($\text{H}/\text{Me} \sim 0,1$).

При такому режимі обробки в обох досліджуваних сплавах вдається виділити $\sim 90\%$ від поглинутої кількості водню.

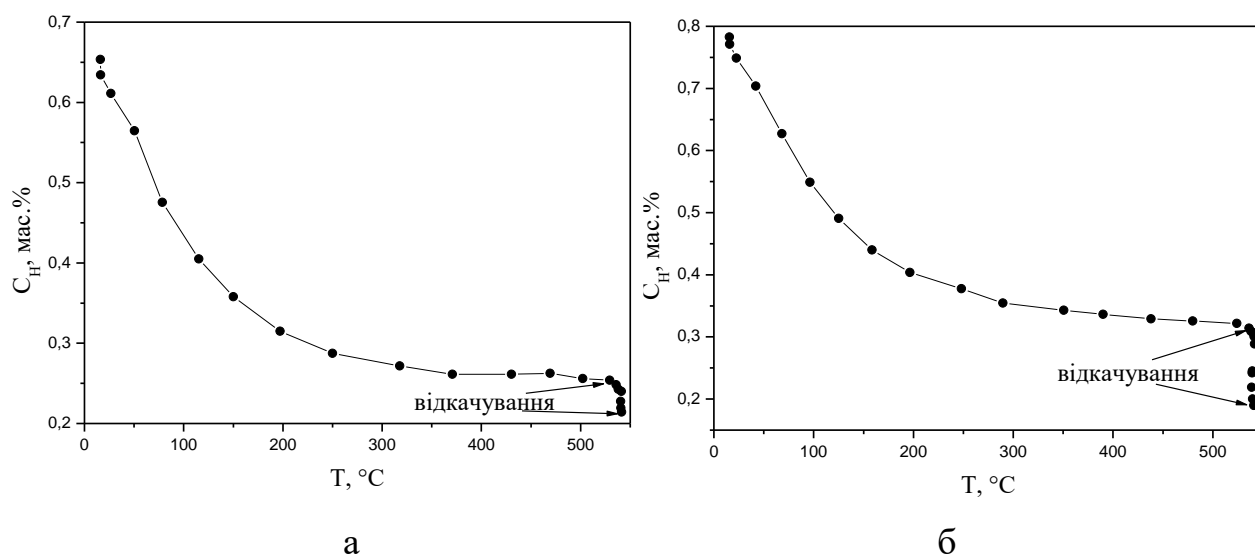


Рис. 4.29. Залежність кількості залишкового водню від температури десорбції:

а - $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$; б - $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$

Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу (рис. 4.30) після процесу виділення водню в структурі досліджуваних сплавів присутні інтерметалід $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})$ з параметрами елементарної комірки $a=0,3013\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ і $a=0,3013\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$, ОЦК-твердий розчин з параметрами елементарної комірки $a=0,3458\pm0,0009$ (нм) та $a=0,3474\pm0,0009$ (нм) відповідно. Також присутня гексагональна фаза Лавеса типу С14 $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_2$ з параметрами елементарної комірки $a=0,4894\pm0,0009$ (нм)

$c=0,8030\pm0,0009$ (нм) для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ та $a=0,4901\pm0,0009$ (нм)
 $c=0,8041\pm0,0009$ (нм) для $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$.

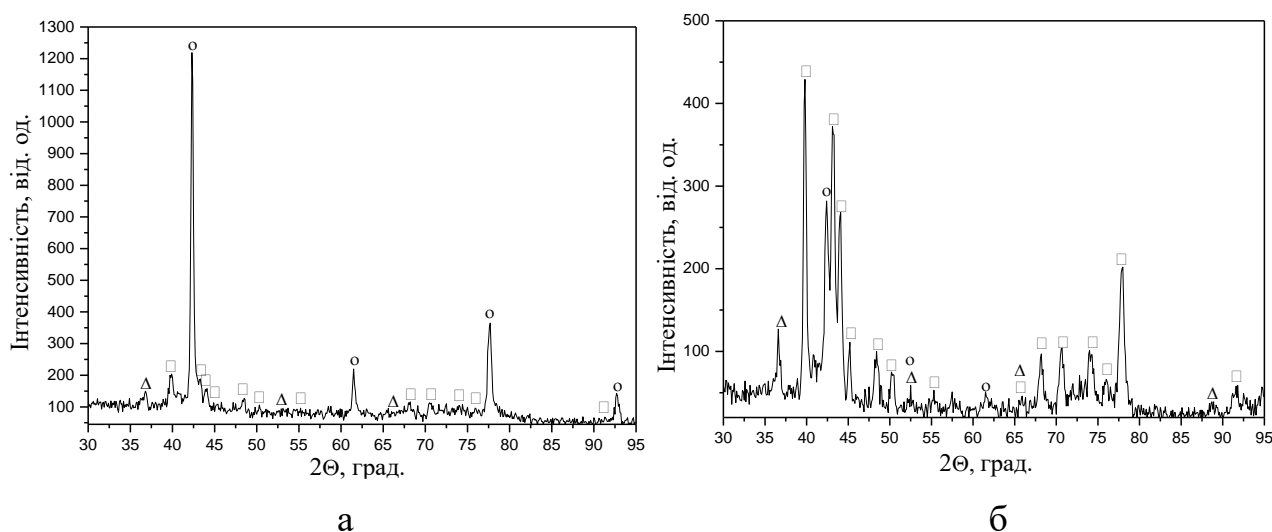


Рис. 4.30. Дифрактограма дегідрованого сплаву: а - $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$; б - $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$.

Δ – $\beta(\text{Ti,Fe,Mn})$; O – Ti(Fe,Mn) ; \square – Ti(Fe,Mn)_2

Порівнюючи дані рентгенівського фазового аналізу для обох сплавів в литому стані, після гідрування та часткової десорбції водню, можна стверджувати, що як і для раніше дослідженого сплаву $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$ при даному режимі обробки виділяється увесь водень з гідридів на основі інтерметалідних фаз, а також вдається розкласти δ -гідрид, отриманий на основі ОЦК-твердого розчину. По суттєвій різниці в параметрах кристалічної ґратки ОЦК-твердого розчину для литого стану (для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ $a=0,3135\pm0,0009$ (нм) та для $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ $a=0,3117\pm0,0009$ (нм)) та після часткової десорбції (для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ $a=0,3458\pm0,0009$ (нм) та для $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ $a=0,3474\pm0,0009$ (нм)) було зроблено висновок про те, що увесь водень, який залишився в матеріалах по завершенню процесу часткової десорбції, знаходиться в ОЦК-твердому розчині.

Оскільки для сплавів сорбентів водню важливою характеристикою є зберігання водневосорбційних властивостей при багаторазовому циклі сорбція-десорбція водню, то для досліджуваних сплавів також було проведено відповідне

дослідження. Другий цикл сорбції водню для сплавів $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ та $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ проводився при тих же параметрах гідрування (кімнатна температура та тиск водню 0,23 МПа), що і для усіх раніше досліджуваних сплавів (розділи 3, 4.1 та 4.2). Слід зазначити, що поглинання водню даними сплавами під час другого циклу, як і усіма раніше дослідженими сплавами, розпочиналося вже з перших секунд контакту зразків з воднем. Так за перші 5 хвилин сплави $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ та $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$, при середній швидкості поглинання $\sim 0,32$ і $0,3$ мас.%/хв, поглинають 1,60 та 1,5 мас.% водню відповідно. Подальша витримка при тому ж тиску водню супроводжується істотним зниженням швидкості поглинання до $\sim 0,017$ мас.%/хв для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ і $0,013$ мас.%/хв для $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$. Другий цикл сорбція-десорбція до збільшення водневої ємності не призвів. Враховуючи температуру початку активного поглинання і швидкість поглинання водню для обох сплавів можна стверджувати, що процес гідрування активованого першим циклом сорбція-десорбція матеріалу, як і для раніше дослідженого сплаву $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$, сплаву, розпочинається з інтерметаліду [220]. Покращення водневосорбційних властивостей для досліджуваних сплавів, як і для раніше дослідженого сплаву $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$, пов'язано з руйнуванням монолітного зразка до стану порошку, а також очищення поверхні частинок від окислів. Під час гідрування активованих (після циклу сорбція-десорбція) сплавів, було зафіксовано самовільне розігрівання реактора, тобто реакція поглинання – екзотермічна.

У даному розділі на прикладі сплавів систем Ti-Zr-Mn та Ti-Zr-Mn-V було показано, що присутність у структурі окрім фази Лавеса певної кількості ОЦК-твердого розчину не погіршує кінетику поглинання водню при першому циклі гідрування, яке відбувається при м'яких термобаричних умовах, але призводить до збільшення загальної кількості поглинутого водню. Завдяки присутності у продукті гідрування δ -гідриду, який було отримано на основі ОЦК-твердого розчину, підвищується термічна стабільність продуктів гідрування, що вимагає вищих температур для виділення усього поглинутого водню, а отже, є

небажаною характеристикою для практичного використання. На прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V було показано, що застосування термічної обробки (відпал впродовж 30 годин при температурі 900 °C) є корисною, оскільки дозволяє скоротити інкубаційний період при гідруванні вдвічі. Тоді як застосування термічної обробки (відпал при температурі 1000 °C впродовж 24 годин) до гетерофазних сплавів системи Ti-Fe-Mn призвело до втрати майже 15 % у водневій ємності сплаву.

На прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V було запропоновано шляхи збільшення кількості поглинутого водню завдяки використанню жорстких умов гідрування. Так підвищення тиску водню від 0,23 до 3 МПа та температури від кімнатної до 400 °C дозволяє збільшити водневу ємність сплавів на 6-7 %. Але врахування витрат, необхідних для нагріву та реалізації високого тиску, у порівнянні зі збільшенням кількості поглинутого водню, показує переваги гідрування при м'яких умовах.

Незалежно від обраної системи й, відповідно, фазового складу, сплави після першого циклу сорбції-десорбції, при послідовних циклах, здатні поглинати водень при м'яких умовах (кімнатна температура та тиск водню 0,23 МПа) з високою швидкістю і за короткий час досягати високих значень водневої ємності. Ця закономірність пов'язана з тим, що при насиченні сплавів воднем відбувається диспергування монолітного зразка до стану порошку з утворенням нових ювенільних поверхонь порошинок, а атомарний водень, який виділяється при десорбції, очищує раніше існуючу поверхню матеріалу від наявних бар'єрних оксидних плівок, що прискорює кінетику сорбції-десорбції водню такою металевою системою при послідовних циклах.

Проведені дослідження показують, що в залежності від обраних пріоритетів, таких як висока воднева ємність та м'які термобаричні умови гідрування (що характерно для сплавів системи Ti-Zr-Mn-V), або виділення більшої частини поглинутого водню (до 70 %) при кімнатній температурі (сплави системи Ti-Fe-Mn), можуть бути рекомендовані сплави вказаних систем під певні задачі водневої енергетики.

На прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V було підтверджено запропоновану ідею для однофазних сплавів, що часткова заміна компонента сплаву який не взаємодіє з воднем (марганцю) на елемент, що здатен утворювати стійку хімічну сполуку з воднем та має більший атомний радіус (ванадій) призводить до збільшення об'єму елементарної комірки, і відповідно цьому радіусу тетраедричних міжвузлів, а також до збільшення співвідношення гідридоутворюючого до неутворюючого компоненту і, як результат, до збільшення загальної водневої ємності. На прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Fe-Mn було показано, що повна заміна гідридоутворюючого компоненту (цирконію) на елемент, що не взаємодіє з воднем та має менший атомний радіус (залізо), призводить до зменшення об'єму елементарної комірки, і відповідно цьому радіусу тетраедричних міжвузлів та співвідношення гідридоутворюючого до неутворюючого компоненту і має результатом зменшення загальної водневої ємності та погіршення водневосорбційних властивостей сплавів (неможливість насичення воднем при м'яких умовах).

4.4. Висновки до розділу

1. Створення гетерофазних структур, які, крім фази Лавеса, містять до 35 % ОЦК-твердого розчину, є корисним для підвищення водневої ємності сплавів, не впливаючи при цьому на кінетику поглинання водню при першому гідруванні. Варіація об'ємного співвідношення між фазою Лавеса та ОЦК-твердим розчином дозволяє в досить широкому інтервалі змінювати водневу ємність сплаву, досягаючи значень $H/Me \sim 1,45$.

2. На прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V було показано, що застосування термічної обробки (відпал у вакуумі 10^{-3} Па при температурі 900 °C впродовж 30 годин) не змінює кристалічну структуру та фазовий склад сплаву, але при цьому відбувається коагуляція фазових складових, що призводить до покращення водневосорбційних властивостей (скорочення інкубаційного періоду вдвічі, при незмінних інших параметрах).

3. На прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V було розроблено шляхи збільшення сорбційної ємності як кожної з фаз, так і сплавів в цілому, завдяки зміні температурно-баричних параметрів насичення воднем.

4. Зміна досліджуваної системи з Ti-Zr-Mn на Ti-Fe-Mn, при збереженні гетерофазної структури сплаву (інтерметалід та співіснуючий з ним ОЦК-твердий розчин), призвела до зниження водневої ємності, а також неможливості насичення досліджуваних сплавів воднем при м'яких умовах, причиною цього є небажані зміни (зменшення) об'єму елементарної комірки, і відповідно цьому радіусу тетраедричних міжвузлів та відсутність взаємодії заліза з воднем.

5. У сплавах досліджуваних систем ОЦК-твердий розчин на основі титану, який співіснує з інтерметалідом, здатен швидко поглинати водень з кінетикою, подібною кінетиці сорбції водню інтерметалідом, і за короткий час досягати високого рівня водневої ємності.

6. Незалежно від вихідного фазового складу та досліджуваної системи легування при насиченні сплавів воднем декомпозиціювання фаз не відбувається, гідриди утворюються тільки на основі вихідних фаз.

7. Було визначено, що проведення першого циклу сорбція-десорбція водню сплавами, незалежно від їх вихідного фазового складу та досліджуваної системи легування, активує протікання другого та подальших циклів сорбції, які реалізуються при зниженій (кімнатній) температурі та невисокому тиску (0,23 МПа), при цьому воднева ємність матеріалів залишається незмінною, а час досягнення її максимально можливого значення значно скорочується.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОФАЗНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ОЦК-ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ

У даному розділі розглянуто інший клас перспективних матеріалів сорбентів водню, гетерофазних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину. Досліджено, як введення у сплав елементу з температурою плавлення, вищою за основні елементи сплаву, впливає на температури фазових перетворень, а відповідно, і на технологічні умови отримання сплавів.

У даному розділі, на прикладі досліджуваних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину, для узагальнення запропонованих критеріїв вибору легувальних елементів, розглянуто різні варіанти легування. Для підтвердження запропонованої ідеї, проведено заміну компоненту сплаву, який не утворює стійку хімічну сполуку з воднем, на елемент, що здатен взаємодіяти з воднем, та має більший атомний радіус. Крім цього, також розглянуто різні варіанти легування, зокрема: замінено гідридоутворюючий компонент сплаву на елемент, який також взаємодіє з воднем, проте має менший атомний радіус; легувальний елемент заміщував одночасно всі компоненти сплаву; введення одразу двох нових компонентів. Також важливо було достеменно встановити механізм гідридоутворення в гетерофазних сплавах зі структурою інтерметаліду типу AB_2 та ОЦК-твердого розчину при кімнатній температурі.

Для збільшення кількості критеріїв вибору легувальних елементів показано, що в окремих випадках введення у сплав елементу, здатного взаємодіяти з воднем, та зі значно більшим атомним радіусом за основні компоненти сплаву, може, навпаки, негативно вплинути як на водневу ємність сплаву, так і на кінетичні параметри процесів сорбції-десорбції водню, та визначено додатковий критерій, що визначає ці характеристики.

Також показано, що попередня термічна обробка (відпал у вакуумі при температурі 900 °С впродовж 10-70 годин) сплавів на основі ОЦК-твердого

розчину є ефективним способом впливу на кінетику процесу гідрування без суттєвої втрати у водневій ємності.

5.1. Водневосорбційні властивості сплаву системи Ti-Zr-Mn на основі ОЦК-твердого розчину легованого ванадієм

У розділі 4 на прикладі сплавів на основі фази Лавеса систем Ti-Zr-Mn та Ti-Zr-Mn-V було показано, що для створення матеріалів сорбентів водню, гетерофазні сплави зі структурою інтерметаліду типу AB_2 та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину є більш перспективними у порівнянні з інтерметалідами. Це пов'язано з тим, що завдяки варіації хімічного складу сплаву, який забезпечує зміну співвідношення між інтерметалідом типу AB_2 та ОЦК-твердим розчином у двофазній структурі, вдається в досить широкому інтервалі змінювати водневу ємність (оскільки воднева ємність ОЦК-твердого розчину майже вдвічі вища, ніж в інтерметаліді), при швидкій кінетиці гідрування, подібній до кінетики гідрування інтерметаліду.

В роботах [131-133], авторами, базуючись на раніше проведених дослідженнях [27,28], було запропоновано інший підхід до створення матеріалів сорбентів водню зі структурою інтерметаліду типу AB_2 та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину. Так авторами запропоновано використовувати у якості матеріалів сорбентів водню сплави на основі ОЦК-твердого розчину (об'ємна доля якого більше ніж 50 %). На прикладі сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ авторами [131] було встановлено, що у даної групи сплавів, при кристалізації, автоматично виконується умова мінімально можливого вмісту марганцю в інтерметаліді типу AB_2 (необхідність мінімально можливого вмісту марганцю у сплавах на основі інтерметаліду $TiMn_2$ була доведена у роботі [91]). Авторами [131] було показано, що сплав $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ у литому стані, без попередньої термовакuumної обробки, здатен поглинати водень з високою швидкістю, при цьому досягається кількість поглинутого водню на рівні 2,58 мас.% ($H/Me \sim 1,64$).

Враховуючи перспективність використання сплавів системи Ti-Zr-Mn на основі ОЦК-твердого розчину у якості матеріалів-сорбентів водню, важливим є перевірити на прикладі сплавів вказаної системи запропоновану ідею відносно вибору легувальних елементів для покращення характеристик сорбції водню, а також встановити потенціал термічної обробки вказаних сплавів для активації їх взаємодії з воднем.

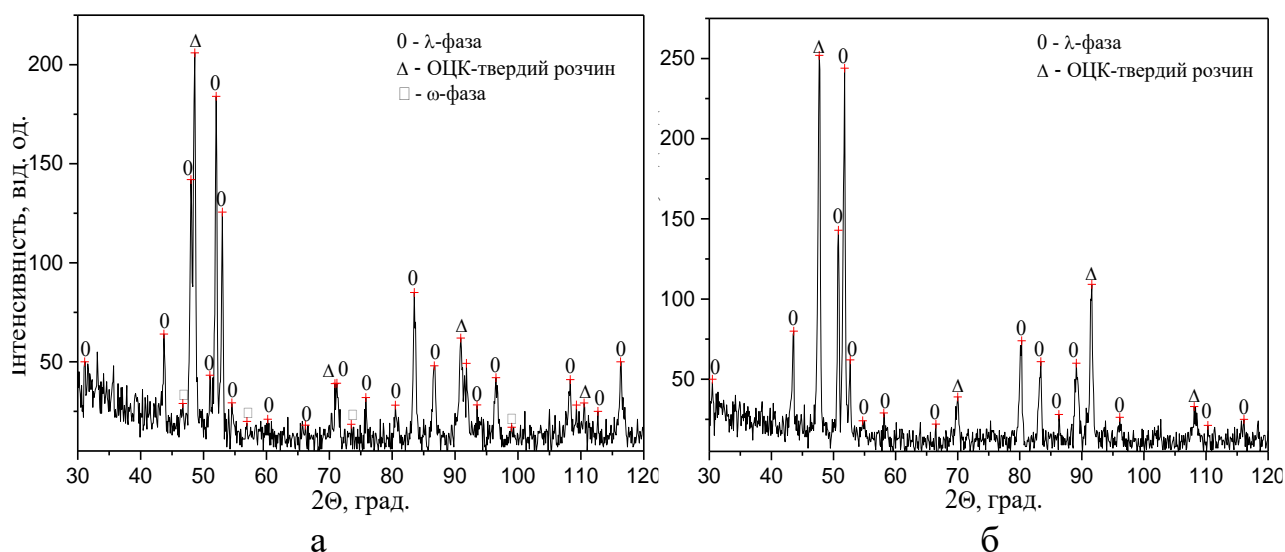
5.1.1. Вплив легування ванадієм та термічної обробки на структуру та фазовий склад сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$

Для дослідження було обрано раніше досліджений сплав $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ [131], структура якого складається з ОЦК-твердого розчину, інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса типу C14), та невеликої кількості ω - фази в який було введено ванадій у різних кількостях, із заміщенням ванадієм різних компонентів сплаву. По-перше, для того, щоб перевірити запропоновані критерії вибору легувальних елементів, було замінено окремо марганець на ванадій, оскільки він має більший атомний радіус і активно взаємодіє з воднем, а також окремо - титан або цирконій, оскільки вони мають більший атомний радіус, ніж ванадій. При цьому ванадій вводили у кількості 2 та 5 ат.% (табл. 5.1 сплави 1-6). По-друге, при введенні 7 та 10 ат.% ванадію він заміщував одразу усі компоненти сплаву (табл. 5.1 сплави 7-8). Вибір концентрації ванадію 7 та 10 ат.% мотивований його розподілом між співіснуючими фазовими складовими. Як було показано у роботі [62], важливо отримати в ОЦК-твердому розчині кількість ванадію на рівні від 2 до 5 ат.%. Введення більшої кількості ванадію у сплави 7 та 8 (табл. 5.1) було зроблено, виходячи з наступних міркувань. Через те, що ванадій має менший атомний радіус, ніж у титану та цирконію, відповідна заміна може призвести до зменшення радіусу тетраедричного міжвузля, проте, у порівнянні з марганцем, ванадій має більший атомний радіус, що, навпаки, повинно призвести до збільшення радіусу вказаного міжвузля. Щоб компенсувати ці процеси та зберегти незмінним радіус тетраедричного міжвузля, ванадій було додано у вказаних кількостях.

Таблиця 5.1. Номінальний склад досліджуваних сплавів

Сплав	Склад сплавів							
	ат. %				мас. %			
	Ti	Zr	Mn	V	Ti	Zr	Mn	V
1	47,5	30	20,5	2	36,45	43,86	18,05	1,64
2	47,5	28	22,5	2	36,88	41,42	20,05	1,65
3	45,5	30	22,5	2	34,84	43,76	19,77	1,63
4	47,5	30	17,5	5	36,52	43,95	15,44	4,09
5	47,5	25	22,5	5	37,62	37,72	20,45	4,21
6	42,5	30	22,5	5	32,49	43,70	19,74	4,07
7	44,18	27,90	20,93	7	34,30	41,27	18,65	5,78
8	42,75	27,00	20,25	10	33,38	40,17	18,14	8,31

Для того, щоб встановити, які зміни відбулися у сплаві $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ при легуванні різною кількістю ванадію, методом рентгенівського фазового аналізу було визначено фазовий склад сплавів та розраховано параметри кристалічних ґраток співіснуючих фаз (табл. 5.2). За даними рентгенівського фазового аналізу сплави, у яких було проведено часткову заміну цирконію або титану на ванадій, як і вихідний сплав $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ у литому стані, є трифазними (рис. 5.1 а), всі інші сплави стали двофазними (рис. 5.1 б).

Рис. 5.1. Дифрактограми литих сплавів: а - $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{25}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_5$;б - $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$

На представлених дифрактограмах присутні рефлекси наступних фаз:

- фази Лавеса типу $C14$ $(Ti,Zr)(Mn,V)_{2-x}$, яка має гексагональну ґратку просторової групи $P63/mmc$ (символ Пірсона $hP12$, прототип $MgZn_2$);
- ОЦК-твердого розчину $\beta(Ti,Zr,Mn,V)$, який має кубічну ґратку просторової групи $Im-3m$ (символ Пірсона $cI2$, прототип W).
- ω - фази, яка має гексагональну ґратку просторової групи $P6/mmm$ (символ Пірсона $hP3$ та прототип $\alpha-Ti$).

Таблиця 5.2. Параметри кристалічних ґраток співіснуючих фаз та їх об'ємна частка для сплавів у литому стані

Сплав	Параметри кристалічних ґраток $\pm 0,0009$ (нм)					
	λ -фаза		β - фаза		ω - фаза	
	Об'ємна частка	Параметри ґратки	Об'ємна частка	Параметри ґратки	Об'ємна частка	Параметри ґратки
$Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$	0,487	$a=0,5215$ $c=0,8581$	0,432	$a=0,3382$	0,081	$a=0,4767$ $c=0,2714$
$Ti_{47,5}Zr_{28}Mn_{22,5}V_2$	0,489	$a=0,5200$ $c=0,8550$	0,426	$a=0,3352$	0,085	$a=0,4759$ $c=0,2751$
$Ti_{47,5}Zr_{25}Mn_{22,5}V_5$	0,488	$a=0,5190$ $c=0,8542$	0,472	$a=0,3333$	0,040	$a=0,4746$ $c=0,2770$
$Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{20,5}V_2$	0,478	$a=0,5194$ $c=0,8544$	0,522	$a=0,3362$	--	--
$Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$	0,471	$a=0,5186$ $c=0,8528$	0,529	$a=0,3366$	--	--
$Ti_{45,5}Zr_{30}Mn_{22,5}V_2$	0,488	$a=0,5203$ $c=0,8551$	0,503	$a=0,3372$	0,009	$a=0,4765$ $c=0,2740$
$Ti_{42,5}Zr_{30}Mn_{22,5}V_5$	0,474	$a=0,5200$ $c=0,8550$	0,502	$a=0,3383$	0,024	$a=0,4769$ $c=0,2770$
$Ti_{44,18}Zr_{27,9}Mn_{20,93}V_7$	0,517	$a=0,5189$ $c=0,8523$	0,483	$a=0,3357$	--	--
$Ti_{42,75}Zr_{27}Mn_{20,25}V_{10}$	0,542	$a=0,5178$ $c=0,8505$	0,458	$a=0,3354$	--	--

Базуючись на даних рентгенівського фазового аналізу та даних, наведених в роботах [171-173], для даних досліджуваних сплавів було розраховано об'єм елементарної комірки фази Лавеса та радіус тетраедричного міжвузля (рис. 5.2).

Порівнюючи отримані дані з відповідними для бінарної сполуки TiMn_2 [91] (об'єм елементарної комірки 164 \AA^3 , а радіус міжвузля $0,363 \text{ \AA}$) видно, що хімічний склад досліджуваних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину при вмісті в них марганцю в межах від 17,5 до 22,5 ат.% дозволяє отримати більший об'єм елементарної комірки на 17-18 %, а радіус тетраедричного міжвузля - на 6-6,5 %, що позитивно впливає на загальну кількість поглинутого водню як було показано вище.

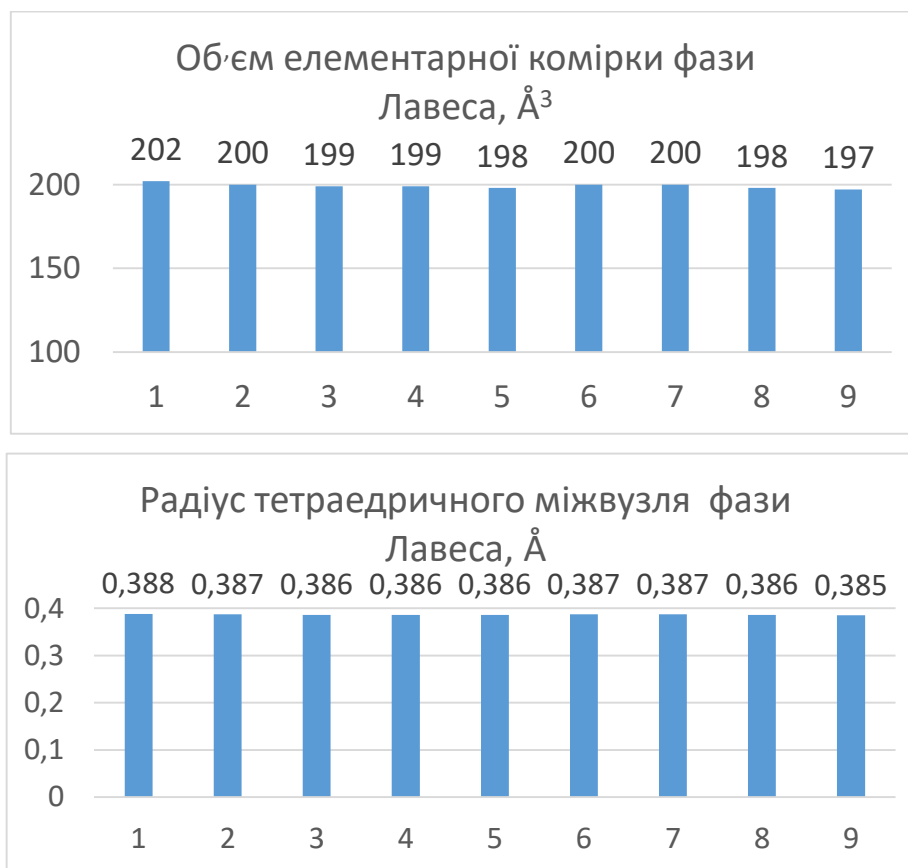


Рис. 5.2. Об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса типу C14 для досліджуваних сплавів

Порівнюючи об'єм елементарної комірки фази Лавеса та радіус тетраедричного міжвузля вихідного сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ та усіх досліджених складів, видно, що легування ванадієм, незалежно від того, в якій кількості він вводився та які елементи заміщував, призвело до зменшення відповідних параметрів (рис. 5.2). Для сплавів, в яких ванадій замінював титан або цирконій,

зниження зазначених параметрів відбулось очікувано, оскільки атомний радіус ванадію менше, ніж у титана або цирконію. У сплавах $\text{Ti}_{44,18}\text{Zr}_{27,9}\text{Mn}_{20,93}\text{V}_7$ та $\text{Ti}_{42,75}\text{Zr}_{27}\text{Mn}_{20,25}\text{V}_{10}$ коли ванадій заміщав одразу всі компоненти, не вдалося скомпенсувати відповідне зниження параметрів при заміні титану та цирконію завдяки їх підвищенню при заміні марганцю ванадієм.

Проте, цікавим є той факт (рис. 5.2), що у сплавах, в яких замінювався виключно марганець, що має менший атомний радіус, ніж у ванадію, також відбулось зменшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса та радіусу тетраедричного міжвузля. Пояснення даного факту вимагає додаткових досліджень. Можна припустити, що 4 елементи у складнолегованій системі одночасно взаємно впливають на електронну структуру та ефективні розміри атомів-сусідів, тому часткова заміна марганцю, який в різних випадках може проявлятися у багатьох структурних і магнітних модифікаціях, дає такий неочікуваний результат.

Використовуючи програму ImageJ при аналізі мікроструктур досліджуваних сплавів (рис. 5.3 а) (представлена мікроструктура є типовою для даної групи сплавів) визначено, що площа зерен співіснуючих фаз залишилась на рівні $2\div 8 \text{ мкм}^2$, що близько до показника вихідного сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$, але при цьому відбулись зміни у співвідношенні об'ємної кількості фаз (табл. 5.2). Визначення об'ємних долей співіснуючих фаз є важливим, оскільки фаза Лавеса та ОЦК-твердий розчин суттєво відрізняються між собою за кількістю поглинутого водню та кінетиці процесів сорбції-десорбції. Застосування методу Рітвельда, дозволило розділити частки β - фази та ω - фази (табл. 5.2). Пояснити присутність ω - фази, яка у сплавах на основі титану та цирконію є метастабільною, утворюючись, в тому числі під час швидкого охолодження сплаву від температур β області бездифузійним шляхом (атермічна ω - фаза), можна відповідними умовами швидкого охолодження виливку у мідному кокіллі. Швидкість охолодження зливку в таких умовах в інтервалі температур $700\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ складає, приблизно, $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{сек}$. Такі умови утворення ω - фази добре корелюють із результатами роботи [224], де сповіщалося, що атермічна ω - фаза

утворюється при загартуванні в сплавах Ti-Mn в інтервалі концентрацій 2,6-7 ат.% Mn.

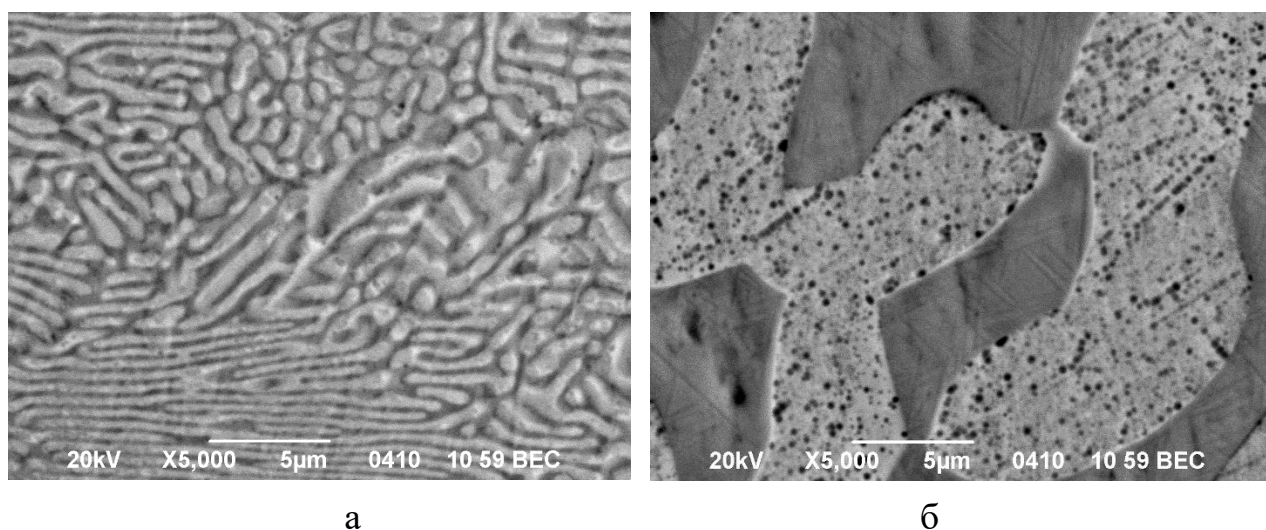


Рис. 5.3. Мікроструктура сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{28}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_2$ у литому (а) та відпаленому (б) стана

Для того, щоб підтвердити позитивний вплив попередньої термічної обробки на водневосорбційні властивості, досліджувані сплави на основі ОЦК-твердого розчину, як і гетерофазні сплави на основі фази Лавеса (розділ 4), були відпалені. Дослідження еволюції мікроструктури (рис. 5.3 б) та фазового складу сплавів при термічній обробці показали, що вакуумний відпал при тиску 10^{-3} Па та температурі 900 °С впродовж 10-30 годин призводить до коагуляції структурних складових досліджуваних сплавів. Зі збільшенням часу ізотермічної витримки відбувається зменшення дисперсності системи в результаті укрупнення частинок фазових складових і утворення більш-менш великих агрегатів. Встановлено, що площа зерен співіснуючих фаз після 30 годин відпалу зросла з $2\div 8 \text{ мкм}^2$ (для сплавів в литому стані) до $80\div 320 \text{ мкм}^2$ (для відпалених сплавів) (рис. 5.3 б). Також для всіх сплавів в процесі відпалу відбувся перерозподіл компонентів, в результаті чого дещо змінюється співвідношення часток фаз S_λ/S_β . Так для усіх досліджуваних сплавів об'ємна доля фази Лавеса зростає на 3÷4 %, а ОЦК-твердого розчину знижується на відповідну величину.

Після зазначеної вище термічної обробки, відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу, структура усіх досліджуваних сплавів є двофазною. Зміна фазового складу для сплавів, у яких було проведено часткову заміну цирконію та титану на ванадій, після термічної обробки пов'язана з перетворенням метастабільної ω -фази в стабільну у рівноважних умовах для даної системи β -фази (рис. 4.1 [194]). При цьому важливим є той факт, що параметри кристалічних ґраток співіснуючих фаз у межах похибки вимірювання співпадають для литого та відпаленого стану. Оскільки параметри кристалічних ґраток для литого та відпаленого стану співпадають, це свідчить про те, що формування ω - фази при охолодженні зливка або її зникнення в процесі термічної обробки суттєво не впливає на хімічний склад фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину.

Для того, щоб встановити, яким чином розподіляється у досліджуваних сплавах введений ванадій, за допомогою метода EDAX та скануючої електронної мікроскопії було визначено хімічний склад окремих фаз (табл. 5.3).

Необхідність встановлення розподілу компонентів між фазами пов'язано з декількома факторами, які можуть суттєво впливати на водневу ємність кожної зі співіснуючих фаз і, відповідно, сплаву в цілому. По-перше, як було встановлено з літературних даних [62], для ОЦК-твердого розчину тільки в інтервалі концентрації ванадію 0,25 - 5 ат. % вдається отримати водневу ємність, вище $H/Mo > 2$, крім того, автор стверджує, що збільшення кількості ванадію вище зазначеного інтервалу призводить, навпаки, до зниження водневої ємності. По-друге, важливо знати, яка кількість ванадію розчиняється в фазі Лавеса, це дозволяє зрозуміти, на скільки розширюється його концентраційна межа існування, оскільки від цього залежить кількість поглинутого водню.

Порівнюючи отримані дані (табл. 5.3) з аналогічними для сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ взятому за основу [131], можна стверджувати, що введений ванадій розподіляється між ОЦК - твердим розчином і інтерметалідом, причому на користь останнього. Також слід зазначити, що вказане легування дозволяє суттєво понизити вміст марганцю в інтерметаліді, тим самим розширити

концентраційну область гомогенності даної фази. Як вже зазначалося вище (розділ 3), розширення області гомогенності фази Лавеса завдяки заміни марганцю на ванадій призводить до покращення водневосорбційних властивостей (підвищення водневої ємності [91]). Важливим також є і той факт, що при легуванні ванадієм вихідного сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ знижується кількість марганцю в ОЦК-твердому розчині у порівнянні з вихідним сплавом, крім цього, кількість ванадію у даній фазі не перевищує рекомендований автором [62] інтервал 0,25 - 5 ат. % (табл. 5.3).

Таблиця 5.3. Хімічний склад співіснуючих фаз

Сплав	склад фаз, $\pm 0,03$ ат. %							
	ОЦК-твердий розчин				Інтерметалід			
	Ti	Zr	Mn	V	Ti	Zr	Mn	V
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$	64,2	29,2	6,6	-	32,0	18,0	50,0	-
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{28}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_2$	70,8	22,3	5,0	1,9	19,8	34,8	43,3	2,1
$\text{Ti}_{42,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_5$	65,1	26,9	5,1	2,9	28,3	23,7	42,9	5,1
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$	56,7	36,7	2,8	3,8	32,1	18,9	42,0	7,0
$\text{Ti}_{44,18}\text{Zr}_{27,9}\text{Mn}_{20,93}\text{V}_7$	68,05	27,59	2,91	2,85	21,79	28,19	37,83	10,89
$\text{Ti}_{42,75}\text{Zr}_{27}\text{Mn}_{20,25}\text{V}_{10}$	67,93	27,08	3,78	4,62	21,43	26,93	34,20	14,56

Окрім зміни у фазовому складі сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ та співвідношенні об'ємних часток фаз при легуванні ванадієм, також було визначено важливі для практичного використання температури фазових переходів. Оскільки, як вже зазначалось вище, марганець має значно нижчу температуру плавлення (1246°C) за інші компоненти сплаву (титан 1668°C , цирконій 1855°C) та високу здатність до випаровування при переплаві, що вимагає корекції режимів плавки таких композицій із додатковим додаванням марганцю у склад шихти для отримання заданого складу (необхідно до 4 мас. % на вигорання [112]), а це підвищує собівартість кінцевого продукту та погіршує технологічні і екологічні умови отримання зливків. Проте, часткова заміна марганцю на елемент зі значно вищою температурою плавлення може суттєво спростити технологічні умови отримання сплаву, покращити однорідність структури та полегшити досягнення

заданого хімічного складу зливку. Для того, щоб встановити, як змінюється температура плавлення сплаву при введенні у нього ванадію, який має вищу температуру плавлення (1910 °C), ніж інші компоненти сплаву, за допомогою метода диференційного термічного аналізу було визначено температури відповідних фазових переходів. з представлених даних (табл. 5.4) добре видно, що, незалежно від кількості ванадію в межах від 2 до 10 ат. %, для всіх досліджених сплавів легування призводить до підвищення температури плавлення сплаву. Отже, це свідчить про те, що при частковій заміні марганцю на елемент з вищою температурою плавлення умови отримання сплаву будуть покращуватися при зменшенні втрат на вигорання цього елементу.

Таблиця 5.4. Температури плавлення і кристалізації досліджених композицій за результатами ДТА

Сплав	Температура, (°C) ± 7	
	плавлення	кристалізації
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$	1050	1065
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{20,5}\text{V}_2$	1060	1080
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$	1090	1090
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{28}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_2$	1065	1095
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{25}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_5$	1080	1100
$\text{Ti}_{45,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_2$	1065	1090
$\text{Ti}_{42,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_5$	1080	1095
$\text{Ti}_{44,18}\text{Zr}_{27,9}\text{Mn}_{20,93}\text{V}_7$	1097	1120
$\text{Ti}_{42,75}\text{Zr}_{27}\text{Mn}_{20,25}\text{V}_{10}$	1105	1135

Як було встановлено вище для усіх досліджуваних сплавів, у порівнянні з вихідним сплавом $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$, при легуванні ванадієм відбулося зменшення об'єму елементарної комірки на 1-2,5 %, і, як наслідок, радіусу тетраедричних міжвузлів на 0,3-0,7 %, де локалізуються атоми водню при розчиненні, менші

розміри міжвузлів утруднюють попадання в них атомів водню, що може призвести до зниження загальної кількості поглинутого газу. Відповідно до літературних даних [26] головними вимогами для розміщення атома водню у міжвузлі є: радіус міжвузлів повинен бути більшим за 0,4 Å; відстань між атомами, які розміщені у сусідніх міжвузлях, повинна бути більше за 1,8-2 Å. Проте у такому випадку в протигагу цьому на кількість поглинутого водню повинно позитивно вплинути збільшення загальної кількості гідридоутворюючого компоненту у кожній фазі. Це пов'язано з тим, що при легуванні ванадієм у кожній зі співіснуючих фаз зменшується кількість марганцю, який не взаємодіє з воднем (табл. 5.3), і, відповідно цьому, загальна кількість гідридоутворюючого компоненту у кожній фазі зростає, що повинно компенсувати втрати у кількості поглинутого водню, пов'язані зі зменшенням радіусу тетраедричного міжвузля.

Отже, враховуючи той факт, що легування ванадієм призвело до зниження об'єму елементарної комірки фази Лавеса, і, як наслідок, радіусу тетраедричних міжвузлів, оскільки майже у всіх сплавах він заміняв компонент більшого розміру (титан, цирконій), можна констатувати, що запропоновані у розділі 3 критерії стосовно того, що при виборі легувального елементу необхідно керуватися його атомним радіусом та здатністю утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, також можуть бути застосовані і для сплавів на основі ОЦК-твердого розчину.

На даному сплаві $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ також було перевірено, чи встановлений в розділі 3.2. факт, що повна заміна високочистого титану йодидного (високо вартісного) на більш дешеву титанову губку не впливає на водневосорбційні властивості, виконується для гетерофазних сплавів. Встановлено, що при повній заміні титану йодидного на титанову губку не відбувається змін у структурі та фазовому складі вихідного сплаву, і відповідно цьому не змінюється воднева ємність та кінетика процесів поглинання та виділення водню. Розрахувавши собівартість одного кілограма шихти для сплавів отриманих з використанням титану у різному вихідному стані було визначено, що різниця становить 560 грн.

5.1.2. Взаємодія з воднем сплавів на основі ОЦК-твердого розчину системи Ti-Zr-Mn-V у різному вихідному стані

В роботі [131] було показано, що сплав $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ на основі ОЦК-твердого розчину починає активно взаємодіяти з воднем при температурі 540 °С, процес взаємодії відбувається у два етапи, які суттєво різняться по швидкості, і при цьому вдається досягти кількості поглинутого водню на рівні 2,58 мас.% ($\text{H/Me} \sim 1,64$).

У розділі 4.2. при дослідженні гетерофазних сплавів $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ на основі інтерметаліду типу AB_2 було доведено можливість насичення їх воднем при кімнатній температурі. Оскільки фазовий склад досліджуваних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину (інтерметалід типу AB_2 та ОЦК-твердий розчин) у порівнянні зі сплавами, які було розглянуто у розділі 4.2. не змінився, тому було вирішено розпочати процес гідрування при таких же самих умовах (кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа, використовуючи монолітні зразки у литому стані). Усі досліджувані сплави (табл. 5.1) у литому стані було витримано при вказаних умовах впродовж 24 годин, але вказані параметри гідрування не призвели до активації поверхні і, відповідно, до активного поглинання. Було зроблено припущення, що стан поверхні, яка є у неактивованому стані, заважає інтенсивній сорбції водню, вимагаючи більш тривалого інкубаційного періоду. Для перевірки цього сплави було додатково витримано при вказаних параметрах впродовж 48 годин, але збільшення часу витримки не призвело до активації поверхні і, відповідно, помітного поглинання водню. Активне поглинання водню було зафіксовано лише в процесі нагрівання (рис. 5.4 а) і впродовж ізобарно-ізотермічної витримки при температурах 510-520 °С при вказаному тиску 0,6 МПа.

Можна припустити, що відсутність активного поглинання водню при низькій (кімнатній) температурі пов'язана саме з недостатньою площею поверхні кристалів інтерметаліду, бо як було показано вище, процес активного поглинання при кімнатній температурі розпочинається на кристалах фази Лавеса. Для досліджуваних сплавів площа поверхні індивідуальних кристалів

інтерметаліду, яка контактує з водневою атмосферою, складає близько $2 \div 8 \text{ мкм}^2$, тоді як для раніше досліджених гетерофазних сплавів на основі фази Лавеса, які мали у своєму складі ті ж самі фази (розділ 4), розмір кристалів інтерметаліду був на рівні $450 \dots 1500 \text{ мкм}^2$. Як зазначалося вище, при розчиненні водню в інтерметаліді відбувається збільшення об'єму його кристалів і з'являються напруження, які при великих розмірах кристалів викликають утворення тріщин, що прискорює насичення воднем. В протилежність, при малих розмірах інтерметалідних кристалів, напруження релаксують завдяки прошкам між пластинами інтерметаліду пластичного ОЦК-твердого розчину, який стримує утворення тріщин.

Використання зазначених однакових умов гідрування для сплавів, розглянутих у розділі 4.2., та досліджуваних на основі ОЦК-твердого розчину дозволяє припустити, що на активацію процесу активного поглинання водню при кімнатній температурі при першому гідруванні, критичним є саме площа зерен інтерметаліду.

Із залежності тиску водню від температури (рис. 5.4 б) були визначені температури початку інтенсивного поглинання, а із залежності температури та тиску водню від часу (рис. 5.4 а) - кількість сорбованого водню при температурі ізотермічної витримки й при кімнатній температурі, а також тривалість процесу гідрування (табл. 5.5). Було встановлено, що для усіх досліджуваних сплавів (табл. 5.1) легування ванадієм призводить до зниження температури початку інтенсивного поглинання (для вихідного сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ вона становить 540°C [131]). Під час лавиноподібного поглинання водню (другий етап сорбції) зафіксовано різке підвищення температури реактора на $10 \div 12^\circ\text{C}$ на грам утвореного гідриду, тобто процес поглинання традиційно відбувається з виділенням тепла.

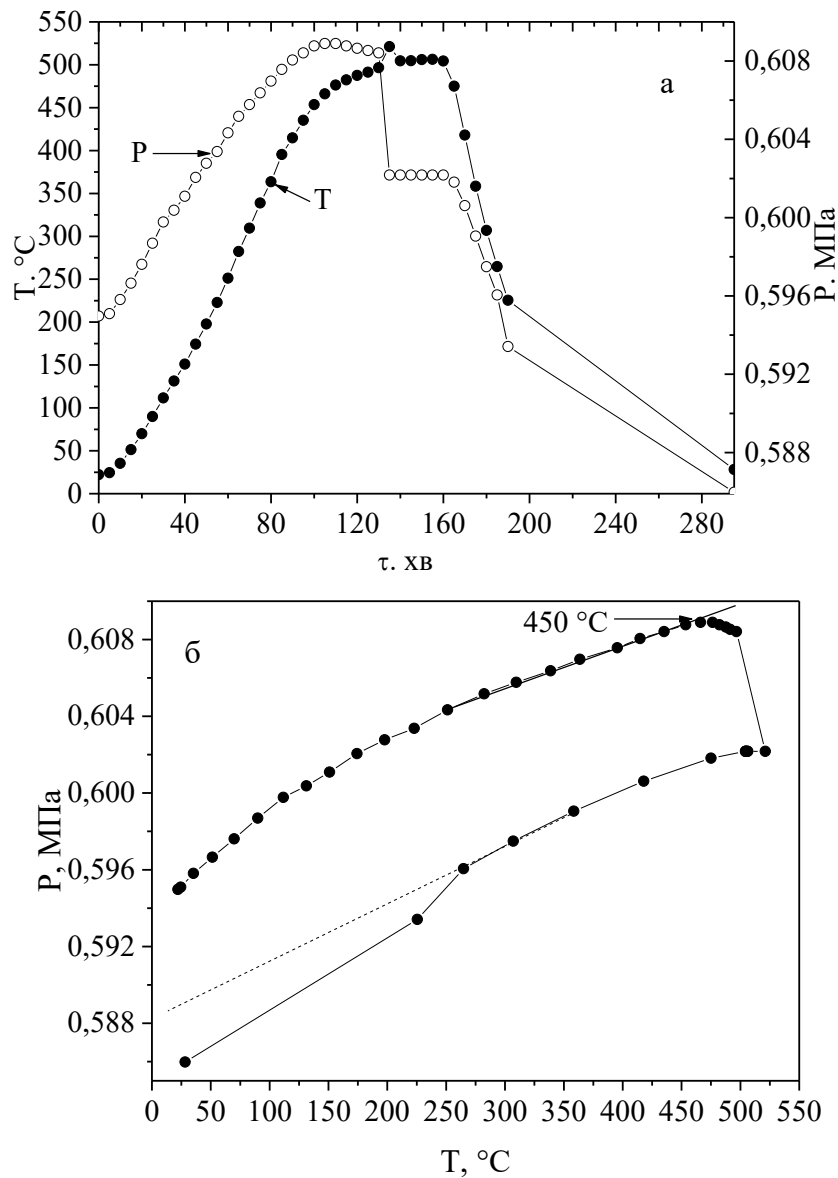


Рис. 5.4. Залежність при першому гідруванні сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{25}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_5$:

а - температури і тиску водню від часу; б - тиску від температури

Враховуючи температуру початку активного поглинання (335 - 490 °C) для досліджуваних сплавів (табл. 5.1) та швидкість поглинання водню на обох етапах, та порівнюючи їх з відповідними параметрами для сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$, взятого за основу [131], можна стверджувати, що процес гідрування в них також розпочинається з ОЦК-твердого розчину. При розчиненні водню відбувається утворення тріщин в матеріалі з поверхнею, чистою від оксидної плівки, що його супроводжує, це полегшує процес активації інтерметаліду і сприяє його блискавичному насиченню. Довести той факт, що процес активного поглинання водню для даних сплавів у литому стані розпочинається саме з ОЦК-твердого

розчину можна, виходячи з літературних даних. Як уже зазначалось у розділі 4.3, саме у вказаному температурному інтервалі відповідно до літературних даних [60-62], титан та ОЦК-тверді розчини на його основі активно взаємодіють з воднем, а сам процес утворення дігідриду займає декілька годин, внаслідок досить низької швидкості взаємодії. Характерне відхилення від лінійного закону залежності зміни тиску від температури при охолодженні, притаманне всім сплавам, свідчить про відновлення процесу гідрування при пониженні температури до 250-300 °С. Відновлення процесу поглинання водню при охолодженні, як уже зазначалось вище (розділ 4.3.), пов'язане з підвищенням рівноважної концентрації водню в металі при зниженні температури, а також із включенням у процес взаємодії інтерметаліду.

Порівнюючи кількість поглинутого водню для сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$, взятого за основу [131], та модифікованих ванадієм композицій, можна стверджувати, що попри зниження об'єму елементарної комірки, і відповідно цьому, радіусу тетраедричного міжвузля, будь-яке легування ванадієм призводить до підвищення загальної водневої ємності (табл. 5.5).

Це можна пояснити тим, що відбуваються зміни у хімічному складі співіснуючих фаз (зниження кількості марганцю, який не взаємодіє з воднем), а також змінюється і співвідношення між співіснуючими фазами. Причому, із наведених даних видно, що суттєве збільшення кількості поглинутого водню (5-10 %) відбувається у тих випадках, коли ванадій замінює марганець. Це відбувається завдяки збільшенню загальної кількості гідридоутворюючого компоненту у складі сплаву, а також зменшенню кількості марганцю в обох фазових складових (табл. 5.3). Тобто, отримані дані підтверджують запропоновані критерії вибору легувальних елементів: при виборі елементу потрібно керуватися розміром його атомного радіуса, а також здатністю утворювати стійку хімічну сполуку з водню.

Таблиця 5.5. Кінетичні параметри процесу гідрування та воднева ємність сплавів в литому стані

Сплав	$T_{\text{пог.}},$ °C	$\tau_{\text{гід.}},$ хв.	Концентрація водню C_H , мас. %		H/Me	$(H/Me)_\lambda$	$(H/Me)_{\delta+\epsilon}$
			$T_{\text{кім. і}}$ $P_{\text{гід.}}$	$T_{\text{кім. і}}$ $P_{\text{атм}}$			
Ti _{47,5} Zr ₃₀ Mn _{22,5}	540	10	2,45	2,58	1,64	1,35	1,96
Ti _{47,5} Zr ₃₀ Mn _{20,5} V ₂	495	10	2,68	2,71	1,72	1,45	1,97
Ti _{47,5} Zr ₃₀ Mn _{17,5} V ₅	450	40	2,81	2,85	1,81	1,43	2,16
Ti _{47,5} Zr ₂₈ Mn _{22,5} V ₂	395	15	2,62	2,66	1,67	1,41	1,97
Ti _{47,5} Zr ₂₅ Mn _{22,5} V ₅	490	45	2,48	2,66	1,64	1,34	1,91
Ti _{45,5} Zr ₃₀ Mn _{22,5} V ₂	490	15	2,36	2,59	1,64	1,41	1,91
Ti _{42,5} Zr ₃₀ Mn _{22,5} V ₅	335	55	2,58	2,62	1,67	1,39	1,98
Ti _{44,18} Zr _{27,9} Mn _{20,93} V ₇	450	10	2,59	2,7	1,7	1,41	2,09
Ti _{42,75} Zr ₂₇ Mn _{20,25} V ₁₀	435	10	2,61	2,7	1,69	1,48	2,08

Як і у випадку вихідного сплаву Ti_{47,5}Zr₃₀Mn_{22,5} [131], процес гідрування легованих ванадієм сплавів протікає у два етапи, швидкість яких різниться на порядок $2 \div 3 \cdot 10^{-4}$ (мас. %/с) для першого етапу та $5 \div 7 \cdot 10^{-3}$ (мас. %/с) для другого. Тривалість першого етапу, а також кількість поглинутого водню, при якому відбувається різке збільшення швидкості гідрування, знаходяться в прямій залежності від співвідношення часток присутніх в сплавах фаз. Враховуючі загальний час гідрування для досліджуваних сплавів, можна стверджувати, що в такому випадку ОЦК-твердий розчин поводить себе як інтерметалідна сполука і за короткий час може досягати високого рівня кількості поглинутого водню.

Для того, щоб дати висновок, що саме розмір кристалітів інтерметаліду впливає на активаційні процеси поглинання водню при першому гідруванні, водневосорбційні властивості відпалених сплавів на основі ОЦК-твердого розчину на першому етапі досліджували при кімнатній температурі та тиску

водню 0,6 МПа. Такі самі умови гідрування були використані для досліджуваних сплавів у литому стані та сплавів $Ti_{19,8}Zr_{34,8}Mn_{43,3}V_{2,1}$ та $Ti_{32,1}Zr_{18,9}Mn_{42,0}V_{7,0}$, розглянутих у розділі 4.2.

Процес гідрування відпалених сплавів на основі ОЦК-твердого розчину було розпочато при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа з витримкою при вказаних параметрах впродовж 24 годин, також на монолітних зразках. Для всіх модифікованих ванадієм сплавів на основі ОЦК-твердого розчину після відпалу, на відміну від литих, процес активного поглинання водню відбувався при кімнатній температурі (табл. 5.6). Отримані результати дозволяють стверджувати, що на активацію процесу поглинання, при кімнатній температурі та досить низькому тиску водню лише 0,6 МПа, впливає саме розмір кристалів інтерметаліду, що визначається режимом відпалу. Як зазначалося вище, саме на поверхні інтерметалідних кристалів розпочинається процес взаємодії з воднем при кімнатній температурі [66]. Кількість поглинутого водню для відпалених сплавів є дещо нижчим, ніж для литих на 1-4 %. Пояснити зниження кількості поглинутого водню відпаленими сплавами на основі ОЦК-твердого розчину у порівнянні з литими, можна збільшенням кількості інтерметаліду після термічної обробки на 4 % внаслідок зменшення кількості ОЦК-твердого розчину (воднева ємність фази Лавеса становить $H/Me \sim 1$ [153], тоді як ОЦК-твердого розчину $H/Me \sim 2$ [193]). Суттєву відмінність в інкубаційному періоді сплавів $Ti_{44,18}Zr_{27,9}Mn_{20,93}V_7$ та $Ti_{42,75}Zr_{27}Mn_{20,25}V_{10}$ у порівнянні з іншими (табл. 5.6), можна пояснити більшою кількістю інтерметаліду у їх складі.

Як і для усіх раніше досліджених сплавів, однофазних зі структурою фази Лавеса (розділ 3), або гетерофазних на основі інтерметаліду (розділ 4), насичення наведених в таблиці 5.1 сплавів на основі ОЦК-твердого розчину воднем, незалежно від вихідного стану (литий, відпалений) призводить до диспергування монолітних зразків.

Таблиця 5.6. Кінетичні параметри процесу гідрування відпалених сплавів при кімнатній температурі та значення досягнутої водневої ємності

Сплав	$\tau_{\text{інк.}}, \text{хв.}$	$\tau_{\text{гід.}}, \text{хв.}$	Концентрація водню $C_{\text{H}}, \text{мас.}\%$		H/Me
			$P_{\text{гід.}}$	$P_{\text{атм}}$	
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{20,5}\text{V}_2$	240	180	2,72	2,67	1,70
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$	180	180	2,85	2,73	1,74
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{28}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_2$	180	150	2,74	2,65	1,68
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{25}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_5$	180	180	2,73	2,65	1,66
$\text{Ti}_{45,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_2$	60	30	2,69	2,63	1,68
$\text{Ti}_{42,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_5$	240	30	2,67	2,60	1,66
$\text{Ti}_{44,18}\text{Zr}_{27,9}\text{Mn}_{20,93}\text{V}_7$	5	5	2,68	2,60	1,63
$\text{Ti}_{42,75}\text{Zr}_{27}\text{Mn}_{20,25}\text{V}_{10}$	5	5	2,67	2,60	1,62

За допомогою методу рентгенівського фазового аналізу встановлено, що кінцевий продукт гідрування досліджуваних гетерофазних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину, незалежно від вихідного стану (литий, відпалений), складається з гідридів, утворених тільки на основі вихідних фаз (табл. 5.7). Параметри кристалічних ґраток співіснуючих фаз у межах похибки вимірювання для сплавів у литому стані та після термічної обробки співпадають. Так у структурі сплавів були виявлені δ - гідрид з ГЦК структурою типу CaF_2 , що утворився на основі ОЦК-твердого розчину, та гідрид на основі інтерметаліду з кристалічною структурою типу MnZn_2 . Окрім вказаних фаз, також було виявлено ϵ - гідрид на основі ОЦК-твердого розчину з тетрагональною структурою типу ThH_2 . Також слід зазначити, що присутня у сплавах в литому стані атермічна ω - фаза перетворюється на стабільну β - фазу під час нагріву при гідруванні.

Пояснити присутність ϵ - гідриду можна, виходячи із діаграми стану системи Ti-V-H [225] та результатів, отриманих у роботах [226-228]. Відповідно до представлених даних для сплавів із вмістом ванадію до 5 ат.%, δ - гідрид із

ГЦК-структурою існує у двох областях, які розділені між собою областю існування ϵ - гідриду з тетрагональною структурою (при вмісті ванадію ~ 2 ат. % тетрагональна ϵ - область існує в межах $1,75 \leq \text{H/Me} \leq 1,85$, а кубічна δ - фаза в області складів $1,65 < \text{H/Me} < 1,75$ і $\text{H/Me} > 1,85$). Область тетрагональних спотворень зі збільшенням вмісту ванадію у сплаві з'являється при більш низькому співвідношенні H/Me . Згідно [226] в інтервалі концентрації ванадію 5 – 20 ат. % низько концентраційна δ - область зникає, тоді як вище 20 ат. % вже тетрагональна область не існує. Виходячи із вище викладеного, можна припустити, що не весь ϵ - гідрид встигає перебудуватися у δ - гідрид.

Таблиця 5.7. Параметри кристалічних ґраток співіснуючих фаз після гідрування та дегідрування

Сплав	Параметри кристалічних ґраток $\pm 0,0009$ (нм)				
	λ -фаза		β - фаза		
	Гідрований	Дегідрований	δ - гідрид	ϵ - гідрид	Дегідрований
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{28}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_2$	$a=0,5572$ $c=0,9152$	$a=0,5187$ $c=0,8520$	$a=0,4438$	$a=0,4534$ $c=0,4681$	$a=0,3382$
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{25}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_5$	$a=0,5548$ $c=0,9113$	$a=0,5187$ $c=0,8520$	$a=0,4438$	$a=0,4523$ $c=0,4669$	$a=0,3382$
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{20,5}\text{V}_2$	$a=0,5587$ $c=0,9177$	$a=0,5175$ $c=0,8501$	$a=0,4420$	$a=0,4553$ $c=0,4700$	$a=0,3367$
$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$	$a=0,5574$ $c=0,9155$	$a=0,5176$ $c=0,8503$	$a=0,4438$	$a=0,4538$ $c=0,4685$	$a=0,3367$
$\text{Ti}_{45,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_2$	$a=0,5579$ $c=0,9163$	$a=0,5203$ $c=0,8546$	$a=0,4433$	$a=0,4534$ $c=0,4680$	$a=0,3386$
$\text{Ti}_{42,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_5$	$a=0,5569$ $c=0,9148$	$a=0,5191$ $c=0,8527$	$a=0,4433$	$a=0,4539$ $c=0,4686$	$a=0,3381$
$\text{Ti}_{44,18}\text{Zr}_{27,9}\text{Mn}_{20,93}\text{V}_7$	$a=0,5585$ $c=0,9173$	$a=0,5205$ $c=0,8550$	$a=0,4574$	----	$a=0,3390$
$\text{Ti}_{42,75}\text{Zr}_{27}\text{Mn}_{20,25}\text{V}_{10}$	$a=0,5594$ $c=0,9189$	$a=0,5203$ $c=0,8547$	$a=0,4574$	----	$a=0,3388$

Мас-спектрометричні дослідження продуктів гідрування сплавів легованих ванадієм, незалежно від вихідного стану (литий, відпалений),

показали, що виділення водню при початковому тиску в камері $4 \cdot 10^{-3}$ Па розпочинається при температурі $\sim 55 \pm 5$ °C (рис. 5.5), а це на 25 °C нижче, ніж для сплаву, взятого за основу $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ [131].

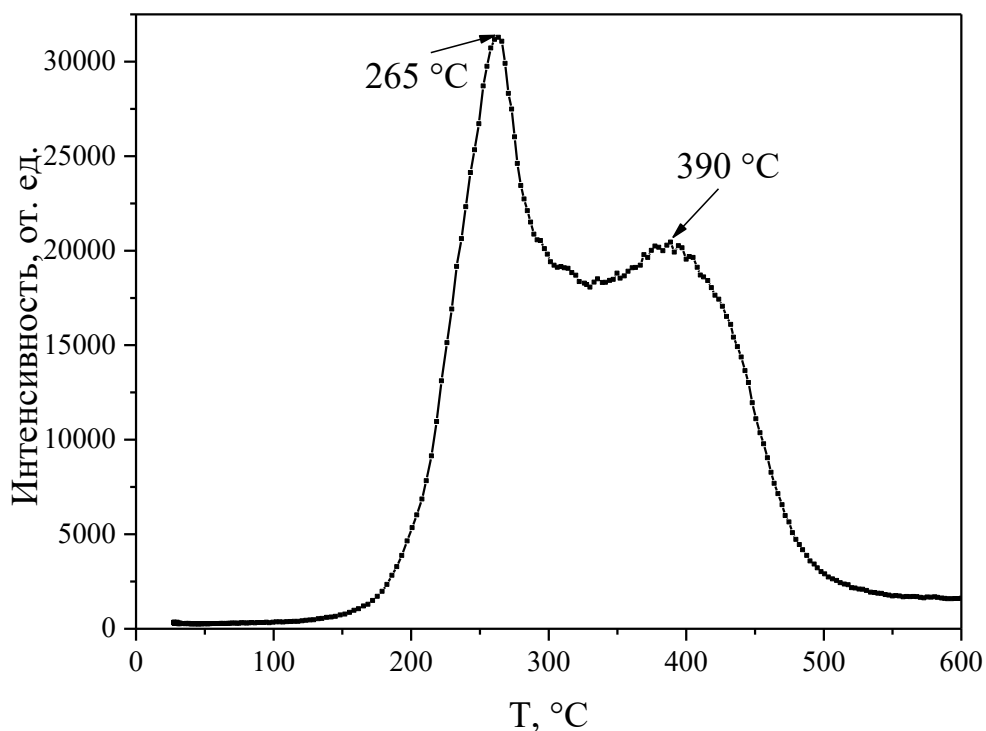


Рис. 5.5. Температурна залежність інтенсивності виділення водню з наводненого сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ при його нагріванні у вакуумі

Інтегрування площі поверхні під кожним із піків показало, що в інтервалі температур 200-300 °C при такому початковому тиску зі сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ виділяється ~ 50 % від поглинутої кількості водню. Перший пік з максимумом при температурі 265 °C можна інтерпретувати як одночасне виділення водню з гідриду на основі інтерметаліду та ϵ - гідриду на основі ОЦК - твердого розчину при його розпаді до менших концентрацій, що відповідають δ - гідриду. Даний висновок робиться, виходячи із літературних даних. Відповідно до даних представлених в роботі [66], при вказаній температурі досягається максимальна швидкість виділення водню з інтерметаліду типу AB_2 , а відповідно до [60] при вказаній температурі тільки розпочинається виділення водню із гідридів, отриманих на основі ОЦК-твердого розчину титану. Пік при температурі 390 °C

відповідає розпаду δ - гідриду. При температурі 500 °С (для відпалених сплавів ~ 470 °С), а для сплаву взятого за основу $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ [131] ця температура становить 550 °С, процес виділення водню припиняється. Порівняння параметрів кристалічних ґраток вихідних, гідрованих та дегідрованих сплавів свідчить про практично 100 % реверсивну ємність досліджуваних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину (табл. 5.7 та 5.4).

Для усіх описаних в даному розділі гетерофазних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину, незалежно від їх вихідного стану (литий, відпалений), як і для раніше досліджених сплавів (розділи 3 та 4) було проведено дослідження зміни характеристик взаємодії з воднем при збільшенні кількості циклів сорбції – десорбції. Другий цикл сорбції водню проводився при кімнатній температурі та абсолютному тиску 0,23 МПа, активне поглинання водню незалежно від вихідного стану та співвідношення об'ємних часток фаз, розпочалося вже з перших секунд контакту зразка з воденьмістким середовищем з високою швидкістю. Як зазначалось раніше, таке поліпшення водневосорбційних властивостей (зниження тиску водню від 0,6 до 0,23 МПа, скорочення інкубаційного періоду з годин до секунд для відпалених сплавів та зниження температури поглинання від 335 - 490 °С до кімнатної для литих сплавів) відбувається завдяки диспергуванню монолітного зразка до стану порошку.

5.1.3. Встановлення механізму гідридоутворення у гетерофазних сплавах системи Ti-Zr-Mn-V при кімнатній температурі

У розділах 4, та 5.1.3. було показано, що ОЦК-твердий розчин на основі титану, співіснуючи з інтерметалідом, здатен поглинати водень при кімнатній температурі та зі швидкою кінетикою, подібною до кінетики поглинання інтерметалідом. Відповідно до літературних даних [229-231], ОЦК-тверді розчини на основі титану, при індивідуальному гідруванні, поглинають водень тільки при значно вищих температурах (в інтервалі 400 - 600 °С), а сам процес утворення дигідриду вимагає суттєво більшого часу (декілька годин), що пов'язано з досить низькою швидкістю взаємодії.

У розділі 4.1. було зроблено спроби пояснити, як відбувається насичення воднем ОЦК-твердого розчину при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа, виходячи з аналізу літературних даних [2]. Було зазначено, що активація процесу поглинання розпочинається завдяки некомпенсованості міжатомних зв'язків на поверхні фази Лавеса [66], у результаті цього відбувається полегшена дисоціація молекул водню, що викликає швидке проникнення водню в атомарному стані з поверхні в інтерметалідну матрицю. Як було зазначено в роботі [2], збільшення об'єму елементарної комірки інтерметаліду призводить до його руйнування по причині твердості та крихкості даної фази, і відповідно, до утворення чистої від оксидної плівки поверхні не тільки для себе, але й для співіснуючого ОЦК – твердого розчину, залучаючи тим самим його в процес гідрування при кімнатній температурі.

Враховуючи усе вище викладене, важливим є встановити роль кожної із фазових складових сплаву, а також перевірити запропонований механізм гідридоутворення при кімнатній температурі в гетерофазних сплавах системи Ti-Zr-Mn-V, що складаються з ОЦК-твердого розчину та інтерметалідної фази. Дослідження буде проведено на прикладі раніше дослідженого складу $\text{Ti}_{42,75}\text{Zr}_{27}\text{Mn}_{20,25}\text{V}_{10}$, водневосорбційні властивості якого детально було розглянуто в розділі 5.1.3.

Для дослідження було використано тільки сплав у відпаленому стані, оскільки у такому стані він здатен поглинати водень при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа з високою швидкістю, та відносно коротким інкубаційним періодом.

Активне поглинання водню сплавом розпочалося вже через п'ять хвилин (інкубаційний період) після контакту з водневмісним середовищем. Як було показано вище, для усіх раніше досліджуваних сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 (розділ 3) та гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину (розділи 4 та 5.1.3.) активне поглинання водню призводить до швидкого руйнування монолітного зразка на порошок, дослідження якого вже не дає змоги встановити роль кожної фази в розвитку

процесу гідрування. Для можливості вивчення еволюції мікроструктури досліджуваного сплаву в процесі гідрування, було важливим зупинити цей процес на початкових стадіях, для збереження цілісності зразка (рис. 5.6).

Процес гідрування був зупинений при досягненні кількості поглинутого водню на рівні 0,82 мас.% (Н/Ме \sim 0,51) (рис. 5.6), що на рівні 1/3 від максимально можливої концентрації поглинутого водню сплавом 2,6 мас.% (Н/Ме \sim 1,62). Як видно на представленому рисунку 5.6 монолітний зразок частково зруйнувався з утворенням порошкових частинок розмірами від 1 до 100 мкм, крім цього на ньому чітко видно дві зони.

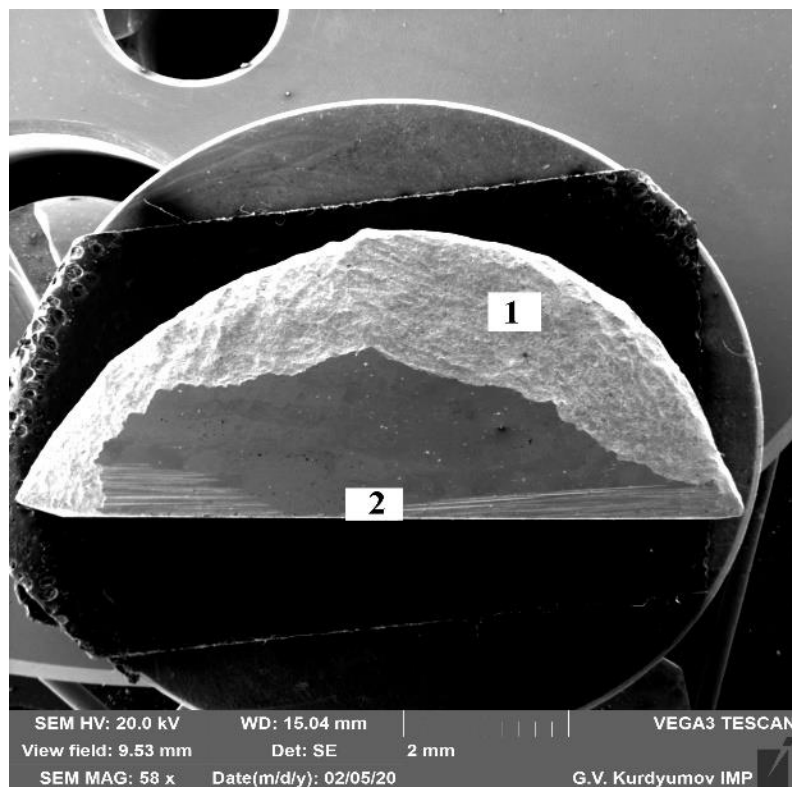


Рис. 5.6. Зовнішній вигляд зразка після часткового гідрування

Аналізуючи зовнішній вигляд зразка, можна стверджувати, що в зоні 1 відбулася активна взаємодія сплаву з воднем, що призвело до утворення крихкої зруйнованої поверхні з характерним рельєфом і глибокими тріщинами. Дана поверхня утворюється внаслідок формування гідридів, які характеризуються суттєво більшим питомим об'ємом, ніж вихідні фази; вказаний об'ємний ефект веде до появи відповідних напружень та крихкого руйнування з відшаруванням

гідридних частинок (рис. 5.7 а). Зона 2 (рис. 5.6) залишилася неушкодженою, тобто без помітних змін у структурі сплаву (рис. 5.7 б) у порівнянні із вихідним станом (рис. 5.3 б). Це свідчить про недостатній розвиток взаємодії сплаву з воднем в даній зоні.

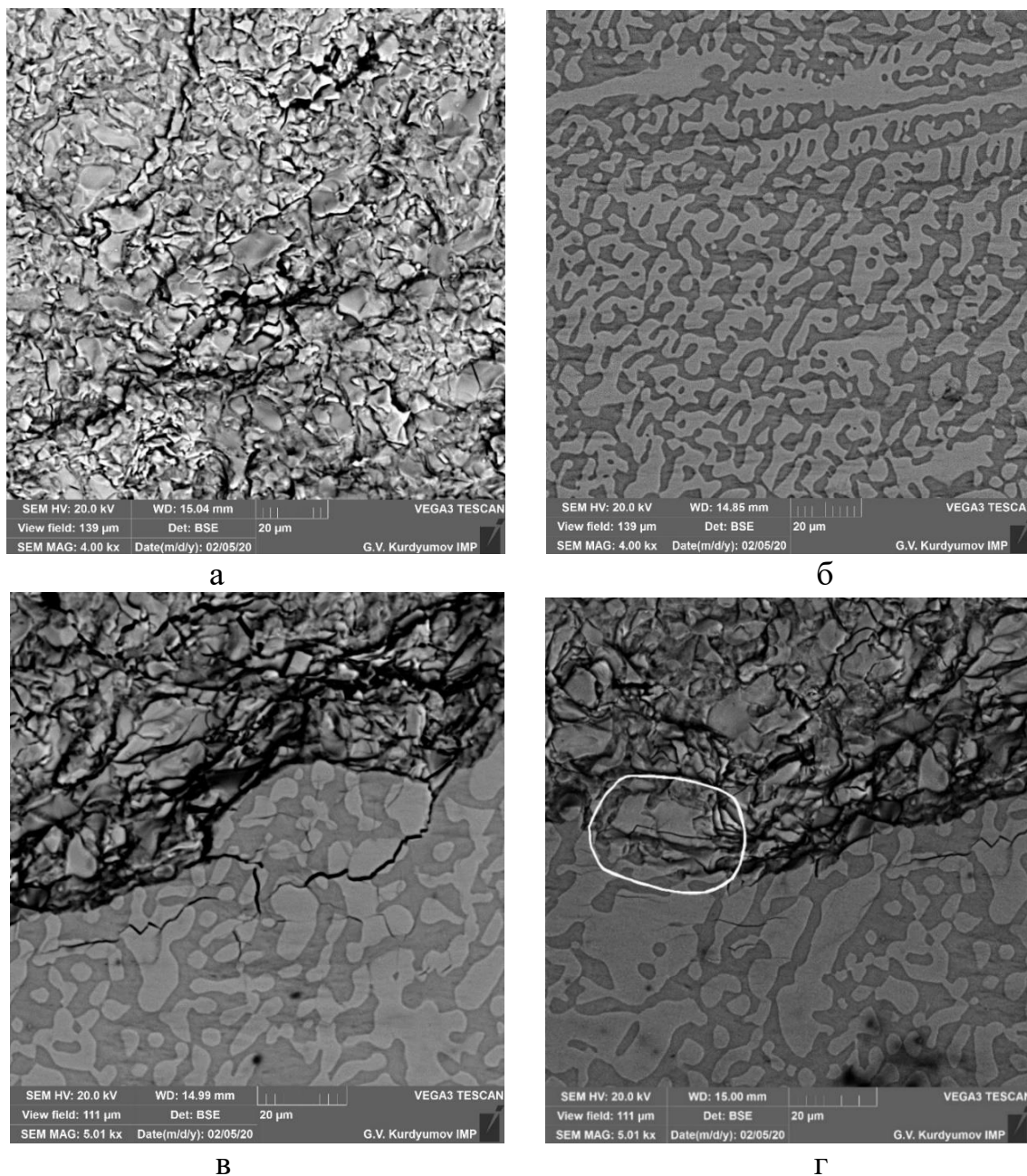


Рис. 5.7. Мікроструктура сплаву після часткового гідрування: а – зона розвитку гідрування; б – зона, де гідрування не відбувалось; в,г – пригранична зона

З представленої мікроструктури (рис. 5.7 в) видно, що на початкових стадіях взаємодії з воднем в матеріалі утворюються тріщини, які формуються

переважно по кристалах інтерметаліду та на границях розподілу між фазовими складовими (фаза Лавеса та ОЦК-твердий розчин). Це свідчить про першочергові об'ємні зміни, які відбуваються у кристалах фази Лавеса, і, відповідно цьому, про саме її ключову роль на початкових стадіях гідрування.

Для того, щоб підтвердити висновки, зроблені за допомогою скануючої електронної мікроскопії відносно різного розвитку процесів взаємодії з воднем в представлених зонах (рис. 5.6), і, відповідно, утвореного різного фазового складу, методом рентгенівського фазового аналізу, було окремо досліджено кожен із наведених зон (рис. 5.8).

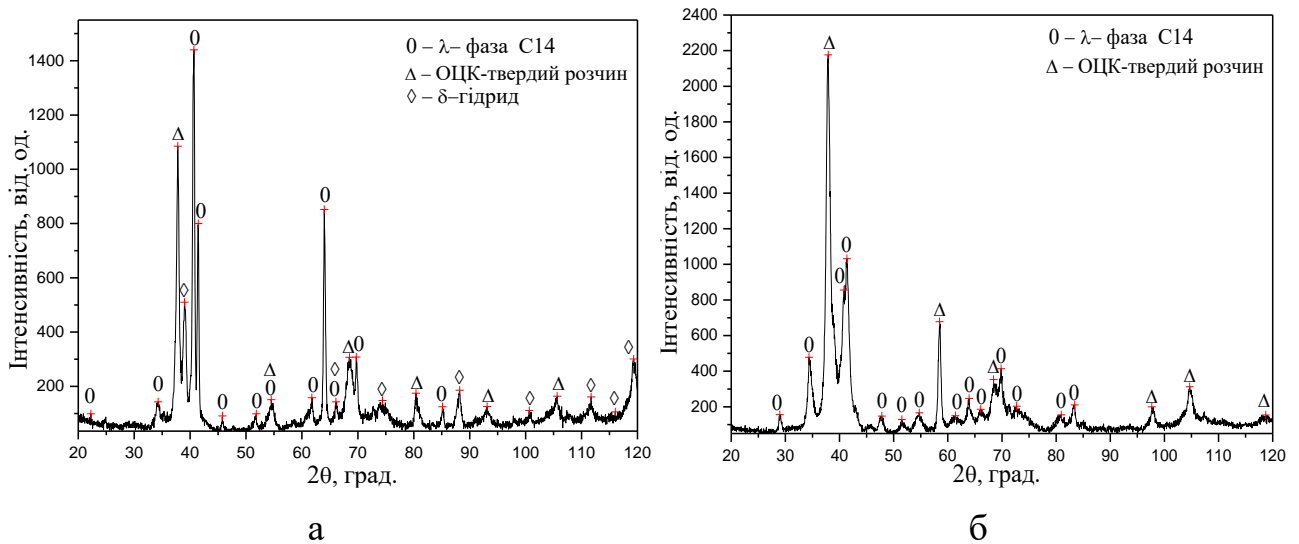


Рис. 5.8. Дифрактограма частково гідрованого сплаву: а – зона 1; б – зона 2

З представлених даних рентгенівського фазового аналізу (рис. 5.8), видно, що зона 1, в якій відбувалася взаємодія з воднем, містить окрім вихідних фаз (інтерметаліду типу AB_2 та ОЦК-твердого розчину) також δ-гідрид на основі ОЦК-твердого розчину. Як і очікувалось, в зоні 2 гідридна δ-фаза відсутня, наявні лише вихідні фази. Параметри кристалічних ґраток вказаних фаз після часткового гідрування та у вихідному стані представлено в таблиці 5.8.

Таблиця 5.8. Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток гідрованого сплаву у порівнянні із відповідними даними для вихідного стану

Стан	Параметри кристалічних ґраток $\pm 0,0009$ (нм)		
	λ -фаза	β -фаза	δ -гідрид
Вихідний	$a=0,5178$ $c=0,8505$	$a=0,3354$	---
Зона 1	$a=0,5205$ $c=0,8549$	$a=0,3360$	$a=0,3992$
Зона 2	$a=0,5197$ $c=0,8536$	$a=0,3356$	---

Як зазначалося вище (розділ 3), у сплавах зі структурою інтерметаліду процес поглинання водню відбувається при кімнатній температурі з досить високою швидкістю завдяки полегшеній дисоціації молекул водню на атоми на некомпенсованих міжатомних зв'язках. Виходячи із параметрів гідрування та вищезазначеного, можна стверджувати, що у досліджуваному двофазному сплаві процес поглинання водню також розпочинається на поверхні кристалів фази Лавеса. Розчинення в них водню веде до помітного збільшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса, що підтверджується даними рентгенівського фазового аналізу (табл. 5.8). Для зон 1 і 2 параметри кристалічних ґраток фази Лавеса в межах похибки вимірювання збігаються, при цьому будучи вищими у порівнянні з параметрами вихідного стану. В той самий час, параметр ОЦК-твердого розчину при гідруванні лишається майже незмінним. Така невідповідність об'ємних ефектів між фазою Лавеса та ОЦК-твердого розчину вже на початкових стадіях гідрування веде до виникнення напружень, релаксація яких відбувається внаслідок утворення тріщин переважно в інтерметалідній фазі, оскільки вона є більш крихкою. Утворення тріщин, в свою чергу, не тільки збільшує загальну площу поверхні взаємодії з воднем, але, що є більш важливим, формує нові поверхні, чисті від оксидних шарів, що і призводить до підвищення швидкості поглинання на наступному етапі.

Утворення рельєфної поверхні (рис. 5.7 а,в,г) при подальшому розвитку процесу гідрування відбувається завдяки поступовому накопиченню водню в ОЦК-твердому розчині, утворенню δ -гідриду і його відшаруванню. Підтвердженням такої послідовності взаємодії з воднем є рисунок 5.7 г, з якого

видно, що при проходженні фронту процесу гідрування в зоні 1 в першу чергу з поверхні матеріалу відшаровуються ділянки ОЦК-твердого розчину, в той час, як окремі кристали фази Лавеса ще зберігаються. Виходячи з цього можна припустити, що атомарний водень, який проникає в об'єм кристалу інтерметаліду, не накопичується в ньому, а дифундує через нього до ОЦК-твердого розчину. Це пов'язано з тим, що ОЦК-твердий розчин, у порівнянні з інтерметалідом, містить більшу кількість елементів з високою спорідненістю по відношенню до водню (титан, цирконій та ванадій), тому має значно вищу здатність накопичувати водень: відповідно до літературних даних, воднева ємність фази Лавеса становить $H/Me \sim 1,0$ [153], тоді як ОЦК-твердого розчину $H/Me \sim 2$ [193]. При цьому, на початковому етапі взаємодії, фаза Лавеса слугує певним каталізатором реакції гідрування, будучи донором атомарного водню для ОЦК-твердого розчину. Принципова схема гідридоутворення для подібних двофазних матеріалів, побудована на прикладі досліджуваного сплаву, представлена на рисунку 5.9.

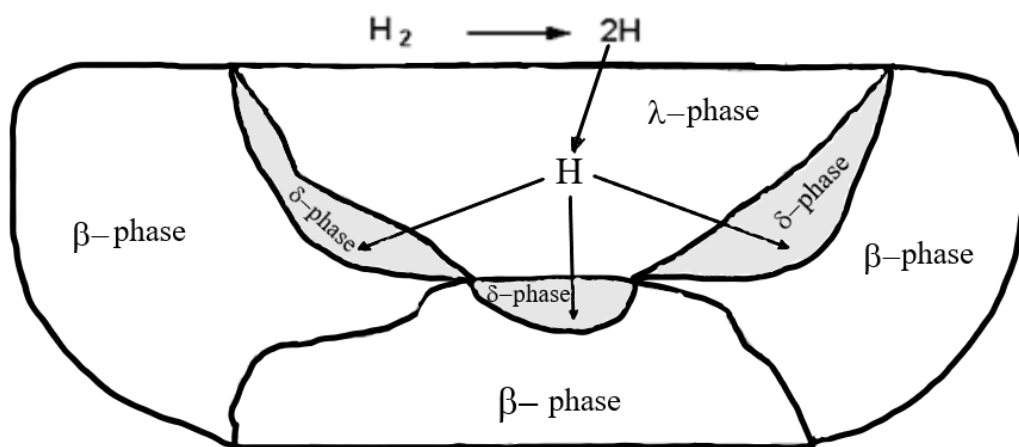


Рис. 5.9. Схема процесу гідридоутворення.

З літературних даних [2] було встановлено, що схожий механізм гідридоутворення спостерігали й для сплавів системи Mg-РЗМ. В роботі [2] автори стверджують, що на початковому етапі взаємодії з воднем утворюються лише гідриди на основі РЗМ, які надалі слугують певними каталізаторами реакції гідрування магнію (але тільки в місцях щільного контакту між РЗМ та магнієм).

Стверджується, що магній в активованих таким чином матеріалах здатен поглинати водень навіть при кімнатній температурі.

Отримані дані дозволяють пояснити раніше встановлений факт покращення водневосорбційних властивостей сплавів системи Ti-Zr-Mn-V після термічної обробки (подібне покращення властивостей спостерігали й у роботі [143]). Як було зазначено вище (розділ 5.1.3.), при термічній обробці гетерофазних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину відбувається збільшення розмірів фазових складових сплаву (при незмінності фазового складу і загальної площі співіснуючих фаз на поверхні сплаву), що призводить до активації процесу поглинання водню при кімнатній температурі. При збільшенні розмірів кристалів інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину одночасно зменшується кількість, але збільшується довжина міжфазних границь. Тому на початкових етапах гідрування невідповідність об'ємних ефектів між сусідніми кристалами різних фаз стає більш вираженою (у порівнянні з вихідною суттєво дисперснішою структурою), що виражається у виникненні більших напружень та більш швидкому утворенню тріщин на поверхні, що й активує сорбцію водню.

Підсумовуючи усе вище сказане, можна стверджувати, що полегшена взаємодія з воднем ОЦК-твердого розчину на основі титану у присутності інтерметаліду, при кімнатній температурі та зі швидкою кінетикою, подібною до кінетики сорбції водню інтерметалідом, відбувається завдяки наступним чинникам. По-перше, відсутня потреба створювати особливі умови на поверхні ОЦК-твердого розчину для полегшеної дисоціації молекули водню на атоми, оскільки дисоціація швидко відбувається на поверхні кристалів інтерметаліду. По-друге, литий сплав (в монолітному стані) характеризується максимальною щільністю контакту між фазами, що полегшує дифузії водню через міжфазні поверхні, крім цього термічна обробка сплаву у вакуумі зменшує товщину оксидної плівки на поверхні матеріалу, яка є небажаним бар'єром для процесу взаємодії з воднем. Нарешті, після початку процесу гідрування, руйнування поверхні інтерметалідних кристалів з утворенням тріщин сприяє збільшенню

площі поверхні поглинання та більш швидкому проникненню водню в середину матеріалу.

5.1.4. Взаємодія композиту (Ti-Zr-Mn-V)-Mg з воднем

Як було зазначено вище, окрім інтерметалідів та ОЦК-твердих розчинів на основі титану, для акумулювання водню також може бути застосований магній. Магній у порівнянні з інтерметалідами та ОЦК-твердими розчинами на основі титану має суттєво вищу кількість поглинутого водню (7,65 мас. %) [16]. Однак відповідно до літературних даних [232], магній здатен поглинати водень тільки при високих тисках (4-6 МПа) та температурах 350-450 °C і при цьому має вкрай повільну кінетику поглинання, що істотно ускладнює отримання гідридів на його основі й відповідно цьому, обмежує його практичне застосування.

Проте в теперішній час, відповідно до літературних даних [2,233,234], отримати гідрид магнію можливо при більш м'яких параметрах гідрування, завдяки використанню матеріалів, які є каталізаторами цього процесу. Так в роботах [233,234] було досліджено взаємодію водню та механічної суміші магнію з вуглецем різних модифікацій. Автори стверджують, що додавання до магнію, під час розмелювання, вуглецевих наноматеріалів дозволяє понизити тиск гідрування до 0,5 МПа, а температуру до 180 °C, при суттєвому підвищенні швидкості взаємодії.

В роботі [184], на прикладі системи Mg-LaNi₅ було встановлено механізм полегшеного гідридоутворення магнію. Автор стверджує, полегшення гідридрутворення магнію відбувається завдяки тому, що механічна добавка LaNi₅ насичуючись воднем першою, надалі слугує вже донором атомарного водню для магнію (тобто відсутня потреба у створенні особливих умов для дисоціації молекули водню на поверхні магнію), тим самим, прискорюючи його реакцію гідрування. Також зазначається, що перехід атомарного водню із LaNi₅ у магній може відбуватися тільки у місцях щільного контакту між частинками.

Магній та титан взаємно не розчиняються, тому матеріали на їх основі можуть існувати лише у вигляді композитів, а не сплавів. Оскільки як титанові

сплави, так і магній є перспективними матеріалами для накопичення водню, виникла ідея перевірити потенціал покращення водневосорбційних властивостей магнію у присутності титанових сплавів як каталізаторів. Зокрема, було перевірено можливість отримання гідриду магнію в присутності матеріалів на основі титану, досліджених в даній роботі. Для дослідження було обрано сплав $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$, у відпаленому стані, водневосорбційні властивості якого було детально розглянуто у розділі 5.1.3.

Для створення композиту-акумулятору водню, що складається з титанового сплаву та магнію, монолітний злиток сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ було розміщено в порошок магнію (при співвідношенні 5:1 за масою) без застосування попереднього розмелювання або перемішування. На першому етапі процес взаємодії такого композиту (зливка $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ + порошок Mg) з воднем досліджували при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа впродовж 24 годин. Даний початковий етап взаємодії проводився з метою отримати гідрид тільки на основі сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$, оскільки при вказаних параметрах магній не взаємодіє з воднем [232].

Інтенсивна взаємодія композиту з воднем розпочалась через 3 години (інкубаційний період) і тривала 3 години, подальша витримка впродовж 18 годин до відновлення процесу не призвела, при цьому кількість поглиненого водню склала 2,24 мас. % (тільки для сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ кількість поглинутого водню становить 2,85 мас. % ($\text{H}/\text{Me} \sim 1,81$)). Враховуючи, що при таких термобаричних параметрах гідрування воднем насичуватися може лише титановий сплав, то перерахувавши величину поглинутого водню тільки на масу сплаву, можна зробити висновок про утворення відповідних гідридних фаз.

З порівняння інкубаційного періоду, часу процесу поглинання, а також водневої ємності (для композиту та сплаву) можна зробити важливий висновок, що присутність порошку магнію не впливає на водневосорбційні властивості сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ при першому гідруванні.

Вище було зазначено, що при насиченні воднем сплав $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ внаслідок утворених внутрішніх напружень відбувається його диспергування в

порошок. Тобто при першому гідруванні композиту відбувається руйнування монолітного сплаву і самовільне перемішування частинок утворених гідридів з порошком магнію. Утворення такої суміші призводить до збільшення контактної поверхні між порошинками магнію та отриманих гідридів, що дозволяє уникнути застосування довготривалого попереднього розмелювання або перемішування порошоків.

На другому етапі тиск водню в камері було знижено від 0,6 до 0,0002 МПа і проведено нагрів отриманої суміші до температури 420 °С (рис. 5.10). Зниження тиску в зазначених межах, та нагрів до вказаної температури, було зроблено для можливості десорбції атомарного водню з отриманих гідридів на основі гетерофазного титанового сплаву. Атомарний водень, який виходить на поверхню титанових частинок, в місцях їх щільного контакту з магнієвими має можливість напряму переходити в кристалічну ґратку магнію, уникаючи таким чином утворення молекулярного стану, і, відповідно, без потреби в подальшій повторній дисоціації молекул.

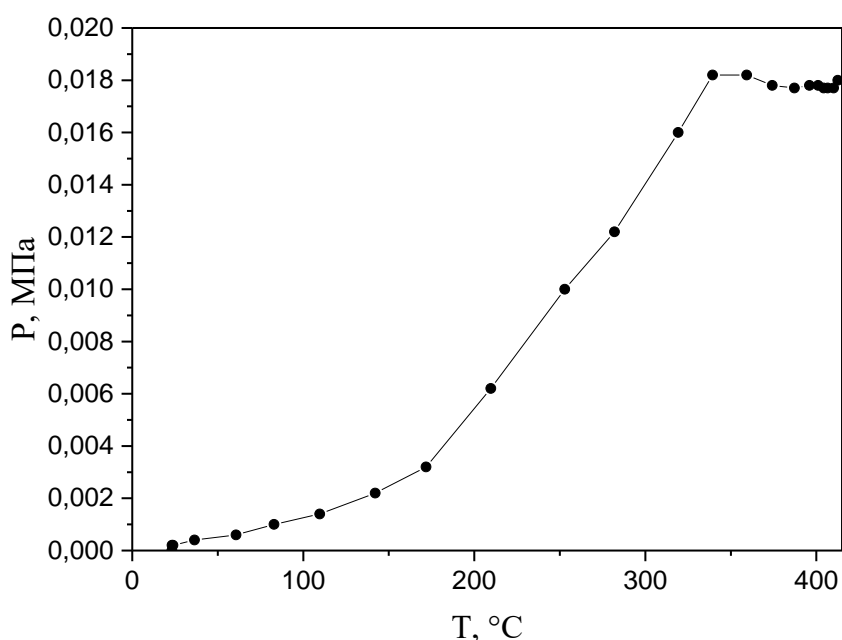


Рис. 5.10. Залежність тиску водню від температури при нагріванні композиту

Як було встановлено раніше (рис. 5.5) при неперервному нагріванні до температури 500 °С, тиск в системі почне зростати з моменту початку виділення

водню з отриманих гідридів сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ (температура $55\text{ }^{\circ}\text{C}$), цей процес буде тривати до тих пір, поки йде збільшення температури. Як видно з представленої залежності (рис. 5.10) до температури $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається неперервне збільшення тиску водню в камері, тоді як в інтервалі $340 - 420\text{ }^{\circ}\text{C}$, навпаки, зниження, тобто це свідчить про те, що саме у вказаному проміжку розпочинається взаємодія водню з порошком магнію.

Для того, щоб перевірити, чи зниження тиску водню в камері в інтервалі температур $340 - 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідає активній взаємодії порошку магнію з воднем, методом рентгенівського фазового аналізу було досліджено отриману суміш після охолодження до кімнатної температури. Так, згідно з отриманими даними кінцевий продукт гідрування складався з п'яти фаз (рис. 5.11), а саме, з чотирьох гідридів, включаючи утворений гідрид магнію, та залишків магнію, який не взаємодіяв з воднем (табл. 5.9).

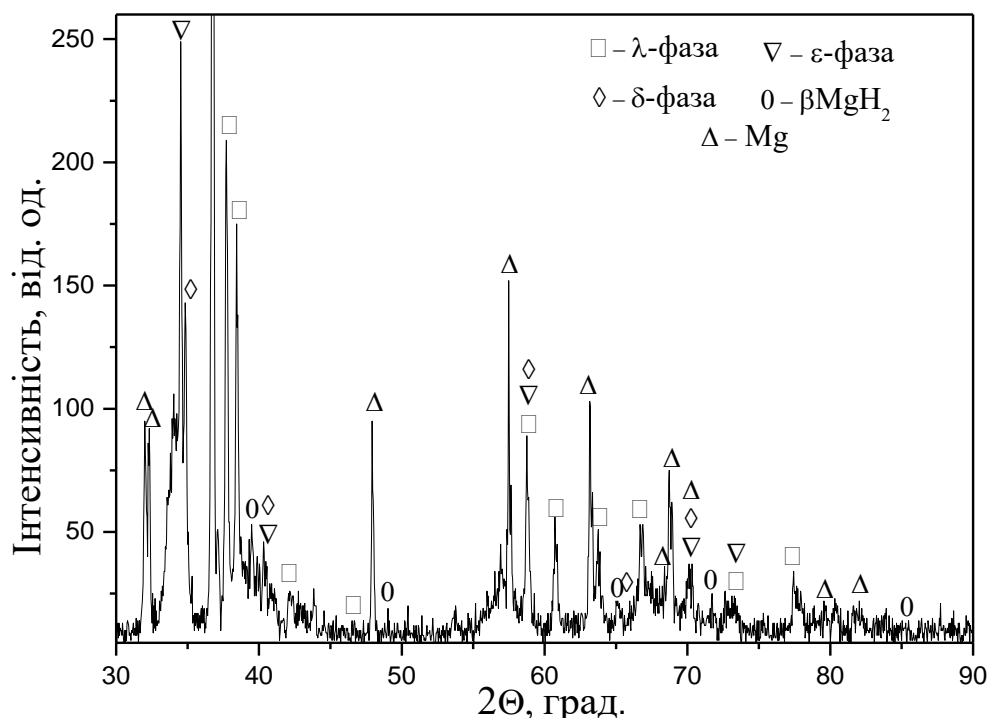


Рис. 5.11. Дифрактограма продукту гідрування композиту

Пояснити взаємодію порошку магнію з воднем при такому невисокому тиску $0,018\text{ МПа}$ та значно нижчій температурі $340 - 420\text{ }^{\circ}\text{C}$, ніж зазначається в

літературі (350–450 °C) [232], можна, виходячи з запропонованої схеми на рисунку 5.9. Як і очікувалось, що при самовільному перемішуванні утворених частинок гідридів на основі сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ та порошку магнію будуть створюватися місця щільного контакту, крім того, водень який виділяється з гідридів при нагріванні, вже знаходиться в атомарному стані, що і сприяє його полегшеному проникненню в магнієві частки.

Таблиця 5.9. Результати РФА продукту гідрування композиту

Параметри кристалічних ґраток $\pm 0,0009$ (нм)				
Mg	βMgH_2	δ -фаза	ϵ -фаза	λ -фаза
$a=0,3201$ $c=0,5198$	$a=0,4548$ $c=1,101$	$a=0,4476$	$a=0,4537$ $c=0,4683$	$a=0,5590$ $c=0,9182$

Отже, виходячи з отриманих даних, чітко видно, що запропонований метод активує гідрування магнію при відносно м'яких термобаричних умовах, крім того, він може бути реалізований без застосування попереднього довготривалого перемішування або розмелювання складових композиту, що суттєво спрощує технологію отримання таких матеріалів.

5.2. Вплив легування ванадієм та хромом на водневосорбційні властивості сплаву системи Ti-Zr-Mn на основі ОЦК-твердого розчину

У розділі 5.1. на прикладі сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ [131], було апробовано різні варіанти легування ванадієм, що дозволило встановити, що попри втрату в об'ємі елементарної комірки фази Лавеса, вдається збільшити кількість поглинутого водню, а також понизити температуру початку активного поглинання при першому гідруванні. Крім цього, також було понижено температуру кінця виділення водню на 50 °C, проте вона все одно залишається досить високою для практичного використання. Було визначено, що найбільш ефективним, все-таки, є спосіб заміщення ванадієм одразу усіх елементів сплаву,

оскільки при цьому зростає загальна кількість гідридоутворюючого компонента в сплаві.

Як раніше було встановлено із літературних даних [178] та показано у розділі 3, введення у сплав хрому, який має більший атомний радіус, ніж марганець, та здатний утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, а також і суттєво вищу температуру плавлення ($1907\text{ }^{\circ}\text{C}$), призводить до підвищення кількості поглинутого водню, а найголовніше, він суттєво понижує термічну стабільність отриманих гідридів на основі фази Лавеса та прискорює кінетику виділення водню із них.

Отже, виходячи із вище викладеного є доцільним на прикладі сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ [131], перевірити, як вплине одночасне легування двома елементами, які відрізняються атомними радіусами.

5.2.1. Вплив одночасного легування двома елементами на фазовий склад сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$.

Для даного дослідження, коли в сплав вводяться одразу два додаткові елементи, було обрано спосіб заміни ними одразу усіх основних компонентів сплаву (табл. 5.10 сплав 1 та 2). Як було зазначено вище (розділ 5.1.3.), ванадій та хром мають менший атомний радіус, ніж у титану та цирконію, тому відповідна заміна призведе до зменшення об'єму елементарної комірки, проте вони мають більший атомний радіус, ніж у марганцю, що, навпаки, повинно вести до збільшення розмірів комірки. Для того, щоб максимально компенсувати дані протилежні тенденції, ванадій та хром було додано у вказаних кількостях. Також важливим було перевірити, як вплине повна заміна марганцю на хром (табл. 5.10 сплав 3). Це пов'язано із більшим атомним радіусом хрому та його здатністю утворювати з воднем хімічну сполуку. Дана заміна повинна призвести до зростання об'єму елементарної комірки як інтерметаліду типу AB_2 , так і ОЦК-твердого розчину, що позитивно впливає на загальну кількість поглинутого водню сплавами, як було показано вище.

Таблиця 5.10. Номінальний склад досліджуваних сплавів

Сплав	Склад сплавів									
	ат. %					мас. %				
	Ti	Zr	Mn	V	Cr	Ti	Zr	Mn	V	Cr
1	45,6	28,8	21,6	2	2	35,20	45,35	19,13	1,64	1,68
2	45,6	28,8	2	2	21,6	35,53	42,75	1,79	1,66	18,28
3	47,5	30	-	-	22,5	35,80	44,28	-	-	18,93

Методом рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що у структурі всіх досліджуваних сплавів залишився присутній ОЦК-твердий розчин, який має кубічну ґратку просторової групи $Im-3m$ (структурний тип W). Окрім ОЦК-твердого розчину, у фазовий склад сплаву також входить фаза Лавеса, для сплаву $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_{21,6}V_2Cr_2$ типу C14 (рис. 5.12 а), яка має гексагональну ґратку просторової групи $P6_3/mmc$ (структурний тип $MgZn_2$), тоді як для сплавів з високим вмістом хрому $Ti_{47,5}Zr_{30}Cr_{22,5}$ та $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_2V_2Cr_{21,6}$ – типу C15, яка має гранецентровану кубічну ґратку (просторова група $Fd3m$ структурний тип $MgCu_2$) (рис. 5.12 б). Зміна типу кристалічної ґратки фази Лавеса з C14 на C15, при заміні марганцю на хром відбулась очікувано, оскільки відповідно до літературних даних [180], в сплавах системи Ti-V-Cr-Mn, при вмісті хрому вище 19 мас.% відбувається перехід від фази Лавеса типу C14 до C15 (табл. 5.11).

Порівнюючи об'єм елементарної комірки фази Лавеса для сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ взятого за основу (об'єм 202 \AA^3) [131], та сплаву $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_{21,6}V_2Cr_2$, у фазовому складі якого не відбулося змін при легуванні (об'єм 198 \AA^3 (табл. 5.11)) видно, що одночасне введення ванадію та хрому все одно призвело до зменшення вказаного параметру. Пояснити зменшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса для сплаву $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_{21,6}V_2Cr_2$ у порівнянні з вихідним можна тим, що розмір атомів ванадію та хрому більший, ніж у марганцю, проте менший, чим у титану та, особливо, у цирконію, а при легуванні зниження загальної кількості титану та цирконію (на 3,9 ат. %) було суттєво більшим, ніж марганцю (на 0,9 ат. %) (табл. 5.10), тобто компенсувати дані

тенденції не вдалося. Проте важливо зазначити, що, не зважаючи на втрату в об'ємі елементарної комірки фази Лавеса типу C14 для сплаву $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$, можна очікувати на збільшення кількості поглинутого водню. Це пов'язано з тим, що внаслідок одночасного легування ванадієм та хромом (лише по 2 ат. %) вдалося суттєво понизити кількість марганцю, який не взаємодіє з воднем, у фазі Лавеса C14 (хімічний склад фази Лавеса $\text{Ti}_{33,88}\text{Zr}_{25,72}\text{Mn}_{34,41}\text{V}_{2,67}\text{Cr}_{3,32}$), у порівнянні зі сплавом, взятим за основу $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ [131] (склад $\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{18}\text{Mn}_{50}$). Відмінність у параметрах кристалічної ґратки фази Лавеса типу C15 (табл. 5.11) для сплавів $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ та $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$ можна пояснити присутністю у складі останнього ванадію, який має більший атомний радіус, ніж хром.

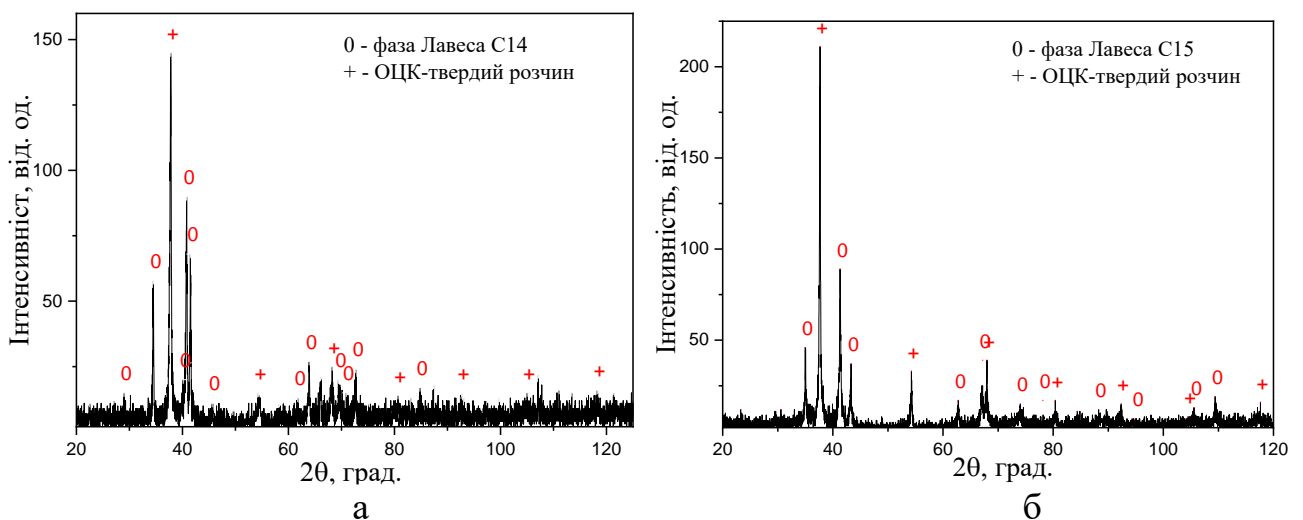


Рис. 5.12. Дифрактограми вихідних сплавів: а - $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; б - $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$

За допомогою програми ImageJ та уточнення кристалічної структури і параметрів ґраток визначених фаз за методом Рітвельда (програма Maud), було визначено об'ємне співвідношення співіснуючих фаз. Як було визначено з літературних даних [131], для сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ взятого за основу, співвідношення фаз λ/β становить 0,487/0,513, тоді як для сплавів $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$ та $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$ воно зміщується у бік збільшення вмісту фази Лавеса, складаючи 0,531/0,469 та 0,510/0,490 відповідно. Для сплаву

$\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ дане співвідношення, навпаки, зміщується у бік збільшення частки ОЦК-твердого розчину, складаючи 0,461/0,539. Окрім цього, також було визначено, що розмір кристалітів фази Лавеса, як і вихідного сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$, залишився на рівні $2\div 8$ мкм².

Таблиця 5.11. Параметри кристалічних ґраток фаз

Сплав	Параметри кристалічних ґраток $\pm 0,0009$ (нм)								
	Литий			Гідрований			Після часткової десорбції		
	β -фаза	λ -фаза C15	λ -фаза C14	δ -фаза	λ -фаза C15	λ -фаза C14	δ -фаза	λ -фаза C15	λ -фаза C14
1*	$a=0,3365$	-	$a=0,5186$ $c=0,8519$	$a=0,4594$	-	$a=0,5612$ $c=0,9217$	$a=0,4603$	-	$a=0,5528$ $c=0,9080$
2*	$a=0,3375$	$a=0,7241$		$a=0,4594$	$a=0,7719$		$a=0,4564$	$a=0,7441$	
3*	$a=0,3383$	$a=0,7222$	-	$a=0,4590$	$a=0,7694$	-	$a=0,4573$	$a=0,7432$	-

*1- $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; 2- $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$; 3- $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$.

5.2.2. Вплив зміни типу фази Лавеса на водневосорбційні властивості сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$

Для даних сплавів (табл. 5.10), як і для всіх раніше розглянутих у попередніх розділах сплавів (однофазних на основі інтерметаліду типу AB_2 та гетерофазних зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину) вивчення процесу взаємодії з воднем було розпочато при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа впродовж 24 годин на монолітних зразках у литому стані. Цей експеримент проведено з метою встановити, чи впливає зміна типу фази Лавеса (перехід від типу C14 до C15) на процес взаємодії з воднем при першому гідруванні. Оскільки впродовж вказаної витримки процес активного поглинання водню досліджуваними сплавами не розпочався, це підтверджує зроблений раніше висновок, що для активації процесу гідрування при кімнатній температурі критичним фактором є розмір кристалітів фази Лавеса.

Поглинання водню даними сплавами, як і сплавом $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ [131], взятим за основу, було зафіксовано лише у режимі нагріву зі швидкістю $0,125^\circ\text{C}/\text{с}$ та тиску водню 0,6 МПа. Процес активного поглинання водню,

незалежно від елементного та фазового складу досліджуваних сплавів (табл. 5.10 та 5.11), при першому гідруванні розпочався при температурі 465 ± 5 °C (рис. 5.13 а) (для вихідного сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ – 540 °C [131]). Сплавам (рис. 5.13 а) притаманний досить тривалий період повільного гідрування, після чого відбувається перехід до надзвичайно інтенсивного поглинання, при цьому вдається досягти кількості поглинутого водню на рівні $\sim 2,7 \pm 0,02$ мас. % ($\text{H}/\text{Me} \sim 1,7$) (рис. 5.13 б) (для вихідного сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ – 2,58 мас. %, $\text{H}/\text{Me} \sim 1,64$ [131]). Причому, як видно з рисунка 5.13 б, тривалість періоду повільного гідрування значно більша для сплавів $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$ та $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ у фазовому складі яких присутня фаза Лавеса типу С15, ніж для сплаву $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$ з фазою Лавеса С14, а скачок швидкості поглинання відбувається при вищій концентрації уже поглинутого водню.

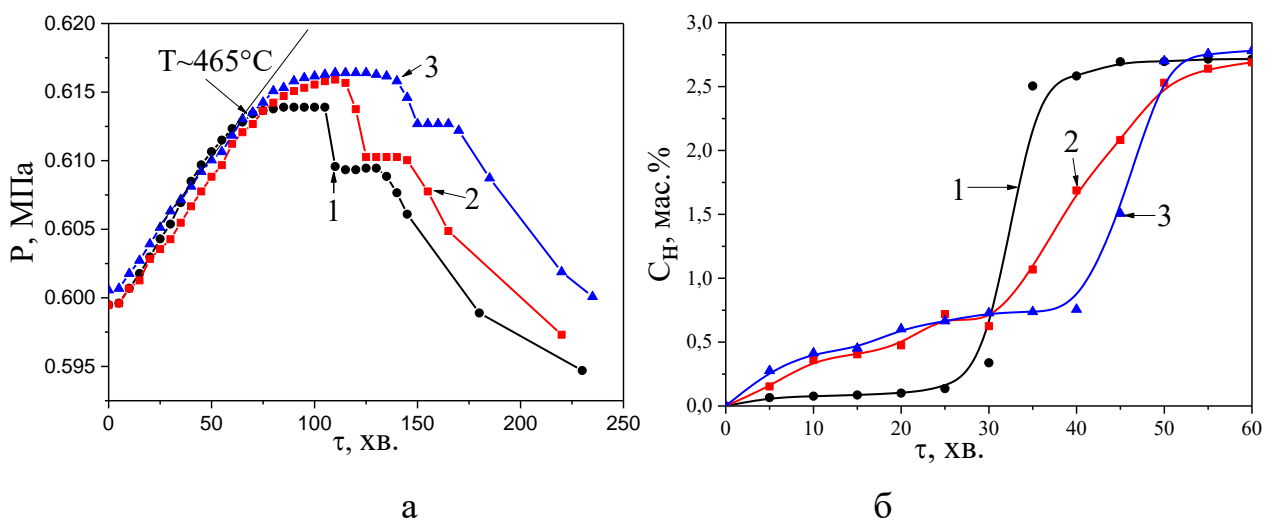


Рис. 5.13. Зміна тиску у замкнутому об'ємі при гідруванні (а) та концентрації водню у продуктах гідрування (б) з часом: 1 - $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; 2 - $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$; 3 - $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$

Враховуючи температуру гідрування досліджуваних сплавів 465 ± 5 °C, та спираючись на раніше проведені дослідження і літературні дані відносно взаємодії з воднем титану та ОЦК-твердих розчинів на його основі [229-231], можна стверджувати, що активація процесу сорбції водню розпочинається на

поверхні кристалів ОЦК-твердого розчину. Пояснити суттєво різний часовий інтервал повільного поглинання водню можна, виходячи не з різної структури фази Лавеса (тип С14 або С15), а з кількості ОЦК-твердого розчину у сплавах, оскільки в такому випадку саме з нього розпочинається процес активної взаємодії.

Різка зміна швидкості поглинання водню відбувається при вищій концентрації уже поглинутого водню при переході від сплаву $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_{21,6}V_2Cr_2$ до $Ti_{47,5}Zr_{30}Cr_{22,5}$ у зв'язку з тим, що при вказаному переході, як було зазначено вище, кількість ОЦК-твердого розчину у структурі збільшується на $\sim 15\%$. Відповідно цьому, потрібна більша кількість поглинутого водню для утворення δ -гідриду на основі ОЦК-твердого розчину по всій поверхні зразка, оскільки в даному випадку саме з вказаних кристалів розпочинається процес активної взаємодії з воднем. Утворення δ -гідриду, який має відмінну від ОЦК-твердого розчину щільність і об'єм, призводить до появи тріщин з поверхнею, вільною від окисного шару, що і провокує збільшення швидкості поглинання.

Методом рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що незалежно від вихідного фазового складу (фаза Лавеса типу С14 або С15) досліджуваних сплавів, при насиченні їх воднем утворюються гідриди тільки на основі співіснуючих фаз (табл. 5.11). Це дає право стверджувати, що гідрування не призводить до зміни типу кристалічної структури металевої матриці фази Лавеса С15, як і С14, а тільки супроводжується ізотропним збільшенням об'єму їх елементарної комірки, що збігається з даними [113].

Цікавим є той факт, що незалежно від фазового складу (фаза Лавеса типу С14 або С15) та співвідношення кількості фаз для даних сплавів (табл. 5.10) було отримано приблизно рівну кількість поглинутого водню $2,7 \pm 0,02$ мас.%. Найімовірніше за все, отриманий факт приблизно рівної кількості поглинутого водню для сплавів з різним співвідношенням вмісту співіснуючих фаз λ/β , пов'язаний з одночасним впливом декількох факторів, а саме, різною кількістю гідридоутворюючих компонентів у самих фазах, а також різних об'ємів їх

елементарних комірок. Так при переході від сплаву $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$ до $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$ і $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ співвідношення вмісту співіснуючих фаз λ/β змінюється з 0,531/0,469 на 0,510/0,490 і 0,461/0,539 відповідно. Це свідчить про те, що кількість ОЦК-твердого розчину в сплаві зростає, і відповідно цьому повинна суттєво зростати загальна кількість поглинутого водню, оскільки фаза Лавеса має значно нижчу водневу ємність, ніж ОЦК-твердий розчин (воднева ємність фази Лавеса становить $\text{H/Me} \sim 1,0$ [153], тоді як ОЦК-твердого розчину $\text{H/Me} \sim 2,0$ [193]). Проте, як було зазначено вище, для фази Лавеса типу С14 у сплаві $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$ внаслідок одночасного легування ванадієм та хромом вдалося понизити кількість марганцю до 34,4 ат. % (для вихідного сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ кількість марганцю складала 50 ат. % [131]), а це повинно підвищити кількість поглинутого водню даною фазою (експериментально доведено, що зниження кількості марганцю у фазі Лавеса типу С14 призводить до суттєвого збільшення кількості поглинутого нею водню [66,91]). Для сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ повна заміна марганцю на хром призвела до зменшення загальної кількості гідридоутворюючих титану та цирконію у складі ОЦК-твердого розчину до 92,53 ат. % (для сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ загальна кількість цих елементів в ОЦК фазі 93,4 ат. % [131]), що повинно зменшити кількість поглинутого водню даною фазою. Крім того, із порівняння параметрів кристалічних ґраток фази Лавеса С15 для сплавів $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$ та $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ після гідрування (табл. 5.11), видно, що у сплаві $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$ параметр є більшим, що сприяє збільшенню кількості поглинутого водню. Рівна кількість поглинутого водню для сплавів $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$ та $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ отримується завдяки тому, що фаза Лавеса С15 для сплаву $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$ поглинає більшу кількість водню, тоді як ОЦК-твердий розчин для сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ сорбує меншу кількість. Збільшення параметру кристалічної ґратки фази Лавеса типу С15 та протилежне за своєю дією зниження кількості гідридоутворюючих елементів в ОЦК ґратці компенсують різницю в кількості поглинутого водню, викликану різною кількістю ОЦК-твердого розчину для цих сплавів.

Збільшення загальної кількості поглинутого водню досліджуваними сплавами з додаванням хрому і ванадію, у порівнянні з вихідним сплавом $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ [131], можна пояснити зниженням вмісту марганцю у фазі Лавеса, перерозподілом активних по відношенню до водню металевих атомів у вузлах тетраедричних міжвузлів, а також збільшенням частки гідридоутворюючих компонентів.

На прикладі досліджуваних сплавів з додаванням хрому і ванадію є важливим доказати раніше зроблений висновок про те, що гідрид на основі фази Лавеса типу C15 має нижчу термічну стабільність, ніж на основі фази типу C14. Нижча температура десорбції водню є особливо важливою при практичному використанні матеріалів-акумуляторів водню. Для можливості встановити відмінності у кінетиці процесів десорбції для фаз Лавеса типу C14 та C15, процес виділення водню досліджувався тільки до температури 200 °C. Для того, щоб провести коректне порівняння, маса досліджуваних сплавів (табл. 5.10) бралася однаковою, оскільки кількість поглинутого водню для досліджуваних сплавів є рівною. Як було встановлено раніше, при такій температурі в процесі десорбції водню бере участь лише фаза Лавеса. Так, у сплавах $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ та $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$, в структурі яких присутня фаза Лавеса типу C15, процес виділення водню розпочинається з початком нагріву, тоді як для сплаву $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$, в якому фаза Лавеса має структурний тип C14, лише з 60 °C (рис. 5.14), при цьому і кількість десорбованого водню суттєво відрізняється.

Як видно із представленої залежності (рис. 5.14) кількість десорбованого водню для сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$, в структурі якого присутня фаза Лавеса типу C15, майже втричі перевищує кількість виділеного водню для сплаву $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$ з фазою Лавеса типу C14. Для того, щоб підтвердити отримані дані відносно різної термічної стабільності гідридів на основі фази Лавеса типу C14 та C15, методом рентгенівського фазового аналізу було досліджено склад сплавів після часткової десорбції водню (табл. 5.11). З отриманих даних видно, що параметр кристалічної ґратки δ -гідриду, отриманого

на основі ОЦК- твердого розчину, в межах похибки вимірювання не змінився. Це свідчить про те, що δ -гідрид у вказаній частковій десорбції участі не приймав. Порівнюючи параметри кристалічної ґратки для фаз Лавеса після гідрування та часткової десорбції водню (табл. 5.11), видно, що розклад гідриду на основі фази Лавеса типу С15, у порівнянні з фазою С14, при температурі 200 °С відбувся інтенсивніше. Отриманий результат експериментально підтверджує зроблені раніше висновки відносно різної термічної стабільності гідридів на основі фаз Лавеса типу С14 та С15.

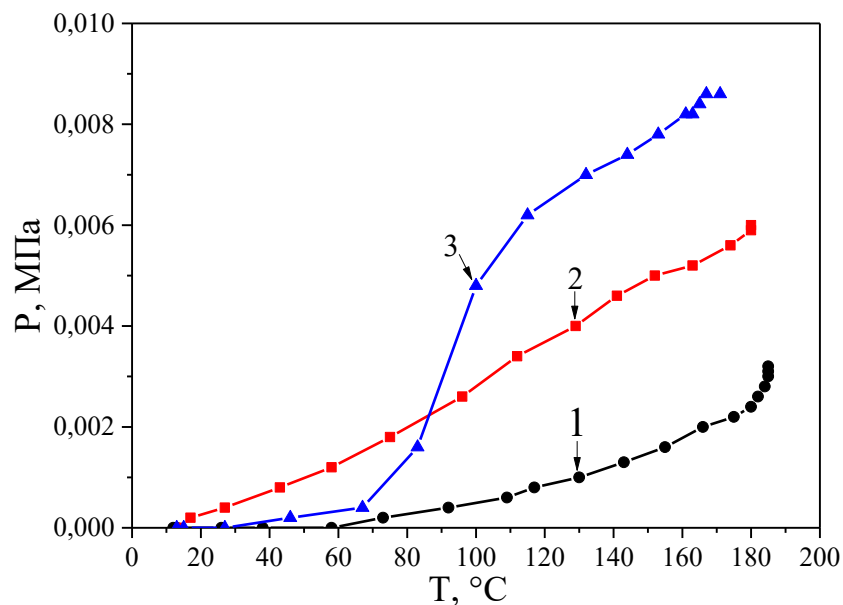


Рис. 5.14. Зміна тиску водню у замкнутому об'ємі при дегідруванні сплавів:

1 - $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$; 2 – $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$; 3 - $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$

Для даних сплавів (табл. 5.10) як і для усіх раніше розглянутих у попередніх розділах сплавів (однофазних на основі інтерметаліду типу AB_2 та гетерофазних зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину) було проведено дослідження зміни характеристик взаємодії з воднем при збільшенні кількості циклів сорбції – десорбції. Необхідність такого дослідження пов'язана з умовами практичного використання даних матеріалів. Також важливо зрозуміти, чи впливає при другому гідруванні сплаву його фазовий склад. Другий цикл сорбції водню проводився при кімнатній температурі і

абсолютному тиску 0,23 МПа (як і для усіх раніше досліджених сплавів), активне поглинання водню незалежно від фазового складу та співвідношення об'ємних часток фаз, розпочалося з перших секунд контакту зразка з воденьмістким середовищем з високою швидкістю. Такі умови повторного гідрування є прийнятними для практичного використання даних сплавів.

5.3. Вплив легування РЗМ на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V

У всіх попередніх розділах на сплавах різного хімічного складу, і, відповідно, з різною структурою та фазовим складом, було показано, що введення у сплав елементу з більшим атомним радіусом, який здатний утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, як правило, призводить до підвищення кількості поглинутого водню та покращення водневосорбційних властивостей. Проте, лишається відкритим питання, чи існують інші фактори, які обмежують дану закономірність, тобто, чи буде будь-який металевий хімічний елемент, що має більший атомний радіус і здатний утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, покращуватиме водневосорбційні властивості сплаву, збільшуючи потенційну кількість сорбованого водню. Для того, щоб відповісти на дане питання, та при необхідності, визначити додаткові критерії вибору легувального елементу, було проведено аналіз літературних даних для обрання легувального елементу, який здатен взаємодіяти з воднем, і що найголовніше, з розміром атома, більшим, ніж будь-який із компонентів сплаву.

Аналізуючи літературні дані [115,144,235,236] було встановлено, що більшість дослідників для легування інтерметалідів типу AB_2 , або гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину, використовують елементи, які знаходяться в одному періоді (цирконій та гафній) або групі (від ванадію до нікелю) періодичної системи Д.І. Менделєєва разом з титаном. Проте, зазначені елементи, окрім цирконію, ванадію та хрому, мають низьку активність по відношенню до водню, або взагалі з ним не реагують. Крім того, елементи, які

знаходяться в одній групі з титаном і знаходяться після нього, мають менший атомний радіус [237].

Виходячи з літературних даних [238] було встановлено, що існує ряд досліджень, присвячених вивченню впливу легуванням РЗМ на водневосорбційні властивості сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 . Так, було досліджено водневосорбційні властивості однофазного сплаву $Ti_{1,02}Cr_{1,1}Mn_{0,3}Fe_{0,6}PZM_{0,03}$ зі структурою фази Лавеса типу C14, легованого РЗМ (РЗМ - La, Ce, Ho), який застосовується в гібридних системах зберігання водню. Автори зазначають, що вибір зазначених легувальних елементів (La, Ce, Ho), які мають великий атомний радіус 0,187-0,179 (нм) [239], пов'язаний з можливістю збільшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса типу C14, і відповідно, радіусу міжвузлів, де локалізуються атоми водню при розчиненні. У роботі показано [238], що легування РЗМ призводить до появи у структурі сплаву другої фази, а саме оксиду на основі РЗМ, оскільки атоми РЗМ елементів, маючи високу активність по відношенню до кисню, «збирають» на себе розчинені в кристалічній ґратці атоми цієї домішки. Проте автори стверджують, що після легування РЗМ досліджувані сплави, у порівнянні з вихідним, вже здатні поглинати водень при кімнатній температурі та високому тиску 34-43 МПа, при цьому кількість поглинутого водню є відносно низькою і становить 1,715 мас. %.

З врахуванням цих результатів, для запропонованих нами критеріїв вибору легувальних елементів, важливим є встановити вплив легування РЗМ на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V.

5.3.1. Визначення закономірностей впливу легування РЗМ на структуру та фазовий склад

Для встановлення закономірностей легування РЗМ було обрано раніше досліджені сплави $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ та $Ti_{44,18}Zr_{27,9}Mn_{20,93}V_7$, структура яких складається з ОЦК-твердого розчину та фази Лавеса. В роботі [238] було

показано, що такі легувальні елементи як La, Ce, Ho впливають на водневосорбційні властивості сплаву майже однаково.

В даному дослідженні в якості легувального елементу було обрано гольмій (Ho), попри те, що серед зазначених рідкоземельних елементів він має найменший атомний радіус (атомний радіус La-0,187 тоді як Ho-0,179 (нм)). Вказаний вибір пов'язаний з найвищою температурою плавлення гольмію (1454 °C), що є більш важливим для отримання сплаву методом лиття. При виборі гольмію як легувального елементу, було виконано всі раніше зазначені умови, що повинні сприяти підвищенню водневої ємності сплаву, а саме, гольмій має атомний радіус, більший ніж будь-який компонент сплаву (атомний радіус цирконію 0,160 (нм), в інших компонентів ще менший), і здатен утворювати з воднем хімічну сполуку HoH_3 .

Як було встановлено із літературних даних [26], для інтерметалідів типу AB_2 головними вимогами для розміщення атома водню у кожному наявному міжвузлі кристалічної ґратки є: радіус міжвузлів повинен бути більшим за 0,4 Å; відстань між атомами водню, які розміщені у сусідніх міжвузлях, повинна бути більше за 1,8-2 Å. І як було зазначено у роботі [2], це дозволить максимально наблизитися до теоретично можливої водневої ємності 3,9 мас.% ($\text{H/Me} \sim 2$) для даного класу матеріалів. Розраховуючи теоретичну водневу ємність, автори [2] вважали, що усі наявні міжвузля кристалічної ґратки будуть вільними для розміщення в них атомів водню. Проте, відомо, що наявність домішок кисню суттєво знижує потенціал насичення титанових сплавів воднем. Відповідно до літературних [240] даних, розміщення лише одного атома кисню в міжвузлі призводить до спотворення сусідніх міжвузлів (рис. 5.15) у кожному кристалографічному напрямку. Можна припустити, що однією із причин неможливості досягти теоретичної водневої ємності для інтерметалідів типу AB_2 є саме той факт, що частина міжвузлів, в яких потенційно міг би локалізуватися водень, від самого початку вже зайнята атомами кисню, крім цього додатково спотворюється певна кількість сусідніх міжвузлів, що також заважає локалізації в них атомів водню. Виходячи з усього вище викладеного, введення гольмію у

гетерофазні сплави системи Ti-Zr-Mn-V окрім апробації критеріїв вибору легувальних елементів, дозволить встановити, чи може бути ефективним способом впливу на кількість поглинутого водню введення у сплави певної кількості РЗМ, з метою їх розкислення.

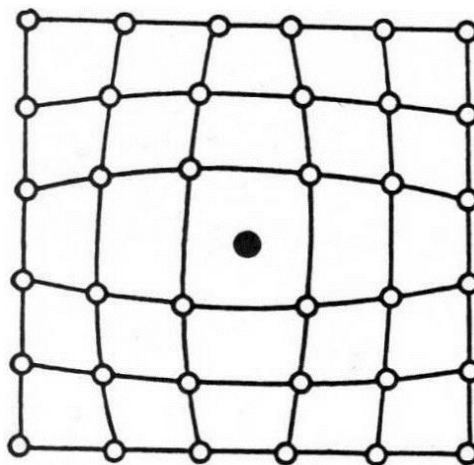


Рис. 5.15. Схема спотворення кристалічної ґратки при розташуванні в ній домішкового атома втілення

Межі легування гольмієм було обрано, як і для раніше досліджених гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V (розділ 5.1.1.) в кількості 2 та 5 ат. %, що дасть змогу порівняти вплив введення гольмію з раніше введеним ванадієм (табл. 5.12). Спосіб введення гольмію був наступний: він заміщував тільки марганець, для збільшення загальної кількості гідридоутворюючого компоненту в сплаві, а також для максимального збільшення об'єму ґратки, відбувалося заміщення одразу всіх компонентів.

Для того, щоб встановити вплив легування гольмієм за допомогою скануючої електронної мікроскопії було досліджено мікроструктуру сплавів у литому стані. З представлених мікроструктур (рис. 5.16) видно, що введення у склад сплавів гольмію, незалежно від його кількості та елементів, які він заміщував, призводить до змін у структурі вихідних сплавів. Так двофазна структура вихідних сплавів при додаванні гольмію перетворилася на трьохфазну

із суттєвою зміною морфології фазових складових. При цьому кількість нової фази чітко корелює з концентрацією гольмію у складі сплаву.

Таблиця 5.12. Номінальний склад досліджуваних сплавів

Сплав	Склад сплавів									
	ат. %					мас. %				
	Ti	Zr	Mn	V	Ho	Ti	Zr	Mn	V	Ho
1	47,5	30	15,5	5	2	35,28	42,45	13,20	3,95	5,12
2	47,5	30	12,5	5	5	33,56	40,38	10,13	3,76	12,17
3	43,29	27,34	20,51	6,86	2	32,52	39,14	17,68	5,48	5,18
4	41,97	26,50	19,88	6,65	5	30,07	36,18	16,34	5,07	12,34

Для того, щоб інтерпретувати кожен з присутніх фаз на представлених мікроструктурах, а також встановити, чи відбулось розчинення гольмію у вихідних фазах, за допомогою енерго-дисперсійного аналізу EDAX було визначено їх хімічний склад (табл. 5.13).

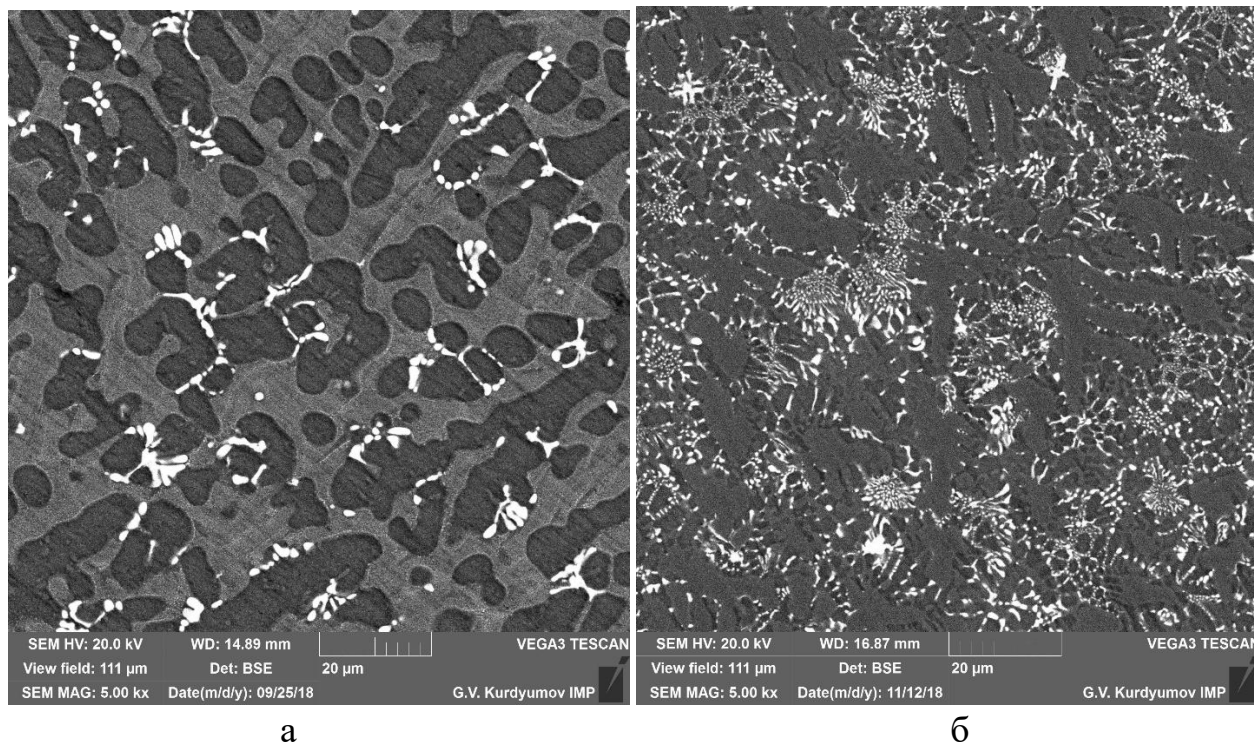


Рис. 5.16. Мікроструктура литого сплаву; а – $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{12,5}\text{V}_5\text{Ho}_5$;

б – $\text{Ti}_{41,97}\text{Zr}_{26,5}\text{Mn}_{19,88}\text{V}_{6,65}\text{Ho}_5$

Виходячи із представлених даних (табл. 5.13) можна стверджувати, що введений у сплав гольмій практично не розчиняється у фазових складових вихідних сплавів, а, з'єднуючись з киснем, випадає у вигляді оксиду (білі кристали). По отриманим даним хімічного складу кристалів було встановлено, що фаза світло сірого кольору є інтерметалідом, а темно сірого - ОЦК-твердим розчином.

Таблиця 5.13. Хімічний склад співіснуючих фаз

Сплав	склад кристалів, $\pm 0,03$ ат. %											
	світло сірі					темно сірі					білі	
	Ti	Zr	Mn	V	Ho	Ti	Zr	Mn	V	Ho	Ho	O
1	45,84	27,57	20,98	5,29	0,32	63,31	29,50	4,49	1,96	0,74	62,49	34,96
2	42,08	27,67	23,58	6,55	0,12	62,46	29,05	4,95	2,63	0,91	63,04	36,96
3	31,76	23,41	33,35	11,37	0,11	64,77	28,1	4,62	1,83	0,68	63,52	36,48
4	32,04	23,15	33,09	11,5	0,21	64,48	27,71	4,59	2,61	0,6	63,75	36,25

Як видно з представлених мікроструктур (рис. 5.16), утворені кристали оксиду гольмію розміщуються виключно по поверхні кристалів інтерметаліду. Можна припустити, що сегрегації гольмію утворюються на поверхні інтерметалідних кристалів в процесі кристалізації, а надалі йде поступове насичення гольмію киснем дифузійним шляхом у твердому стані з поступовим утворенням оксидної фази.

Оскільки за допомогою енерго-дисперсійного аналізу EDAX було встановлено, що нова утворена фаза це оксид, важливо було знати, яка кількість її входить у структуру сплаву. Використовуючи програму ImageJ було визначено співвідношення кількості фаз, а також їх площу поверхні. Так у сплавах 1 та 2 (табл. 5.13) кількість оксиду гольмію є на рівні 7,74-10,68 %, фази Лавеса на рівні 45,45-41,90 %, а ОЦК-твердого розчину на рівні 46,81-47,42 %, при цьому площа поверхні індивідуальних зерен співіснуючих фаз становить $80 \div 300 \text{ мкм}^2$ відповідно. У сплавах 3 та 4 кількість оксиду гольмію становить 7,85-10,83 %, а фази Лавеса на рівні 45,45-41,90 %, а ОЦК-твердого розчину на рівні 46,81-47,42 %.

фази Лавеса на рівні 73,24-70,50 % при цьому площа поверхні їх зерен становить $200 \div 300 \text{ мкм}^2$, а кількість ОЦК-твердого розчину - на рівні 18,91-18,67 %.

Для підтвердження отриманих даних скануючої електронної мікроскопії та енерго-дисперсійного аналізу EDAX методом рентгенівського фазового аналізу було визначено фазовий склад досліджуваних сплавів (рис. 5.17, табл. 5.14). Встановлено, що у структурі всіх досліджуваних сплавів (табл. 5.12), незалежно від їх хімічного складу, залишились присутніми фаза Лавеса типу C14 та ОЦК-твердий розчин, окрім вказаних, було підтверджено наявність оксиду гольмію складу Ho_2O_3 , а також виявлено сліди чистого гольмію.

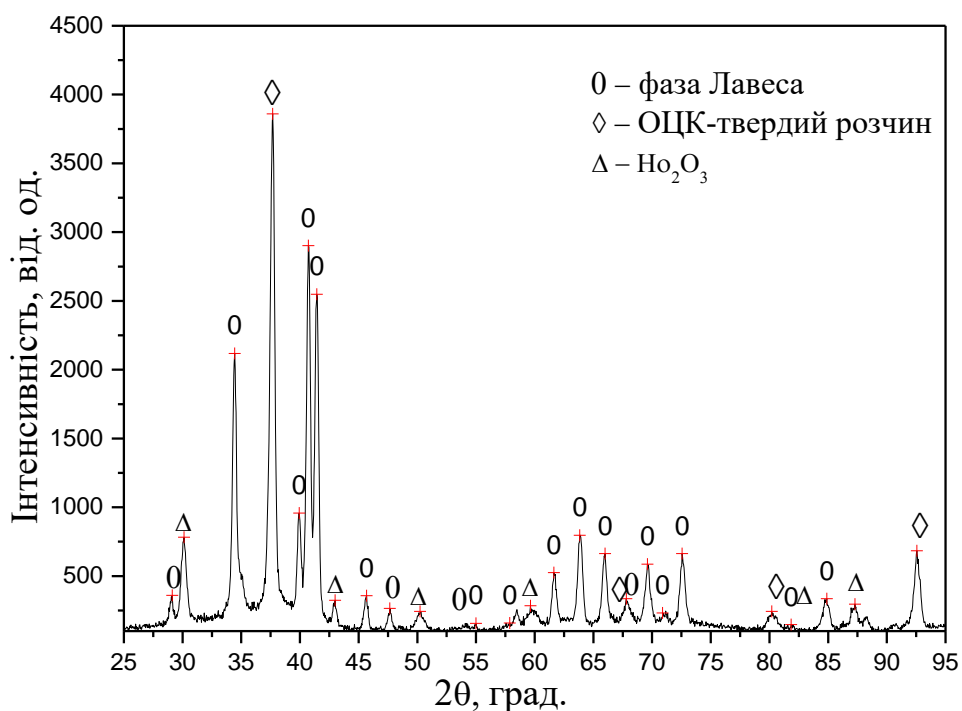


Рис. 5.17. Дифрактограма литого сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{15,5}\text{V}_5\text{Ho}_2$

Порівнюючи об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса для вихідних та легованих сплавів (рис. 5.18) видно, що легування гольмієм не призвело до суттєвих змін, попри те, що атомний радіус гольмію 0,179 (нм) є більшим у порівнянні з будь-яким компонентом сплаву. Це пояснюється тим, що гольмій практично не розчинився у фазових складових вихідних сплавів, а, з'єднавшись з киснем, утворив нову фазу. Підвищення об'єму елементарної комірки фази Лавеса для сплавів 1 та 2 у порівнянні з

вихідними сплавами (рис. 5.18) пов'язане із суттєвим зниженням кількості марганцю у даній фазі (табл. 5.13).

Таблиця 5.14. Параметри кристалічних ґраток фаз

Сплав	Параметри кристалічних ґраток $\pm 0,0009$ (нм)							
	Литий				Гідрований			
	λ -фаза	β -фаза	Ho ₂ O ₃	Ho	λ -фаза	δ -фаза	Ho ₂ O ₃	HoH ₃
1	$a=0,5194$ $c=0,8533$	$a=0,3375$	$a=1,0270$	$a=0,3575$ $c=0,5649$	$a=0,5575$ $c=0,9157$	$a=0,4585$	$a=1,0571$	$a=0,6307$ $c=0,6559$
2	$a=0,5193$ $c=0,8530$	$a=0,3374$	$a=1,0256$	$a=0,3565$ $c=0,5633$	$a=0,5578$ $c=0,9162$	$a=0,4596$	$a=1,0549$	$a=0,6306$ $c=0,6558$
3	$a=0,5185$ $c=0,8517$	$a=0,3374$	$a=1,0260$	$a=0,3569$ $c=0,5638$	$a=0,5576$ $c=0,9159$	$a=0,4579$	$a=1,0572$	$a=0,6306$ $c=0,6558$
4	$a=0,5182$ $c=0,8513$	$a=0,3373$	$a=1,0266$	$a=0,3567$ $c=0,5636$	$a=0,5570$ $c=0,9150$	$a=0,4580$	$a=1,0535$	$a=0,6303$ $c=0,6555$

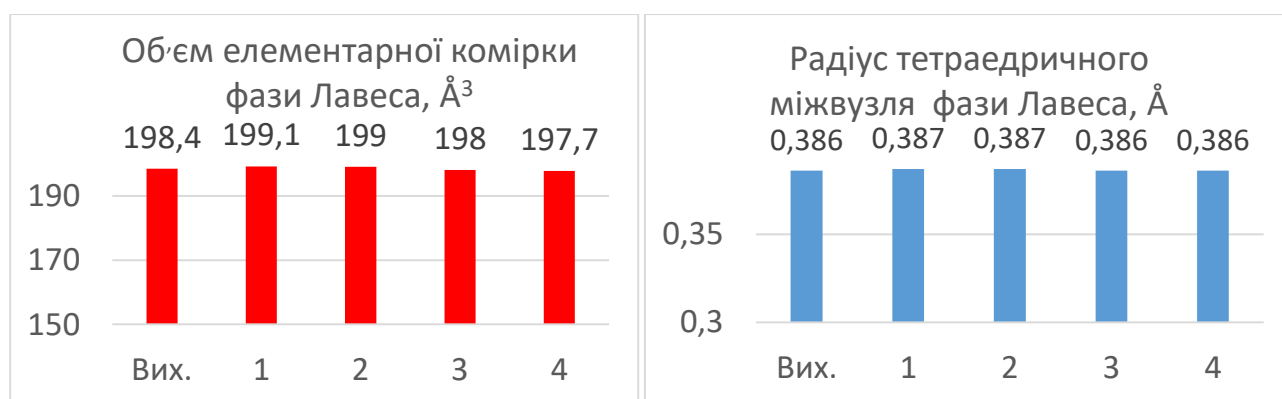


Рис. 5.18. Об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса типу C14 для досліджуваних сплавів

Цікавим також є той факт, що відповідно до даних JCPDS (International Centre for Diffraction Data) оксид гольмію стехіометричного складу Ho₂O₃ має параметр кристалічної ґратки 1,0606 (нм). Проте, враховуючи визначений хімічний склад та отриманий параметр кристалічної ґратки для оксиду гольмію (в межах 1,0256-1,0270 (нм)), крім того, присутність гольмію, який не взаємодіє з киснем, можна стверджувати, що наявного в сплаві кисню, який було зв'язано гольмієм при отриманні сплаву, не достатньо для досягнення стехіометричного складу оксиду.

Виходячи з отриманих даних скануючої електронної мікроскопії, енерго-дисперсійного аналізу EDAX та рентгенівського фазового аналізу, можна зробити дуже важливе уточнення для раніше запропонованих критеріїв вибору легувальних елементів. При виборі елементу для легування, крім його атомного радіуса та здатності утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, особливо важливим фактором є висока взаємна розчинність даного елементу з основними компонентами сплаву, що не повинно вести до утворення нових фаз. У випадку недостатньої розчинності елементу і виділення нових фаз воднева ємність може суттєво знижуватися.

5.3.2. Взаємодія з воднем сплавів системи Ti-Zr-Mn-V-No

Виходячи з того, що досліджувані (табл. 5.13) сплави мають більший розмір кристалітів фази Лавеса ($80\text{-}300\text{ мкм}^2$) у порівнянні з вихідними сплавами ($2\text{-}8\text{ мкм}^2$), можна очікувати, що сплави системи Ti-Zr-Mn-V-No будуть взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі.

Досліджувані сплави системи Ti-Zr-Mn-V-No, як і всі раніше досліджені (сплави на основі інтерметаліду типу AB_2 та гетерофазних зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину), було витримано при кімнатній температурі та абсолютному тиску водню $0,6\text{ МПа}$ впродовж 24 годин, але вказані параметри гідрування не призвели до активації поверхні й відповідно до активного поглинання водню. Вважаючи, що вказаної витримки недостатньо для активації поверхні у зв'язку з появою у фазовому складі сплавів нової фази (оксид гольмію), сплави було додатково витримано при вказаних параметрах впродовж 24 годин, але збільшення часу все одно не призвело до активації поверхні й, відповідно, до помітного поглинання водню.

Можна припустити, що відсутність поглинання водню при кімнатній температурі досліджуваними сплавами, попри досить велику площу поверхні кристалів інтерметаліду, пов'язана з наявністю на їх поверхні, окрім природної оксидної плівки, також кристалів оксиду гольмію No_2O_3 , що суттєво знижує їх

каталітичну здатність, а також утворює додатковий бар'єрний шар оксиду, який заважає проникненню водню.

Активне поглинання водню сплавами було зафіксоване лише при нагріванні до температури 560 ± 10 °C. По відхиленню від лінійної залежності зміни тиску від температури було встановлено, що температура початку інтенсивного поглинання водню при першому гідруванні для сплавів з вмістом гольмію 2 ат. % становить $\sim 470 \pm 10$ °C, а з вмістом 5 ат. % $\sim 530 \pm 10$ °C (рис. 5.19) тоді як для сплавів, взятих за основу, цей процес розпочинався при нижчій температурі ~ 450 °C (табл. 5.5).

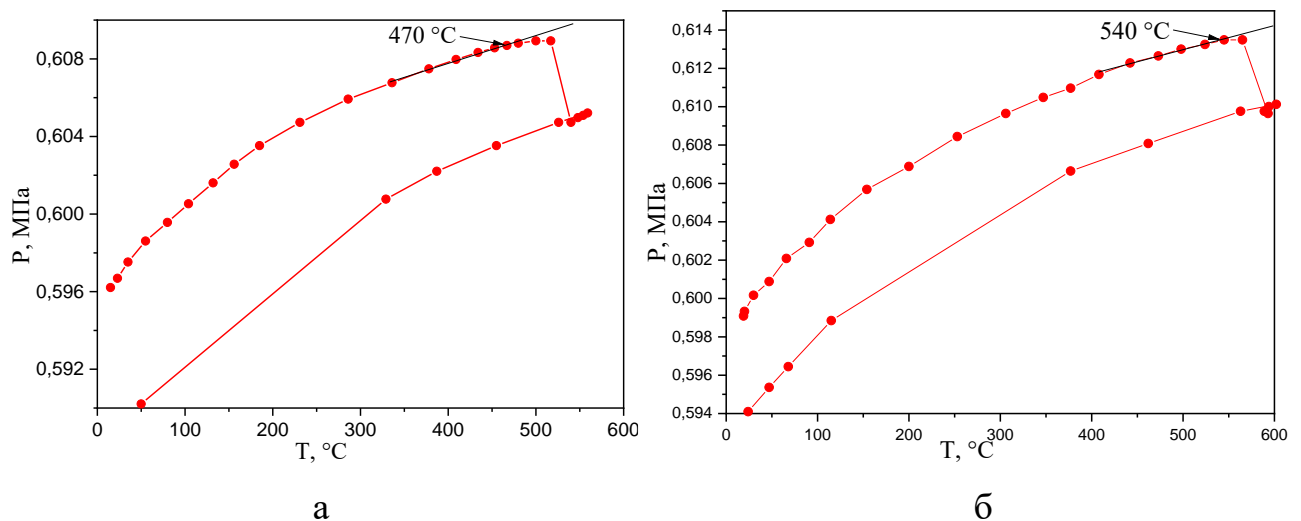


Рис. 5.19. Залежність тиску водню від температури при першому гідруванні сплаву: а – $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{15.5}\text{V}_5\text{Ho}_2$; б – $\text{Ti}_{41.97}\text{Zr}_{26.5}\text{Mn}_{19.88}\text{V}_5\text{Ho}_5$

Пояснити підвищення температури початку активного поглинання водню сплавами, легованими гольмієм, при першому гідруванні, у порівнянні з вихідними сплавами, можна появою у структурі сплавів оксиду гольмію, який розташований по поверхні інших фазових складових, тим самим суттєво зменшуючи активну площу для дисоціації молекул водню. Причому, як видно із представлених залежностей, збільшення кількості гольмію у складі сплаву, а відповідно, і його оксиду в структурі сплаву, потребує вищих температур для активації процесу взаємодії з воднем. Було встановлено, що кількість

поглинутого водню для сплавів $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{15,5}\text{V}_5\text{Ho}_2$ та $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{12,5}\text{V}_5\text{Ho}_5$, в яких замінювався виключно марганець на гольмій, становить $\text{H}/\text{Me} \sim 1,71$ (для вихідного $\text{H}/\text{Me} \sim 1,81$), а для двох інших $\text{H}/\text{Me} \sim 1,60$, тоді як для вихідного $\text{H}/\text{Me} \sim 1,70$. Важливим було встановити, як вплинуло легування гольмієм на кількість поглинутого водню фазою Лавеса та ОЦК-твердим розчином. Перерахувавши отриману кількість поглинутого водню, на визначену за допомогою програми ImageJ загальну кількість фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину у сплаві, можна стверджувати, що їх воднева ємність залишилася майже незмінною. Пояснити зменшення загальної кількості поглинутого водню досліджуваними сплавами системи Ti-Zr-Mn-V-Ho , у порівнянні з вихідними, можна присутністю в структурі сплаву оксиду гольмію на рівні 7,74-10,83 %, який сам не взаємодіє з воднем, але при цьому робить суттєвий внесок у масу сплаву.

Методом рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що при насиченні досліджуваних сплавів воднем декомпозиціювання фаз (утворення нових фаз при насиченні воднем) не відбувається, а утворюються лише гідриди на основі вихідних фаз (рис. 5.20).

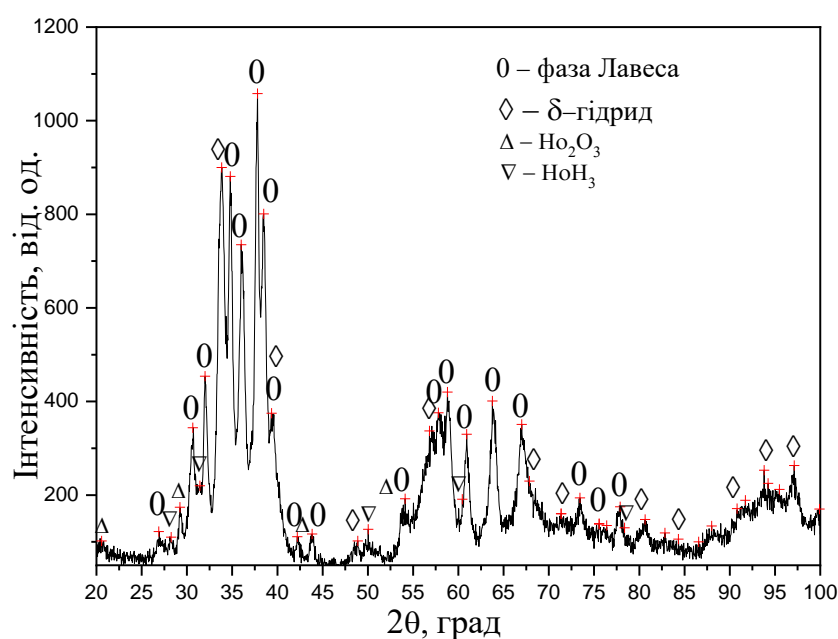


Рис. 5.20. Дифрактограма гідрованого сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{15,5}\text{V}_5\text{Ho}_2$

Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу продукт гідрування, отриманий при насиченні досліджуваних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V-No воднем, складається з δ -гідриду та гідриду на основі фази Лавеса, також залишився присутній оксид гольмію. Окрім вказаних фаз було виявлено сліди гідриду гольмію стехіометричного складу HoH_3 . Параметри кристалічних ґраток співіснуючих фаз для досліджуваних сплавів представлено в таблиці 5.14.

З порівняння параметрів кристалічних ґраток оксиду гольмію (табл. 5.14) видно, що після гідрування відбувається суттєве збільшення параметру у порівнянні з вихідним станом. Можна припустити, що збільшення параметру кристалічної ґратки оксиду гольмію відбувається внаслідок додаткової сорбції атомів кисню при нагріванні, які знаходилися на поверхні та/або в об'ємі зразка. Це пов'язано з добудовою оксиду до стехіометрії Ho_2O_3 , оскільки саме такий склад є стабільним в даній системі. Зазначену властивість гольмію зв'язувати кисень можна було б використовувати для покращення водневосорбційних властивостей, внаслідок зменшення кількості атомів кисню (атом кисню у 16 разів більше за водень), що були розчинені у кристалічній ґратці матеріалу, очистивши таким чином міжвузля для атомів водню. Проте, враховуючи собівартість гольмію та вплив утвореного оксиду гольмію на водневосорбційні властивості та загальну кількість поглинутого водню сплавом, можна стверджувати, що його застосування є неефективним.

Для сплавів системи Ti-Zr-Mn-V-No, як і для усіх раніше досліджених сплавів (сплави на основі інтерметаліду типу AB_2 та гетерофазних зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину) було проведено дослідження зміни характеристик взаємодії з воднем при наступних циклах сорбції – десорбції. Необхідність такого дослідження пов'язана зі встановленням закономірностей впливу вихідної структури та фазового складу досліджуваних сплавів при другому гідруванні. Другий цикл сорбції водню проводився при кімнатній температурі та абсолютному тиску 0,23 МПа. Активне поглинання водню незалежно від фазового складу, співвідношення об'ємних часток фаз та площі їх

поверхні розпочалося з перших секунд контакту зразка із воденьмістким середовищем з високою швидкістю.

Для сплавів системи Ti-Zr-Mn-V-Hf співставляючи отримані дані скануючої електронної мікроскопії, енерго-дисперсійного аналізу EDAX та рентгенівського фазового аналізу, а також взаємодії з воднем, можна зробити важливе уточнення для раніше запропонованих критеріїв вибору легувальних елементів. При виборі елемента для легування, окрім його атомного радіуса та здатності утворювати стійку хімічну сполуку з воднем (від'ємне значення зміни енергії при формуванні хімічної сполуки), особливо важливим фактором є висока взаємна розчинність даного елемента з основними компонентами сплаву, що не повинно вести до утворення нових фаз. У випадку недостатньої розчинності елемента і виділення нових фаз воднева ємність може знижуватися та погіршуватись кінетика процесу сорбції при першому гідруванні.

На гетерофазних сплавах на основі ОЦК-твердого розчину системи Ti-Zr-Mn-V було встановлено, що на активацію процесу поглинання водню при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа критичним фактором є розмір кристалітів фази Лавеса. Так було показано, що при площі поверхні зерен $2\div 8 \text{ мкм}^2$ (для вихідної литої структури) процес взаємодії з воднем при першому гідруванні відбувається виключно при нагріванні до температури 520°C , тоді як збільшення площі кристалітів до $80\div 320 \text{ мкм}^2$ завдяки відпалу дозволяє насичувати сплави при кімнатній температурі. Збільшення розмірів індивідуальних фазових складових викликає більшу невідповідність об'ємних ефектів на міжфазних границях між сусідніми кристалами на початкових етапах наводнення, що веде до руйнування поверхні сплаву з утворенням тріщин, та подальшої активації взаємодії з воднем.

В даному розділі на прикладі гетерофазних сплавів Ti-Zr-Mn-V, Ti-Zr-Mn-V-Cr та Ti-Zr-Mn-V-Hf зі структурою інтерметаліду типу AB_2 та ОЦК-твердого розчину апробовано раніше запропоновані критерії вибору легувальних елементів та зроблено важливі уточнення.

На прикладі сплаву системи Ti-Zr-Mn-V та композиту Ti-Zr-Mn-V+Mg було експериментально доведено, що при використанні у якості первинного джерела атомарного водню, а не молекулярного, вдається при досить м'яких умовах (тиск водню близький до атмосферного) насичувати матеріали (магній та ОЦК-тверді розчини на основі титану), які при індивідуальному гідруванні потребують досить жорстких умов активації (нагрів до температури 400-600 °C та витримка впродовж декількох годин).

5.4. Висновки до розділу

1. Доведено, що попередня термічна обробка (відпал при температурі 900 °C впродовж 10-70 годин) є ефективним способом впливу на водневосорбційні властивості гетерофазних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину. При відпалі сплавів відбувається коагуляція співіснуючих фазових складових, призводячи до інтенсифікації взаємодії з воднем і можливості насичувати досліджувані сплави воднем при кімнатній температурі та тиску 0,6 МПа.

2. На прикладі сплавів системи Ti-Zr-Mn-V-Cr було експериментально доведено, що термічна стабільність гідридів, отриманих на основі фази Лавеса типу C15 у порівнянні з C14, значно нижча.

3. Запропоновано спосіб насичення воднем магнію без попереднього довготривалого перемішування або розмелювання. Показано, що застосування у якості джерела водню суміші гідридів на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину не потребує створення на поверхні магнію особливих умов для дисоціації молекул водню, оскільки водень, який виділяється із зазначених гідридів при нагріванні знаходиться в атомарному стані й в місцях щільного контакту між частинками здатен дифундувати в магній.

4. На прикладі сплавів системи Ti-Zr-Mn-V-Нo було доведено, що введення у сплав елемента, який має більший атомний радіус і здатен утворювати з воднем стійку хімічну сполуку, але не має достатньої взаємної розчинності з основними

компонентами сплаву, призводить до погіршення водневосорбційних властивостей (неможливість насичення сплавів воднем при м'яких умовах) і до зниження кількості поглинутого водню.

5. Для всіх досліджуваних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину зберігаються раніше встановлені закономірності, що при насиченні утворюються гідриди тільки на основі вихідних фаз, а також те, що після циклу сорбція-десорбція, незалежно від умов першого гідрування, процес взаємодії з воднем відбувається вже при кімнатній температурі та тиску 0,23 МПа з високою швидкістю.

УЗАГАЛЬНЮЮЧІ ВИСНОВКИ

На основі комплексних експериментальних досліджень визначено основні критерії та розроблено фізико-технологічні засади створення нових матеріалів-аккумуляторів водню з покращеними водневосорбційними характеристиками на основі сплавів титану, що є необхідною передумовою подальшого успішного задоволення практичних потреб водневої енергетики. Основними науковими результатами роботи є наступні.

1. На прикладі багатокомпонентних сплавів систем Ti-Zr-Mn-V, Ti-Zr-Mn-V-Cr та Ti-Fe-Mn було сформульовано стратегію вибору легувальних елементів для збільшення загальної кількості поглинутого водню та покращення характеристик сорбції-десорбції, яка полягає у використанні легувальних елементів з більшим атомним радіусом та здатністю створювати стійку хімічну сполуку з воднем (від'ємне значення зміни вільної енергії при формуванні хімічної сполуки). Показано, що часткова заміна компонентів сплаву, які не взаємодіють з воднем (марганець), на елемент (ванадій та хром) здатний утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, та з більшим атомним радіусом, що збільшує розмір тетраедричного міжвузля та загальну кількість гідридоутворюючого елементу в сплаві, забезпечує досягнення вищої водневої ємності та покращені характеристики сорбції-десорбції водню.

2. На прикладі однофазних сплавів зі структурою фази Лавеса та гетерофазних, що складаються з фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину системи Ti-Zr-Mn-V-Cr, було експериментально доведено, що заміщення легувальних елементів, яке призводить до зміни у фазовому складі, а саме, до часткового або повного переходу від фази Лавеса структурного типу C14 (ГЦУ ґратка) до типу C15 (ГЦК) із зменшеною кількістю атомів на елементарну комірку та зменшеним радіусом тетраедричних міжвузлів, забезпечує важливе з практичної точки зору зниження термічної стабільності отриманого гідриду на основі фази Лавеса.

3. Для збільшення водневої ємності сплаву критично важливою характеристикою при виборі легувального елементу є його достатня взаємна

розчинність з основними компонентами сплаву, що має особливе значення при використанні рідкоземельних елементів. При невідповідності даному критерію, відбуваються зміни у структурі та фазовому складі вихідного сплаву, що призводить до зменшення загальної кількості поглинутого водню. Дана закономірність підтверджена введенням у гетерофазні сплави на основі ОЦК-твердого розчину системи Ti-Zr-Mn-V гольмію, який, незважаючи на більший атомний радіус, ніж будь який інший компонент сплаву, та здатність утворювати стійку хімічну сполуку з воднем (HoH_3), призводить до зниження загальної кількості поглинутого водню внаслідок формування оксидних виділень.

4. Експериментально доведено, що найбільш перспективними з точки зору високої водневої ємності (до $\text{H/Me} \sim 1,81$), швидкої кінетики сорбції-десорбції водню та м'яких термобаричних умов гідрування (тиск водню 0,23-0,6 МПа та кімнатна температура) є гетерофазні сплави, що складаються з ОЦК-твердого розчину та фази Лавеса. Встановлено механізм їх взаємодії з воднем при кімнатній температурі та визначено роль кожної фазової складової в процесі гідрування, тим самим пояснена можливість насичення ОЦК-твердого розчину при кімнатній температурі. Поверхня кристалів фази Лавеса є своєрідним каталізатором процесу гідрування, будучи місцями швидкої дисоціації молекул та забезпечуючи швидке проникнення атомарного водню вглиб матеріалу, максимальна щільність контакту між співіснуючими фазами полегшує дифузію водню через міжфазні поверхні в ОЦК-твердий розчин, кристалічна ґратка якого характеризується високою водневою ємністю.

5. Встановлено, що термічна обробка (відпал при температурі 900 °С впродовж 10-70 годин) гетерофазних сплавів зі структурою фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину, яка збільшує розміри фазових складових без зміни фазового складу, позитивно впливає на водневосорбційні властивості, скорочуючи час насичення матеріалу воднем або знижуючи температуру гідрування до кімнатної. Отриманий результат дозволяє стверджувати, що у гетерофазній структурі критичним фактором для активації процесів взаємодії з воднем при кімнатній температурі є розмір кристалітів фази Лавеса. Механізм даної активації полягає

в невідповідності об'ємних ефектів при гідруванні співіснуючих фазових складових, яка підсилюється при збільшенні розмірів кристалів, що веде до розтріскування матеріалу з утворенням нових ювенільних поверхонь.

6. Експериментально доведено, що проведення першого циклу сорбція-десорбція водню сплавами, незалежно від їх вихідної структури, фазового складу та досліджуваної системи легування є ефективним способом активації подальших циклів сорбції-десорбції водню, які реалізуються при кімнатній температурі і невисокому тиску (0,21 МПа), при цьому кількість поглинутого водню матеріалами залишається незмінною при значному скороченні часу досягнення її максимально можливого значення. Механізм такої активації полягає в диспергуванні монолітного зливку до стану порошку в процесі першого циклу сорбції-десорбції, що супроводжується збільшенням активної площі поверхні для дисоціації молекул водню, та очищенням раніше існуючих поверхонь матеріалу від наявних бар'єрних оксидних плівок атомарним воднем, що прискорює кінетику сорбції-десорбції водню такою металевою системою.

7. Отримано практично важливий результат щодо можливості зниження собівартості сплаву-акумулятору водню, без погіршення його водневосорбційних характеристик та зниження кількості поглинутого водню, шляхом заміни високочистих вихідних матеріалів на елементи технічної чистоти із збільшеним вмістом домішок, при умові відповідності фазового складу. Розроблено технологічну схему отримання масивних зливків методом індукційної плавки в тиглях з Al_2O_3 , яка може бути застосована в промисловості. Дана схема забезпечує відсутність суттєвої взаємодії між матеріалом тиглю та розплавом, зберігаючи допустимий вміст домішок алюмінію в сплаві, завдяки чому досягається необхідна його структура, фазовий склад та водневосорбційні властивості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. K.T. Moller, T.R. Jensen, E. Akiba, H.W. Li. Hydrogen - a sustainable energy carrier, *Prog Nat Sci*. 2017. V.27. С. 34-40. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>
2. В. Н. Вербецкий, С. В. Митрохин. Свойства металлгидридов и перспективы их использования, *Материаловедение*. 2009. С. 48-59.
3. Б.П. Тарасов. Проблема хранения водород. *Рос. Хим. Журнал*. 2006. L(6). С. 11-29.
4. Bellosta von Colbe J. J-R. Ares, J. Barale, M. Baricco, C. Buckley, G. Capurso, et al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: achievements, outlook and perspectives. *Int J Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 7780-7808. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104>
5. Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. *Рос. Хим. Журнал*. 2006. L(4). С. 11-29.
6. О. Баклицкая-Каменева. Водородная энергетика обречена на успех. *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 84. С. 14-19.
7. B. Viswanathan, Hydrogen storage. In: Energy sources, fundamentals of chemical conversion processes and applications. Elsevier. 2017. P. 185-212. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56353-8.00010-1>
8. K. Hirose, M. Hirscher, Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage (Wiley, Hoboken, 2010).
9. R.A. Varin, T. Czujko, Z.S. Wronski, Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage (Springer, Berlin, 2009). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77712-2>
10. P. Chen, M. Zhu. Recent progress in hydrogen storage. *Mater. Today*. 2008. V. 11. P. 36-43. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70251-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70251-7)
11. S.S. Srinivasan, D.E. Demircak. Metal Hydrides used for Hydrogen Storage, in Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Hydrogen Production, Storage, and Utilization, ed. by Y.-P. Chen, S. Bashir, J.L. Liu (Springer, Berlin). 2017. P. 225–255. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53514-1>

12. G. Principi, F. Agresti, A. Maddalena, S.L. Russo. The problem of solid state hydrogen storage. *Energy*. 2009. V. 34. P. 2087–2091.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.08.027>
13. Y. Ohsumi. Hydrogen absorbing alloy—property and application. AGNE. (1993). (in Japanese).
14. K. Ohnishi. The latest technologies of hydrogen-absorbing alloys. СМС. – 1994. – (in Japanese).
15. В.Н. Вербецкий, С.В. Митрохин. Гидриды интерметаллических соединений – синтез, свойства, применение для аккумулялирования водовода. *Альтернативная энергетика и экология*. 2005. Т. 10. С. 20-30.
16. V.A. Yartysa, M.V. Lototskyu, E. Akiba, R. Albert, V.E. Antonov. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future, *Int. J. Hydrog. Energy*. 2019. V. 44. P. 7809-7859.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>
17. А. А. Школа. Фізико-технологічна аналіза наводнення титану у різних станах, *Металлофиз. новейшие технол.* 2016. Т. 38, №9. С. 1213-1231.
<https://doi.org/10.15407/mfint.38.09.1213>
18. S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz. The U.S. Department of energy's national hydrogen storage project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catal Today*. 2007. V. 120. С. 246-256.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.022>
19. A. Godula-Jopek. Hydrogen storage options including constraints and challenges. In: Godula-Jopek A, editor. Hydrogen production by electrolysis. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 273-309 (2015). <https://doi.org/10.1002/9783527676507>
20. M.V. Lototskyu, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, V. Yartys. The use of metal hydrides in fuel cell applications. *Prog Nat Sci*. 2017. V. 27. P. 3-20.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.01.008>
21. M.V. Lototskyu, I. Tolj, A. Parsons, F. Smith, C. Sita, V. Linkov. Performance of electric forklift with low-temperature polymer exchange membrane fuel cell power

- module and metal hydride hydrogen storage extension tank. *J Power Sources*. 2016. V. 316. P. 239-250. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.058>
22. A. Narvaez, Low cost, metal hydride based hydrogen storage system for forklift applications (phase II). US DOE Ann Merit Rev Meeting; June 18, 2014. Project ST 095; https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review14/st095_narvaez_2014_p.pdf.
23. L.E.R. Vega, D.R. Leiva, R.M. Leal Neto, W.B. Silva, R.A. Silva, T.T. Ishikawa, C.S. Kiminami, W.J. Botta. Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2018. V. 43. P. 2913–2918. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.054>
24. L. Pickering, M.V. Lototsky, M.W. Davids, C. Sita, V. Linkov. Induction melted AB₂-type metal hydrides for hydrogen storage and compression applications. *Mater Today: Proc*. 2018. V. 5. P. 10470-10478. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.378>
25. P. Lv, Z. Liu, A. K. Patel, X. Zhou, J. Huot. Influence of Ball Milling, Cold Rolling and Doping (Zr + 2Cr) on Microstructure, First Hydrogenation Properties and Anti-poisoning Ability of TiFe Alloy. *Metals and Materials International*. 2020. V. 26. P. 205-210. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00501-1>
26. Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода. *Рос. Хим. журнал*. 2006. L(6). С. 34-48.
27. H. Iba, E. Akiba. Hydrogen absorption and modulated structure in Ti-V-Mn alloys. *J. Alloys and Compounds*. 1997. V. 253-254. P. 21-24. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03072-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03072-1)
28. E. Akiba, H. Iba. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. *Intermetallic*. 1998. 6. P. 461-470. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00088-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00088-5)
29. M.V. Lototsky. New model of phase equilibria in metal - hydrogen systems: features and software, *Int J Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 2739-2761. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.055>
30. C. Fiori, A. Dell'Era, F. Zuccari, A. Santiangeli, A. D'Orazio, F. Orecchini. Hydrides for submarine applications: overview and identification of optimal alloys for

- air independent propulsion maximization, *Int J Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 11879-11889. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.105>
31. P. Fragiaco, F. Piraino. Numerical modelling of a PEFC powertrain system controlled by a hybrid strategy for rail urban transport, *J Energy Storage*. 2018. V. 17. P. 474-484. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.04.011>
32. L. Gong, Q. Duan, L. Jiang, K. Jin, J. Sun. Experimental study of pressure dynamics, spontaneous ignition and flame propagation during hydrogen release from high-pressure storage tank through 15 mm diameter tube and exhaust chamber connected to atmosphere, *Fuel*. 2016. V. 182. P. 419-427. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.127>
33. M.B. Ley, L.H. Jepsen, Y.S. Lee, Y.W. Cho, J.M. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, et al. Complex hydrides for hydrogen storage - new perspectives, *Mater Today*. 2014. V. 17. P. 122-128. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.02.013>
34. C. Corgnale, B.J. Hardy, D.L. Anton. Structural analysis of metal hydride-based hybrid hydrogen storage systems, *Int J Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 14223-14233.. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.040>
35. D. Parra, M. Gillott, G.S. Walker. Design, testing and evaluation of a community hydrogen storage system for end user applications, *Int J Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 5215-5229. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.098>
36. D.J. Durbin, C. Malardier-Jugroot. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications *Int. J Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 14595-14617. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.058>
37. Z.J. Cao, L.Z. Ouyang, H. Wang, J.W. Liu, L.X. Sun, M. Zhu. Composition design of Ti-Cr-Mn-Fe alloys for hybrid high-pressure metal hydride tanks, *J Alloy Compds*. 2015. V. 639. P. 452-457. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.196>
38. Z.J. Cao, L.Z. Ouyang, H. Wang, J.W. Liu, D.L. Sun, Q.A. Zhang, et al. Advanced high-pressure metal hydride fabricated via Ti-Cr-Mn alloys for hybrid tank, *Int J Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 2717-2728. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.093>

39. H. Barthelemy, M. Weber, F. Barbier. Hydrogen storage: recent improvements and industrial perspectives, *Int J Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 7254-7262.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>
40. Т.П. Черняева, А.В. Остапов. Водород в цирконии часть 1, *Вопросы атомной науки и техники*. 2013. Т. 5. С. 16-32.
41. Т.М. Рощина. Адсорбционные явления и поверхность, *Соросовский образовательный журнал*. 1998. Т. 2. С. 89-98.
42. A. Zuttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach. Hydrogen as a future energy carrier. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, (2008).
<https://doi.org/10.1002/9783527622894>
43. A. Zuttel. Materials for hydrogen storage, *Materials Today*. 2003. 6(9). P. 24-33.
44. M. Dornheim. Thermodynamics of metal hydrides: Tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials / chapter in Handbook of hydrogen storage. edited by M. Hirschler. Wiley-VCH. 2010. P. 891-918. <https://doi.org/10.5772/21662>
45. В.А. Яртысь, В.В. Бурнашева и К.Н. Семененко. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений, Академия наук СССР. *Успехи химии*. 1983. ЛП(4). С. 529-561.
46. R. Griessen. The lecture “Science and technology of hydrogen in metals”. IX Chapter: Sustainability and hydrogen. Vrije Universiteit. Amsterdam, 2008.
47. A.C. Switendick. Electronic structure and total energy calculations for transition metal hydrides, *J. Less-Common Met.* 1987. V. 130. P. 249-259.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90116-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90116-0)
48. A.C. Switendick, Electronic band structures of metal hydrides, *Solid State Commun.* 1970. V. 8. No.15. P. 1463-1467.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90720-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90720-9)
49. M. Gupta. Electronic structure of intermetallic hydrides: Mg_2FeH_6 and Ca_2RuH_6 *J. Less-Common Met.* 1984. V. 103. P. 325-335.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90256-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90256-X)
50. W. E. Wallace, S. K. Malik, in Hydrides for Energy Storage edited by A. F. Andresen and A. J. Maelands ~Pergamon, New York. 1978. P. 33–40.

51. H. Smithson, C. A. Marianetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith, G. Ceder. First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides, *Phys. Rev. B*. 2002. V.66, No.12. P. 144107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144107>
52. N. Gerard, S. Ono. Hydride formation and decomposition kinetics L. Schlapbach (Ed.), *Hydrogen in intermetallic compounds*, 2, Springer-Verlag. 1992. P. 165-195. https://doi.org/10.1007/3-540-54668-5_11
53. A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom–Olsen. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *J Alloys Compds*. 1999. V. 288. P. 217-225. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00073-0)
54. V. Skripnyuk, E. Buchman, E. Rabkin, Y. Estrin, M. Popov, S. Jorgensen. The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a Mg-Ni alloy, *J Alloys Compds*. 2007. V. 436. P. 99-106. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.030>
55. M. Krystian, M.J. Zehetbauer, H. Kropik, B. Mingler, G. Krexner. Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by equal channel angular pressing, *J Alloys Compds*. 2011. V. 509. P. S449-S455. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.029>
56. C. Chiu, S.-J. Huang, T.-Y. Chou, E. Rabkin. Improving hydrogen storage performance of AZ31 Mg alloy by equal channel angular pressing and additives, *J Alloys Compds*. 2018. V. 743. P. 437-447. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.412>
57. Z. Dehouche, H.A. Peretti, S. Hamoudi, Y. Yoo, K. Belkacemi. Effect of activated alloys on hydrogen discharge kinetics of MgH₂ nanocrystals, *J. Alloys Compds*. 2008. V. 455. P. 432-439. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.138>
58. M. Felderhoff, B. Bogdanović. High temperature metal hydrides as heat storage materials for solar and related applications, *Int J Mol Sci*. 2009. V. 10. P. 325-344. <https://doi.org/10.3390/ijms10010325>
59. C. Zhou, Z.Z. Fang, R.C. Bowman Jr. Stability of catalyzed magnesium hydride nanocrystalline during hydrogen cycling. Part I: kinetic analysis, *J Phys Chem C*. 2015. V. 119. P. 22261-22271. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06190>

60. А.И. Дехтяр, О.М. Ивасишин, Д.И. Ковалёв, А.М. Кордубан, В.К. Прокудина, В.И. Ратников, Д.Г. Саввакин, А.Е. Сычёв, Н.М. Гуменyak. Особенности фазообразования при контролируемом гидрировании и дегидрировании титана разными методами, *Металлофиз. новейшие технол.* 2014. Т. 36, №9. С.1153-1169.
<https://doi.org/10.15407/mfint.36.09.1153>
61. В. А. Ливанов, А. А. Буханова, Б. А. Колачев. Водород в титане (Москва: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии: 1962).
62. Т.В. Прядко. Особенности гидрирования сплавов системы Ti—V *Металлофиз. новейшие технол.* 2015. Т.37, №2. С. 243-255.
<https://doi.org/10.15407/mfint.37.02.0243>
63. Т. В. Прядко. Механізм та кінетика наводнення сплавів Ti-V та евтектичних сплавів системи Ti-Zr-Mn (Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук) (Київ: Інститут металофізики НАН України: 2010).
64. О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин. Синтез сплавів на основі цирконію і титану з використанням їх гідридів, *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* 2015. 4. С. 27-35.
65. О.М. Ивасишин, Д.Г. Саввакин, Н. М. Гуменyak. Дегидрирование порошкового гидрида титана и его роль в активации спекания, *Металлофизика и новейшие технологии.* 2011. Т. 33, №7. Р. 899–917.
66. V.G. Ivanchenko, V.A. Dekhtyarenko, and T.V. Pryadko. Hydrogen-sorption properties of (Ti, Zr)Mn_{2-x} intermetallic alloy. *Powder Metall Met Ceram.* 2013. V. 52. P. 340-344. <https://doi.org/10.1007/s11106-013-9531-9>
67. B.P. Tarasov, M.S. Bocharnikov, Y.B. Yanenko, P.V. Fursikov, M.V. Lototskyuy. Cycling stability of RNi₅ (R = La, La plus Ce) hydrides during the operation of metal hydride hydrogen compressor, *Int J Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. P. 4415-4427.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.086>
68. V.Yu. Zadorozhnyy, G.S. Milovzorov, S.N. Klyamkin, M.Yu. Zadorozhnyy, D.V. Strugova, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin. Preparation and hydrogen storage properties of nanocrystalline TiFe synthesized by mechanical alloying, *Progress in Natural Science: Materials International.* 2017. V. 27. No.1. P. 149-155.

<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.008>

69. M. Shibuya, J. Nakamura, E. Akiba. Hydrogenation properties and microstructure of Ti-Mn-based alloys for hybrid hydrogen storage vessel, *J Alloy Compds.* 2008. V. 466. P. 558-562. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.120>

70. P. Lv, J. Huot. Hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{0.95}\text{FeZr}_{0.05}$, $\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}$ and $\text{TiFeZr}_{0.05}$ alloys, *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 22128–22133.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.091>

71. H. Leng, Z. Yu, J. Yin, Q. Li, Z. Wu, K.-C. Chou. Effects of Ce on the hydrogen storage properties of $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ alloy. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 23731–23736. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.194>

72. E.I. Gkanas, M. Khzouz, G. Panagakos, T. Statheros, G. Mihalakakou, G.I. Siasos, et al. Hydrogenation behavior in rectangular metal hydride tanks under effective heat management processes for green building applications, *Energy.* 2018. V. 142. P. 518-530. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.040>

73. M. Lototsky, I. Tolj, Y. Klochko, M.W. Davids, D. Swanepoel, V. Linkov. Metal hydride hydrogen storage tank for fuel cell utility vehicles. *Int J Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. P. 7958-7967. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.124>

74. E.I. Gkanasa, M. Khzouz, G. Panagakos, T. Statheros, G. Mihalakakou, G.I. Siasos, G. Skodras, S.S. Makridis. Hydrogenation behavior in rectangular metal hydride tanks under effective heat management processes for green building applications, *Energy.* 2018. V. 142. P. 518-530.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.040>

75. Y. Kojima, Y. Kawai, S. Towata, T. Matsunaga, T. Shinozawa, M. Kimbara. Development of metal hydride with high dissociation pressure, *J Alloys Compds.* 2006. V. 419. P. 256-261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.078>

76. J.G. Park, H.Y. Jang, S.C. Han, P.S. Lee, J.Y. Lee. Hydrogen storage properties of TiMn_2 -based alloys for metal hydride heat pump, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 2002. V. 329-331. P. 351–355. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01598-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01598-2)

77. S.V. Mitrokhin, T.N. Bezuglaya, V.N. Verbetsky. Structure and hydrogen sorption properties of (Ti,Zr)–Mn–V alloys, *J. Alloys Compds.* 2002. V. 330-332. P. 146-151. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01469-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01469-4)
78. Z. Dehouche, M. Savard, F. Laurencelle, J. Goyette. Ti–V–Mn based alloys for hydrogen compression system. *J. Alloys Compds.* 2005. V. 400. P. 276-280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.007>
79. J.L. Bobet, T.B. Darriet. Relationship between hydrogen sorption properties and crystallography for TiMn₂ based alloys, *Int J. Hydrogen energy.* 2000 V. 25. No. 8. P. 767-772. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00101-9)
80. H. Oesterreicher, H. Bittner. Studies of Hydride Formation in Ti_{1-x}Zr_xMn₂, *Mat. Res. Bull.* 1978. V. 13. P. 83-88. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90031-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90031-4)
81. D.P. Shoemaker, C.B. Shoemaker. Concerning atomic sites and capacities for hydrogen absorption in the AB₂ Friauf-Laves phases, *J. Less Common Metals.* 1979. V. 68. No. 1. P. 43-58. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90271-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90271-6)
82. Y. Morita, T. Gamo, S. Kuranaka. Effects of nonmetal addition on hydriding properties for Ti–Mn Laves phase alloys, *J. Alloys Compds.* 1997. V. 253-254. P. 29-33. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03056-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03056-3)
83. X. Yu, B. Xia, Z. Wu, N. Xu. Phase structure and hydrogen sorption performance of Ti–Mn-based alloys, *Materials Science and Engineering A.* 2004. V. 373. No. 1-2. P. 303-308. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.02.008>
84. V. Ivanchenko, T. Pryadko. Manganese-Titanium-Zirconium, Landolt-Boernstein New Series. Group IV. 2007. V. 11. No. 3. P. 475-485.
85. A. Walnsch, M.J. Kriegel, O. Fabrichnaya, A. Leineweber. Experimental Investigations of the Fe-Mn-Ti System in the Concentration Range of up to 30 at.% Ti, *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 8 May (2020). <https://doi.org/10.1007/s11669-020-00804-6>
86. В.Н. Свечников, В.В. Петьков. Образование фаз Лавеса в сплавах марганца с переходными металлами IVA-VIA групп, *Металлофизика.* 1976. Т. 64. С. 24-28.
87. R.M. Waterstrat, Identification of Intermediate Phase in the Manganese-Titanium System, *Trans.Metall. Soc. AIME.* 1961. V. 221. P. 686-690.

88. Y. Murakami, T. Enjyo, On the TiMn_2 -Mn Range of the Binary Ti-Mn System, *J. Jpn. Inst. Met.* 1958. V. 22. P. 261-265.
89. T. Yamashita, T. Gamo, Y. Moriwaki, M. Fukuda, Ti-Mn Alloys hydrogen storagematerials, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*. 1977. V. 41. P. 148-150.
90. В.Г. Іванченко, І.С. Гавриленко, В.В. Погоріла, В.І. Ничипоренко, Т.В. Прядко. Дослідження фазових рівноваг у сплавах системи Ti-Mn, *Металознавство та обробка металів*. 2004. Т. 4. С. 16-20.
91. S. Samboshi, N. Masahashi, S. Hanada. Effect of composition on hydrogen absorbing preperities in binary TiMn_2 based alloys, *J. Alloys Compds.* 2003. V. 352. P. 210-217. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01125-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01125-8)
92. S. Samboshi, N. Masahashi, S. Hanada. Degradation of hydrogen absorbing capacity in hedrogenated TiMn_2 , *Acta Mater.* 2001. V. 49. P. 927-935. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00371-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00371-2)
93. X.Y. Song, Y. Chen, Z. Zhang, Y.Q. Lei, X.B. Zhang, Q.D. Wang. Microstructure and electrochemical properties of Ti-containing AB_2 type hydrogen storage electrode alloy, *Int J. Hydrogen energy*. 2000. V. 25. P. 649-656. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00080-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00080-4)
94. N. Bouaziz, M. Bouzid, A. B. Lamine, Theoretical study of hydrogen absorption and desorption in $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_{1.4}$ using statistical physics treatment: Microscopic investigation and thermodynamic potential interpretation. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. No. 3. P. 1615-1633. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.049>
95. T. Huang, Z. Wu, G. Sun, N. Xu. Microstructure and hydrogen storage characteristics of $\text{TiMn}_{2-x}\text{V}_x$ alloys, *Intermetallics*. 2007. V. 15. P. 593–598. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.10.035>
96. M. Yoshida, E. Akiba. Hydrogen absorbing-desorbing properties and crystal structure of the Zr-Ti-Ni-Mn-V AB_2 Laves phase alloys, *J. Alloys Compds.* 1995. V. 224. No. 1. P. 121-126. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01518-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01518-3)
97. A. Ming, F. Pourarian, S.G. Sankar, W.E. Wallace, L. Zhang, TiMn_2 -based alloys as high hydrogen storage materials, *Mater. Sci. Eng.* 1995. V. 33. P. 53-57.

98. B.H. Liu, D.M. Kim, K.Y. Lee, J.Y. Lee. Hydrogen storage properties of TiMn_2 -based alloys, *J. Alloys Compds.* 1996. V. 240. No. 1-2. P. 214-218.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02245-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02245-1)
99. H. Taizhong, W. Zhu, Y. Xuebin, C. Jinzhou, X. BaoJia, H. Tiesheng, X. Naixin. Hydrogen Absorption-Desorption Behavior of Zirconium-Substituting Ti-Mn Based Hydrogen Storage Alloys, *Intermetallics*. 2004. V. 12. No. 1. P. 91-96.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2003.08.005>
100. В.Г. Иванченко, В.И. Ничипоренко, Т.В. Прядко. Определение поверхности солидуса в титановом угле диаграммы состояния Ti-Zr-Mn, *Металлофиз. новейшие технол.* 2006. V. 28. С. 977-982.
101. V.G. Ivanchenko, T.V. Pryadko, I.S. Gavrylenko, V.V. Pogorelaya. Phase equilibria in the Ti – TiMn_2 – ZrMn_2 – Zr partial system, *Chemistry of metals and alloys*. 2008. V. 1. P. 67-72. <https://doi.org/10.30970/cma1.0004>
102. I. Jacob, A. Stern, A. Moran, D. Shaltiel, D. Davidov. Hydrogen Absorption in $(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{B}_2$ ($\text{B} \equiv \text{Cr, Mn}$) and the phenomenological model for the absorption capacity in pseudo-binary Laves-phase Compound, *J. Less-Common Metals*. 1980. V. 73. P. 369-376. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90331-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90331-8)
103. H-H. Lee, K-Y. Lee, J-Y. Lee. The Ti-based metal hydride electrode for Ni-MH rechargeable batteries, *J Alloys Compds.* 1996. V. 239. P. 63-70.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02276-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02276-1)
104. C.E. Lundin, F.E. Lynca, C.B. Magee. A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds, *J Less-Common Met.* 1977. V. 56. P. 19-37.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90215-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90215-6)
105. J.G. Park, H.Y. Jang, S.C. Han, P.S. Lee, J.Y. Lee. The thermodynamic properties of Ti-Zr-Cr-Mn Laves phase alloys, *J Alloys Compds.* 2001. V. 325. P. 293-298.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01409-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01409-8)
106. Y. Wang, Y. Zhang, X. Wang, C. Chen. Hydrogen storage properties and crystal structure of Ti-Cr based alloys, *Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica*. 2006. V. 42. No. 6. P. 641-646.

107. G. Li, N. Nishimiya, H. Satoh, N. Kamegashira. Crystal structure and hydrogen absorption of $Ti_xZr_{1-x}Mn_2$. *J Alloys Compds.* 2005. V. 393. P. 231-238.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.097>
108. А. В. Ревякин, В. А. Резниченко, Титан и его сплавы. Вып. II. Металлургия титана (Москва: Изд.-во АН СССР: 1959).
109. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, Т. В. Прядко, Термоактивационный отжиг в низком вакууме при насыщении водородом поликристаллического титана, *Металлофиз. новейшие технол.* 2002. Т. 24. №12. С. 1679-1687.
110. А. А. Школа, Особливості поглинання водню полікристалічним титаном та сплавами Ti—Al (Автореф. дис. ... канд. техн. наук) (Київ: Інститут металофізики АН України: 1994).
111. R. L. Kurtz, V. E. Henrich, Chemisorption of H_2O on the surface of Ti_2O_3 : Role of *d* electrons and ligand geometry, *Phys. Rev. B.* 1982. V. 26. No. 12. P. 6682-6689.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.6682>
112. E.A. Anikina, V.N. Verbetsky. Calorimetric investigation of the hydrogen interaction with $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.2}V_{0.1}$, *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. No. 1. P. 1344-1348. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.085>
113. S.V. Mitrokhin, T.N. Smirnova, V.A. Somenkov, V.P. Glazkov, V.N. Verbetsky. Structure of (Ti,Zr)—Mn—V nonstoichiometric Laves phases and $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})(Mn_{0.75}V_{0.15}Ti_{0.1})_2D_{2.8}$ deuteride, *J Alloys Compds.* 2003. V. 356-357. P. 80-83. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00257-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00257-3)
114. S.V. Mitrokhin, T.N. Bezuglaya, V.N. Verbetsky. Hydrogen energy progress XIII, Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference Beijing, China, June 12–15, 534 (2000).
115. P. Liu, X. Xie, L. Xu, X. Li, T. Liu. Hydrogen storage properties of $(Ti_{0.85}Zr_{0.15})_{1.05}Mn_{1.2}Cr_{0.6}V_{0.1}M_{0.1}$ (M=Ni, Fe, Cu) alloys easily activated at room temperature, *Progress in Natural Science: Materials International.* 2017. V. 27. P. 652–657. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.09.007>
116. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2nd ed, Butterworth Heinemann, Oxford, (1997) 1305.

117. Z. Cao, L. Ouyang, H. Wang, J. Liu, L. Sun, M. Zhu, Composition design of Ti–Cr–Mn–Fe alloys for hybrid high-pressure metal hydride tanks, *J. Alloy. Compds.* 2015. V. 639. P. 452–457. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.196>
118. G.G. Libowitz, A. Maeland. Hydride Formation by B.C.C. Solid Solution Alloys, *Material Science Forum.* 2015. V. 30. P. 177-196.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.31.177>
119. S. Ono, K. Nomura, J. Ikeda. The reaction of hydrogen with alloys of vanadium and titanium. *J. Less.-Common. Met.* 1980. V. 72. No. 2. P. 159-165 (1980).
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90135-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90135-6)
120. K. Ohnishi and T. Kabutomori, The latest technologies of hydrogen absorbing alloys, CMC, 33 (1994).
121. J. Huot, D.B. Ravnsbæk, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, T.R. Jensen. Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials, *Prog. Mater. Sci.* 2013. V. 58. P. 30-75. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.001>
122. C. Raufast, D. Plante, S. Miraglia. Investigation of the structural and hydrogenation properties of disordered Ti-V-Cr-Mo BCC solid solutions, *J. Alloy. Compds.* 2014. V. 617. P. 633-638. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.089>
123. N. Skryabina, D. Fruchart, M.G. Shelyapina, S. Dolukhanyan, A. Aleksanyan. Phase transformations in Ti-V hydrides, *J Alloy Compds.* 2013. V. 580. P. S94-S97. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.114>
124. H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori, K. Ohnishi. Improvement of cyclic durability of BCC structured Ti-Cr-V alloys, *J Alloy Compds.* 2005. V. 404-406. P. 417-420. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.175>
125. R.R. Chen, X.Y. Chen, X. Ding, X.Z. Li, J.J. Guo, H.S. Ding, Y.Q. Su, H.Z. Fu. Effects of Ti/Mn ratio on microstructure and hydrogen storage properties of Ti-V-Mn alloys, *J Alloy Compds.* 2018. V. 748. P. 171-178.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.154>
126. S. Suwarno, J.K. Solberg, J.P. Maehlen, B. Krog, V.A. Yartys. Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti-V-Cr alloys, *Int. J Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. P. 7624-7628. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.149>

127. S. Suwarno, J.K. Solberg, J.P. Maehlen, B. Krogh, O. Fernandez, E. Rytte, M. Williams, R. Denys, V.A. Yartys. Microstructure and hydrogen storage properties of as-cast and rapidly solidified Ti-rich TiV alloys, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2012. V. 22. P. 1831-1838. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61394-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61394-0)
128. J. Matsuda, E. Akiba, Lattice defects in V-Ti BCC alloys before and after hydrogenation, *J Alloy Compds*. 2013. V. 581. P. 369-372.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.073>
129. M. Balcerzak, Structure and hydrogen storage properties of mechanically alloyed Ti-V alloys, *Int. J Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 23698-23707.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.224>
130. J.F. Lynch, A.J. Maeland, G.G. Libowitz, Lattice parameter variation and thermodynamics of dihydride formation in the vanadium-rich V-Ti-Fe/H₂ system, *Z. Phys. Chem*. 1985. V. 145. No. 12. P. 51-59.
https://doi.org/10.1524/zpch.1985.145.1_2.051
131. V. Ivanchenko, T. Pryadko, V. Dekhtyarenko, T. Kosorukova. Hydrogen absorbing properties of a Ti-Zr-Mn eutectic alloy, *Chemistry of metals and alloys*. 2008. V. 1. No. 2. P. 133-136. <https://doi.org/10.30970/cma1.0044>
132. В.Г. Іванченко, В.А. Дехтяренко, Т.В. Прядко. Зміна кінетики наводнення сплавів системи Ti-Zr-Mn *Металознавство та обробка металів*. 2010. №.1.С.4-7.
133. В.Г. Іванченко, В.А. Дехтяренко, Т.В. Прядко, Т.О. Косорукова. Сорбційні властивості евтектичних сплавів системи Ti-Fe-Mn, *Металознавство та обробка металів*. 2011. №. 1. С. 9-13.
134. Г.П. Грабовецкая, Н.Н. Никитенков, И.П. Мишин, И.В. Душкин, Е.Н. Степанова. Диффузия водорода в субмикроструктурном титане, *Известия томского политехнического университета*. 2013. Т. 323. С. 55-59.
135. З.А. Матысина, Д.А. Щур. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах. Днепр: Наука и образование. 2002. 420 С.
136. Д.Г. Саввакін, М.М. Гуменyak, М.В. Матвійчук, О.Г. Моляр. Роль водню під час спікання титанових порошків, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2011. № 5. С. 72-81.

137. E. Fromm and E. Gebhardt (ed.): Gases and carbon in metals. Pure and applied metallurgy in individual representations, vol. 26, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York. 1976. 747 p. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810821>
138. K. Young, K. Young, T. Ouchi, B. Huang, B. Chao, M.A. Fetcenko, L.A. Bender, K. Wang, C. Chiu. The correlation of C14/C15 phase abundance and electrochemical properties in the AB₂ alloys, *J Alloys Compds.* 2010. V. 506. P. 841-848. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.091>
139. X. Liu, L. Jiang, Z. Liu, Z. Huang, S. Wang. Improve plateau property of Ti₃₂Cr₄₆V₂₂ BCC alloy with heat treatment and Ce additive, *J Alloys Compds.* 2009. V. 471. P. L36-L38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.004>
140. A. Gueguen, J.M. Joubert, M. Latroche. Influence of the C14 Ti_{35.4}V_{32.3}Fe_{32.3} Laves phase on the hydrogenation properties of the body-centered cubic compound Ti_{24.5}V_{59.3}Fe_{16.2}, *J Alloys Compds.* 2011. V. 509. P. 3013-3018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.213>
141. Z. Hang, X. Xiao, S. Li, H. Ge, C. Chen, L. Chen, Influence of heat treatment on the microstructure and hydrogen storage properties of Ti₁₀V₇₇Cr₆Fe₆Zr alloy, *J. Alloys Compds.* 2012. V. 529. P. 128-133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.044>
142. H.Y. Zhou, F. Wang, J. Wang, Z.M. Wang, Q.R. Yao, J.Q. Deng, C.Y. Tang, G.H. Rao. Hydrogen storage properties and thermal stability of V₃₅Ti₂₀Cr₄₅ alloy by heat treatment, *Int. J Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 14887-14895. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.054>
143. K. Young, T. Ouchi, J. Nei, L. Wang. Annealing effects on Laves phase-related body-centered-cubic solid solution metal hydride alloys, *J Alloys Compds.* 2016. V. 654. P. 216-225. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.010>
144. K. Young, T. Ouchi, J. Nei, T. Meng. Effects of Cr, Zr, V, Mn, Fe, and Co to the hydride properties of Laves phase-related body-centered-cubic solid solution alloys, *J Power Sources.* 2015. V. 281. P. 164-172. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.170>
145. M. Enomoto, The Cr-Ti-V system (chromium-titanium-vanadium), *J Phase Equilibria.* 1992. V. 13. P. 195-200.

146. W.B. Pearson, J.W. Christian. The structure of the σ phase in vanadium-nickel alloys, *Acta Cryst.* 1952. V. 5. P. 157-162.

<https://doi.org/10.1107/S0365110X52000484>

147. A.A. Kodentsov, S.F. Dunaev, E.M. Slusarenko. Determination of the phase diagram of the V-Ni-Cr system using diffusion couples and equilibrated alloys, *J. Less Comm. Met.* 1987. V. 135. P. 15-24. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90334-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90334-1)

148. J.M. Joubert, R. Cerný, M. Latroche, E. Leory, L. Guenee, A. Percheron-Guegan, K. Yvon. A Structural Study of the Homogeneity Domain of LaNi_5 , *J Solid State Chem.* 2002. V. 166. P. 1-6. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9499>

149. C. Jordy, M. Latroche, A. Percheron-Guegan, J.C. Achard. Effect of Partial Substitution in TiNi on its Structural and Electrochemical Hydrogen Storage Properties, *Z. Phys. Chem.* 1994. V. 185. P. 119-130.

150. Q.A. Zhang, Y.Q. Lei, C.S. Wang, F.S. Wang, Q.D. Wang. Structure of the secondary phase and its effects on hydrogen-storage properties in a $\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ alloy, *J Power Sources.* 1998. V. 75. P. 288-291.

[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00112-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00112-8)

151. P. Pei, X.P. Song, J. Liu, G.L. Chen, X.B. Qin, B.Y. Wang. The effect of rapid solidification on the microstructure and hydrogen storage properties of V35Ti25Cr40 hydrogen storage alloy, *Int J Hydrogen Energy.* 2009. V. 34. No. 19. P. 8094-8100.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.023>

152. J.H. Kim, H. Lee, K.T. Hwang, J.S. Han Hydriding behavior in Zr-based AB_2 alloy by gas atomization process, *Int J Hydrogen Energy.* 2009. V. 34. No. 23. P. 9424-9430.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.087>

153. H. Kazemipour, A. Salimijazi, A. Saidi, A. Saatchi. Arefarjmand, Hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{0.72}\text{Zr}_{0.28}\text{Mn}_{1.6}\text{V}_{0.4}$ alloy prepared by mechanical alloying and copper boat induction melting, *Int J Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. No. 2. P. 12784-12788. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.085>

154. S. Suwarno, J.K. Solberg, V.A. Yartys, B. Krogh. Hydrogenation and microstructural study of melt-spun $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}$, *J Alloys Compds.* 2011. V. 509. P. S775-S778. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.130>

155. I.P. Jain, P. Jain, A. Jain. Novel hydrogen storage materials: a review of lightweight complex hydrides, *J Alloys Compds.* 2010. V. 503. P. 303-339.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.250>
156. A. Kumar, K. Shashikala, S. Banerjee, J Nuwad, P. Das, C.G.S. Pillai. Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy, *Int J Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. P. 3677-3682. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.135>
157. P. Pei, X.P. Song, J. Liu, M. Zhao, G.L. Chen. Improving hydrogen storage properties of Laves phase related BCC solid solution alloy by SPS preparation method, *Int J Hydrogen Energy.* 2009. V. 34. No. 20. P. 8597-8602.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.038>
158. C.Y. Seo, J.H. Kim, P.S. Lee, J.Y. Lee. Hydrogen storage properties of vanadium-based b.c.c. solid solution metal hydrides, *J Alloys Compds.* 2003. V. 348. P. 252-257.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00831-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00831-9)
159. О.М. Ивасишин, В.Т. Черепин, В.Н. Колесник, и др. Автоматизированный dilatометрический комплекс, *Приборы и техника эксперимента.* 2010. № 3. С. 147-151.
160. В.Н. Свечников, Ю.А. Бойко, Г.Ф. Кобзенко, Применение вакуума в металлургии, Из-во АН СССР, М. 1963. С. 76-82.
161. “Водород в металлах”, (под редакцией Г.Алефельда и И.Фелькля). Из-во Мир, М., 2. 1981. 430 С.
162. Г.Ф. Кобзенко, А.А. Школа. Реакторное устройство для исследования физико-химических процессов газонасыщения, *Заводская лаборатория.* 1990. № 7. С. 41-45.
163. Л.И. Кивало, М.М. Антонова, В.В. Скороход, “Аккумуляция водорода интерметаллидом титан-железо”, Препринт ИПМ АН УССР, К., 1983.
164. Е.Ф. Ходосов, М.И. Еремина, Г.Ф. Кобзенко, В.Г. Иванченко. Термокинетика выделения водорода из соединения LaNiH, Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. №. 9. С. 1632-1634.
165. R.L. Cohen, H.G. Wernic. Hydrogen storage materials: properties and possibilities, *Sciense.* 1981. № 214. С. 1081-1087.

<https://doi.org/10.1126/science.214.4525.1081>

166. М.М. Антонова, Р.А. Морозова, Препаративна хімія гідридів, Київ, Наукова думка. 1976. 99 С.

167. T.R.P. Gibb, Jr.J. Sharry, R.W. Bragdon, The Titanium-Hydrogen System and Titanium Hydride. II. Studies at High Pressure, *J Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 1751-1755.

168. H.M. Rietveld, The Rietveld Method: A Retrospection, *Z. Kristallogr.* 2010. V. 225. P. 545-547. <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1356>

169. Ю.А. Кочержинский. Опытнo-промышленные образцы аппаратуры для физико-химического анализа при высоких температурах. Приборы для исследования физических свойств материалов, Киев: Наук. Думка. 1974. С. 134-141.

170. J.L. Bobet, B. Chevalier, T.B. Darrie, Crystallographic and Hydrogen Sorption Properties of TiMn₂ Based Alloys, *Intermettallics*. 2000. V. 8. No. 4. P. 359-363. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00092-8](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00092-8)

171. J.R. Johnson, Reaction of hydrogen with the high temperature (C14) form of TiCr₂ *J. Less-Common Met.* 1980. V. 73. P. 345–354. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90328-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90328-8)

172. J. Bodega, J.F. Fernández, F. Leardini, J.R. Ares, C. Sánchez. Synthesis of hexagonal C14/C36 and cubic C15 ZrCr₂ Laves phases and thermodynamic stability of their hydrides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2011. V. 72. No. 11. P. 1334-1342. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.08.004>

173. Т.Л. Мурашкина. Закономерности изменения структурно-фазового состояния и дефектной структуры интерметаллической фазы Лавеса структурного политипа C36 TiCr₂ при циклических процессах сорбции/десорбции водорода (Автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук) (Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет: 2018).

174. S.V. Mitrokhin. Regularities of hydrogen interaction with multicomponent Ti(Zr)–Mn–V Laves phase alloys, *J Alloys Compds.* 2005. V. 404-406. P. 384-387. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.078>
175. T. A. Zotov, V. N. Verbetskii, T. Ya. Safonova, A. V. Garshev, and O. A. Petriiz. Hydrogen Sorption and Electrochemical Properties of Alloys: Systems Zr–Ti–Ni–V–Mn with Laves Phase Structures, *Russian Journal of Electrochemistry.* 2007. V. 43. No.3. P. 355–363. <https://doi.org/10.1134/S1023193507030147>
176. O.M. Ivasishin, D.G. Savvakina, M.M. Gumenyak, A.B. Bondarchuk. Role of surface contamination in titanium PM. *Key Engineering Materials.* 2012. V. 520. P. 121-132.
177. О. М. Івасишин, О. Б. Бондарчук, М. М. Гуменюк. Поверхневі явища при нагріванні порошку гідриду титана, *Фізика і хімія твердого тіла.* 2011. V. 12. No. 4. P. 900-907.
178. X.B. Yu, J.Z. Chen, Z. Wu, B.J. Xia, N.X. Xu. Effect of Cr content on hydrogen storage properties for Ti-V-based BCC-phase alloys, *Int. J. Hydrogen Energy.* 2004. V. 29. No. 13. P. 1377-1381. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.01.015>
179. K. Young, D. F. Wong, L. Wang. Effect of Ti/Cr content on the microstructures and hydrogen storage properties of Laves phase-related body-centered-cubic solid solution alloys, *J Alloys Compds.* 2015. V. 622. P. 885-893. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.006>
180. R.R. Jeng, C.Y. Chou, S.-L. Lee, Y.C. Wu, H.Y. Bor/ Effect of Mn, Ti/Cr ratio, and heat treatment on hydrogen storage properties of Ti–V–Cr–Mn alloys, *Journal of the Chinese Institute of Engineers.* 2011. V. 34. No. 5. P. 601-608.
181. B. Predel, Cr-Zr (Chromium-Zirconium), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5d:1 1-5 (1994).
182. Y. Tateyama, T. Ohno, Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α -Fe: An ab initio study, *Physical Review B.* 2003. V. 67. P. 174105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.174105>
183. Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System, — Springer, Berlin, 2005. — Vol. 21 of Springer Series in Materials Science. P. 497. <https://doi.org/10.1007/3-540-28883-X>

184. В. Н. Вербецкий, Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов (Автореферат дисс. ... д-ра хим. наук) (Москва: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова: 1998).
185. S. N. Klyamkin, A. Yu. Kovriga, V. N. Verbetsky. Effect of substitution on F.C.C. and B.C.C. hydridephase formation in the $\text{TiCr}_2\text{-H}_2$ system, *Int. J. Hydrogen Energy*. 1999. V. 24. No. 2-3. P. 149-152. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00041-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00041-X)
186. K. N. Young, J. Nei. The current status of hydrogen storage alloy development for electrochemical applications, *Materials (Basel)*. 2013. V. 6, No. 10. P. 4574–4608. <https://doi.org/10.3390/ma6104574>
187. T. P. Yadav, R. R. Shahi, O. N. Srivastava. Synthesis, characterization and hydrogen storage behavior of AB_2 (ZrFe_2 , $\text{Zr}(\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.25})_2$, $\text{Zr}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2$ type materials, *Int J Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. No. 4. P. 3689–3696. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.210>
188. F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability, *Intermetallics*. 2004. V. 12. No. 7-9. SPEC. ISS: P. 713–720. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.02.010>
189. D. J. Thoma, J. H. Perepezko. A geometric analysis of solubility ranges in Laves phases, *J Alloys Compds*. 1995. V. 224. No. 2. P. 330–341. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01557-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01557-4)
190. Y. Zhang, J. Li, T. Zhang, T. Wu, H. Kou, X. Xue. Hydrogenation thermokinetics and activation behavior of non-stoichiometric Zr-based Laves alloys with enhanced hydrogen storage capacity, *J Alloys Compds*. 2017. V. 694. P. 300-308. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.021>
191. S. W. Cho, G. Shim, G. S. Choi, C. N. Park, J.-H. Yoo, J. Choi. Hydrogen absorption–desorption properties of $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25}$ alloy, *J Alloys Compds*. 2007. V. 430. No. 1-2. P. 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.04.068>
192. S.-W. Cho, C.-S. Han, C.-N. Park, E. Akiba. Hydrogen storage characteristics of Ti–Zr–Cr–V alloys, *J Alloys Compds*. 1999. V. 289. No. 1-2. P. 244-250. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00162-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00162-0)

193. X.B. Yu, Z. Wu, B.J. Xia, N.X. Xu Enhancement of hydrogen storage capacity of Ti–V–Cr–Mn BCC phase alloys, *J Alloys Comps.* 2004. V.372. No.1-2. P. 272-277.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.153>
194. В. А. Дехтяренко. Фазові рівноваги в системі Ti-Zr-Mn, *Металознавство та обробка металів*. 2011. №. 3. С. 48–51.
195. Ю.К. Ковнеристый, В.В. Вавилова, Г.И. Руда, Л.Н. Галкин, М.М. Хрущов. Превращения в сплавах с фазами Лавеса при закалке из жидкого состояния, *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1986. Т. 22. №.2. С. 335-337.
196. В.Н. Кудияров, А.М. Лидер, Н.С. Пушилина, Н.А. Тимченко. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды, *Журнал технической физики*, 2014. Т. 84. №. 9. С. 117-211.
197. S.K. Kulshreshtha, R. Sasikala, K.K. Pushpa, K.A. Rao, R.M. Iyer. On activation of FeTi: surface effects. *Mater. Res. Bull.* 1989. V. 24. No. 5. P. 545–550.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(89\)90101-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90101-3)
198. R. Pucci, G. Piccito. *Molecular Systems under High Pressure*. // Eds.: Elsevier, Amsterdam. 1991. P. 139.
199. J. Manna, B. Tougas, J. Huot. First hydrogenation kinetics of Zr and Mn doped TiFe alloy after air exposure and reactivation by mechanical treatment, *Int J Hydrog Energy*. 2020. V. 45. P. 11625-11631. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.043>
200. L.E.R. Vega, D.R. Leiva, R.M. Leal Neto, W.B. Silva, R.A. Silva, T.T. Ishikawa, C.S. Kiminami, W.J. Botta. Improved ball milling method for the synthesis of nanocrystalline TiFe compound ready to absorb hydrogen, *Int J Hydrog. Energy*. 2020. V. 45. P. 2084–2093. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.035>
201. А.И. Мищенко. Применение водорода для автомобильных двигателей, Киев: Наукова Думка. 1984. С. 141.
202. М.М. Антонова, А.Б. Сапожникова. Комбинированные материалы для аккумуляции водорода. (Препринт ИПМ АН УССР, Киев: 1989).

203. H. Leng, Z. Yu, J. Yin, Q. Li, Z. Wu, K.-C. Chou. Effects of Ce on the hydrogen storage properties of $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ alloy. *Int J Hydrog Energy*. 2017. V. 42. No. 37. P. 23731–23736. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.194>
204. W. Ali, M. Li, P. Gao, C. Wu, Q. Li, X. Lu, C. Li. Hydrogenation properties of Ti–Fe–Mn alloy with Cu and Y as additives, *Int J Hydrog Energy*. 2017. V. 42. No. 4. P. 2229–2238. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.037>
205. J. Yin, Q. Li, H. Leng. Advances in improvement of hydrogen storage properties of TiFe-based alloys. *Mater. Rev*. 2016. V. 24. P. 141–147.
206. M.J. Choi, H.S. Hong, K.S. Lee. Electrochemical characteristics of the composite metal hydride of TiFe and TiMn_2 synthesized by mechanical alloying, *J Alloys Compds*. 2003. V. 358. No. 1-2. P. 306-311.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00077-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00077-X)
207. H. Emami, K. Edalati, J. Matsuda, E. Akiba, Z. Horita. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Mater*. 2015. V. 88. No. 15. P. 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.052>
208. K. Edalati, J. Matsuda, A. Yanagida, E. Akiba, Z. Horita. Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: similarities and differences. *Int J Hydrog Energy*. 2014. V. 39. No. 28. P. 15589–15594. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.124>
209. K. Edalati, J. Matsuda, M. Arita, T. Daio, E. Akiba, Z. Horita. Mechanism of activation of TiFe intermetallics for hydrogen storage by severe plastic deformation using high-pressure torsion. *Appl. Phys. Lett*. 2013. V. 103. P. 143902.
<https://doi.org/10.1063/1.4823555>
210. V. Zadorozhnyy, E. Berdonosova, C. Gammer, J. Eckert, M. Zadorozhnyy, A. Bazlov, M. Zheleznyi, S. Kaloshkin, S. Klyamkin. Mechanochemical synthesis and hydrogenation behavior of $(\text{TiFe})_{100-x}\text{Ni}_x$ alloys. *J. Alloys Compds*. 2019. V. 796. P. 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.339>
211. Y. Li, H. Shang, Y. Zhang, P. Li, Y. Qi, D. Zhao. Investigations on gaseous hydrogen storage performances and reactivation ability of as-cast $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.4) alloys. *Int J Hydrog Energy*. 2019. V. 44. No. 28. P. 4240–4252.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.144>

212. H. Shang, Y. Li, Y. Zhang, Y. Qi, S. Guo, D. Zhao. Structure and hydrogenation performances of as-cast $\text{Ti}_{1.1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ (RE = Pr, Sm and Nd; $x = 0, 0.01$) alloys. *Int J Hydrog Energy*. 2018. V. 43. No. 41. P. 19091–19101.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.046>

213. S.-M. Lee, T.-P. Perng. Effect of the second phase on the initiation of hydrogenation of $\text{TiFe}_{1-x}\text{M}_x$ (M = Cr, Mn) alloys, *Int J Hydrog Energy*. 1994. V. 19. No. 3. P. 259–263. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)90095-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90095-7)

214. R.N. Yasuda, S. Wakabayashi, N. Sasaki, T. Okinaka, Akiyama. Self-ignition combustion synthesis of $\text{TiFe}_{1-x}\text{Mn}_x$ hydrogen storage alloy. *Int J Hydrog Energy*. 2009. V. 34. No. 22. P. 9122–9127.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.102>

215. J.J. Reilly, R.H. Wiswall Formation and-properties of iron titanium hydride, *Inorg Chem*. 1974. V. 13. No. 1. P. 218-222. <https://doi.org/10.1021/ic50131a042>

216. G.V. Raynor, V.G. Rivlin. Fe-Mn-Ti in Phase Diagram in Iron Ternary Alloys, *Inst. Metals, London*. 1988. V. 4. P. 378-388.

217. В. А. Дехтяренко, Взаємодія водню з евтектичними сплавами систем Ti-Zr-Mn та Ti-Fe-Mn (Автореф. дис. ... канд. техн. наук НАН України) (Київ: Ін-т металофізики: 2011).

218. А. В. Мануйлов, В. И. Родионов, Основы химии, И-во "Центрполиграф", (2016).

219. P. Dantzer, O. J. Kleppa, M. E. Melnichuk. *J. Chemical Physics*. 1976. V. 64. P. 139.

220. N.A. Abdul Majid, N. Maeda, M. Notomi, Improved hydrogen desorption properties of magnesium hydride with $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$, graphite and iron addition. *Int J Hydrog Energy*. 2019. V. 44. No. 55. P 29189-29195.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.190>

221. G.D. Sandrock, The metallurgy and production of rechercheable hydrides, Hydrogen Energy Storage. Proc. Int. Symp. Geilo, 1977. Oxford e.a. 1978. P. 353-393.

222. V.A. Lavrenko, V.Z. Mordkovich, V.A. Shvets, T.V. Khomko. Comparative study of surface state and electrochemical properties of TiFe hydrogen storage alloy as well as TiFe₂ alloy by XPS and polarization curves methods, In: Hydrogen Power: Theoretical and Engineering, ed. By T.C. Saetre, Kluwer Academic, Netherlands. 1998. P. 353-358.
223. Т.В. Хомко. Воднесорбційні та електрохімічні властивості інтерметалідів систем Ti-Fe, Ti-Fe-V і Mg-Ni, (Автореф. дис. ... канд. техн. наук НАН України) (Київ: Ін-т проблем матеріалознавства: 2004).
224. J.L. Murray. Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. P. 334-343.
225. T. Hagi, J. Sato, M. Yasuda, K. Tanaka. Structure and phase diagram of Ti-V-H system at room temperature. *Trans. Jap. Inst. Metals*. 1987. V. 28. No. 3. P. 198-204.
226. H. Nagel, R.S. Perkins. Crystallographic investigation of ternary titanium vanadium hydrides, *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 1975. V. 66. No. 6. P. 362-366.
227. A. Switendick. Influence of the Electronic Structure on the Titanium-Vanadium-Hydrogen Phase Diagram. *J. Less.-Common. Met.* 1976. V. 49. P. 283-290.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90041-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90041-2)
228. E. Debowska, B. Rozenfeld. Application of the positron annihilation method to the investigation of the f.c.c. => f.c.t. transition in T_{1-y}V_yH_x, *Zeit. Phys. Chem. Neue Folge*. 1985. V. 145. No.1-2. P. 71-77.
229. Г.Ф. Кобзенко, А.А. Школа. Кинетика поглощения водорода компактным титаном, *Металлофизика*. 1989. V. 11. No. 6. P. 71-77.
230. А.А. Школа, Рушійна сила процесу наводнення металів. I. Титан йодидний, *Металлофиз. новейшие технол.* 2013. Т. 35. №. 5. С. 697-709.
231. А.А. Школа, Рушійна сила процесу наводнення металів. II. Титан литий, *Металлофиз. новейшие технол.* 2014. Т. 36. №. 5. С. 689-704.
<https://doi.org/10.15407/mfint.36.05.0689>
232. К.Н. Семененко, В.Н. Вербецкий, А.В. Кочуков, А.Н. Сытников. Взаимодействие с водородом ИМС и сплавов, содержащих магний, *Вестник МГУ, сер.2, Химия*. 1983. Т. 24. №.1. С. 16-27.

233. А. Д. Рудь, А. М. Лахник, В. Г. Иванченко и др. Водородоаккумулирующие материалы на основе Mg–C нанокмпозитов. 1. Структурное состояние и кинетика сорбции, *Металлофиз. новейшие технол.* 2007. V. 29. №. 11. С. 1467-1478.
234. A.D. Rud, A.M. Lakhnik, V.G. Ivanchenko, V.N. Uvarov, A.A. Shkola, V.A. Dekhtyarenko, L.I. Ivaschuk, N.I. Kuskova, Hydrogen storage of the Mg–C composites, *Int J Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. No. 4. P. 1310-1316.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.032>
235. J.A. Murshidi, M. Paskevicius, D.A. Sheppard, C.E. Buckley. Structure, morphology and hydrogen storage properties of a $\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.019}\text{V}_{0.439}\text{Fe}_{0.097}\text{Cr}_{0.045}\text{Al}_{0.026}\text{Mn}_{1.5}$ alloy, *Int J Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. No. 13. P. 7587-7593. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.137>
236. S. Khajavi, M. Rajabi, J. Huot. Crystal structure of as-cast and heat-treated $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Cr}_1$, $x=0, 0.2, 0.4$, *J Alloys Compds*. 2018. V. 767. P. 432-438.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.111>
237. M.E. Wieser, N. Holden, T.B. Coplen, J.K. Böhlke, M. Berglund, et. al. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 2013. V. 85. No. 5. P. 1047-1078. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-13-03-02>.
238. Z. Yao, L. Liu, X. Xiao, C. Wang, L. Jiang, L. Chen. Effect of rare earth doping on the hydrogen storage performance of $\text{Ti}_{1.02}\text{Cr}_{1.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.6}$ alloy for hybrid hydrogen storage application *J. Alloys Compds*. 2018. V. 731. P. 524-530.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.075>
239. А.В. Мануйлов, В.И. Родионов. Основы химии. Москва: ЗАО Издательствово Центрполиграф. 2014. 416 С.
240. J.G. Niu, W.T. Geng. Oxygen-induced lattice distortion in b- Ti_3Nb and its suppression effect on β to α' transformation, *Acta Materialia*. 2014. V. 81. P.194-203.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.060>

ДОДАТОК А



Товариство з обмеженою відповідальністю
“ЗАПОРІЗЬКИЙ ТИТАНО-МАГНІЄВИЙ КОМБІНАТ”
ТОВ «ЗТМК»



ТОВ «ЗТМК»,
 вул. Теплична, 18, м.Запоріжжя,
 69600, Україна

ЄДРПОУ 38983006
 e-mail: sitiz@ztmc.zp.ua

Телефон.:
 +38 (061) 2898200,
 2898202,
 факс: +38 (061) 2898338

09.11.2020р. № СД/02- *1733*

на № _____ від _____ 20__р.

Інститут металофізики
 ім. Г.В. Курдюмова НАН України

Щодо впровадження результатів
 науково-дослідної роботи

АКТ впровадження результатів науково-дослідної роботи

ТОВ «ЗТМК» провів випробування зразків нових матеріалів – акумуляторів водню на основі титану, що розроблені в Інституті металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України. Також, в промислових умовах було проведено апробацію температурно-баричних режимів наводнення титану та сплавів на його основі, рекомендованих спеціалістами Інституту металофізики.

Одним із напрямків промислової діяльності ЗТМК є виробництво гібриду титану губчатого, що вимагає значних об'ємів використання водню для наводнення титанової губки та розробки технологічних режимів, що забезпечать швидке насичення значних об'ємів титанової губки при відносно низьких температурах та тисках водню. У зв'язку з цим, на комбінаті було оцінено можливості використання на виробництві титанових сплавів – акумуляторів водню, розроблених в Інституті металофізики, для безпечного зберігання водню та його видобутку для потреб технологічних процесів.

Результати випробувань показали, що використання даних матеріалів для зберігання і видобутку водню в технологічних режимах гідрування, мають значні перспективи. Зокрема, це дозволить підвищити продуктивність процесів виробництва гідрованої титанової губки, сприятиме підвищенню економічності технологічних процесів та підвищенню безпеки виробництва.

З повагою,
 директор технічний ТОВ «ЗТМК»



[Signature]
 С.І. Давидов

ДОДАТОК Б

Т.Б. Прядко
В.А. Фехтеренко
по відомостям

KNESS
RnD Center

ТОВ «НЕСС РНД ЦЕНТР»
вул. Енергетична, 5А, Вінниця, 21022,
Україна
Т: +380 432 55 48 44 E: office@kness.energy
F: +380 432 50 89 10 W: kness.energy

№ 72 від 10.08.2020

Директору Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України
чл.-кор. НАН України
В.А. Татаренку

ТОВ «НЕСС РНД ЦЕНТР» здійснює реалізацію проектів сонячної енергетики, зокрема, проектування та будівництво промислових сонячних електростанцій. Крім того, ТОВ «НЕСС РНД ЦЕНТР» веде активну роботу в напрямку практичного впровадження технологій, пов'язаних з використанням водню в системах видобутку енергії. З нашої точки зору, напрямок досліджень, що ведуться в рамках даної тематики в лабораторії евтектичних сплавів Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, є цікавими та важливими.

На базі результатів, отриманих в лабораторії евтектичних сплавів Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, було розроблено нові матеріали для безпечного зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані (гідридні системи) на основі сплавів системи Ti-Zr-Mn, які вигідно відрізняються м'якими термічно-баричними умовами гідрування-дегідрування та високою водневою ємністю. Запропоновані підходи щодо створення нових матеріалів-аккумуляторів водню та шляхи покращення їх водневосорбційних характеристик є цікавими та актуальними з точки зору практичного використання. Крім того, важливо зазначити, що даний напрям наукових досліджень не тільки дозволив створити нові матеріали-аккумулятори водню, але і є надзвичайно перспективним для комерціалізації цих розробок, забезпечуючи значне зниження собівартості отриманих гідридів та технології їх отримання, що є важливими чинниками при масовому виробництві та практичному впровадженні розроблених матеріалів.

ТОВ «НЕСС РНД ЦЕНТР» як одна із передових компаній, що працює з гідридними технологіями, вважає надзвичайно перспективним даний напрям розробок та отримані матеріали для безпечного зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані. ТОВ «НЕСС РНД ЦЕНТР» зацікавлена в результатах даних наукових досліджень та у їх продовженні, зокрема у подальшому дослідженні циклічної стабільності носія та підбору економічно-доцільних матеріалів для досягнення комерційної конкурентоздатності даної технології.

В.о. директора



О.М. Сагдієв

Вик. Бондар А.С.
Начальник відділу хімічних досліджень

№ 72 від 10.08.2020

