

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. КУРДЮМОВА**

ДЕХТЯРЕНКО ВОЛОДИМИР АНАТОЛІЙОВИЧ

Дехтя

УДК 546.112: 54-19: 546.82: 621.78

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА МЕХАНІЗМИ ВЗАЄМОДІЇ ВОДНЮ З
БАГАТОКОМПОНЕНТНИМИ СПЛАВАМИ ТИТАНУ НА ОСНОВІ
ФАЗ ЛАВЕСА ТА ОЦК-ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ**

Спеціальність 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук**

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (м. Київ, Україна).

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Саввакін Дмитро Георгійович,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
провідний науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Хижняк Віктор Гаврилович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»,
професор кафедри металознавства та термічної обробки

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Пригунова Адель Георгіївна,
Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України,
завідувач відділу фізико-технологічних процесів лиття
алюмінієвих сплавів

доктор технічних наук, професор
Баглюк Геннадій Анатолійович,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН
України, завідувач відділу зносостійких та корозійностійких
порошкових конструкційних матеріалів

Захист відбудеться **« 25 » березня 2021 року о 14.00** годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01 при Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36.

Відгуки на автореферат, завірені печаткою організації, у двох примірниках, просимо надсилати за адресою: 03142, м. Київ, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. Вченому секретарю Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01 д.т.н., с.н.с. Череповій Т.С.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36.

Автореферат розіслано **«__» лютого 2021 року.**

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01
доктор технічних наук, с.н.с.



Т.С. Черепова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Темпи переходу від традиційних джерел енергії до 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 розробку ефективних технологічних рішень в хімічній, енергетичній та інших галузях, спрямованих на використання водню в якості джерела енергії.

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, як легувальний елемент має унікальні властивості не тільки розчинятися в кристалічних ґратках та формувати нові фази, але і практично повністю виводитися 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, застосування водневих джерел енергії у транспортній сфері, постійно потребує нових матеріалів-акумуляторів водню з високою водневою ємністю, м'якими термобаричними умовами та прискореною кінетикою поглинання й виділення газу, що обумовлено необхідністю швидкої перезарядки водневого акумулятора та збільшення часу роботи транспортного засобу на одній зарядці.

Надзвичайно важливою матеріалознавчою задачею є створення нових матеріалів-сорбентів водню з покращеними характеристиками. Враховуючи, що за основними показниками одними з найбільш перспективних таких матеріалів є сплави зі структурою інтерметалідів типу АВ і АВ₂ (фаза Лавеса) та гетерофазні сплави, що складаються з інтерметаліду та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину, створення таких сплавів на основі титану або удосконалення вже існуючих композицій, потребує визначення загальних вимог до їх хімічного складу та пов'язаних з ним фазово-структурних станів, а також розробки методів впливу на ці матеріали для активації процесів їх взаємодії з воднем з метою керованого покращення водневосорбційних властивостей. Вирішення вказаної проблеми має суттєве наукове значення, одночасно будучи надзвичайно важливим для широкого практичного використання розроблених матеріалів.

Таким чином, розробка фізико-технологічних засад створення матеріалів-акумуляторів водню на основі титану з високою водневою ємністю та м'якими

умовами гідрування-дегідрування є актуальним і практично мотивованим завданням.

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 поставленої мети було сформульовано наступні завдання:

- 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;
- 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;
- 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;
- 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;

- 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;
- 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-аккумуляторів 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 дослідження - метод Сівертса; гравіметричний та об'ємний метод; диференційний термічний аналіз; світлова та скануюча електронна мікроскопія; локальний рентгеноспектральний аналіз (EDAX); рентгенівський фазовий аналіз; мас-спектроскопія газів.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Показано, що основними критеріями вибору легувального елемента 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.
2. 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.
3. 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 елементу.

4. Доведена можливість збільшення водневої ємності утворених гідридів на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину завдяки додатковому заповненню тетраедричних міжвузлів кристалічної ґратки при зміні термобаричних умов гідрування.
5. 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.
6. 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.
7. 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 отриманих результатів. Отримані результати дозволяють сформулювати практичні рекомендації щодо створення матеріалів-акумуляторів 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-акумуляторів водню.

Результати випробувань розроблених матеріалів – акумуляторів 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 матеріалів дисертації. Основні положення і результати роботи доповідалися та обговорювалися на наукових конференціях та форумах різного рівня: II Всеукраїнська конференція молодих вчених. “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” (Київ, Україна, 2011); IV Міжнародна конференція “Наноразмерные системы: Строение, Свойства, Технологии” (Київ, Україна, 2013); Міжнародний дискусійний захід “Science-Society-Personality” (Київ, Україна, 2016); Конференція “Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем” (Київ, Україна, 2016); Форум “UkraineLab: поліфонія активізму та дослідження європейськості” (Берлін, Німеччина, 2016); Форум “UkraineLab: Лабораторія сталості для громадських ініціатив та культури” (Херсон, Україна, 2017); Міжнародна науково-технічна конференція “Science-Society-Personality” (Київ, Україна, 2017); Форум “UkraineLab: Холістичний та еко-системний підходи”, (Івано-Франківськ, Україна, 2017); Міжнародна конференція “Функціональні матеріали для інноваційної енергетики FMIE-2019” (Київ, Україна, 2019); V міжнародна конференція “MATERIAL SCIENCE. NON-EQUILIBRIUM PHASE TRANSFORMATIONS” (Варна, Болгарія, 2019); Форум молодих науковців “Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології” (Київ, Україна, 2019); IV Міжнародна конференція “INDUSTRY 4.0” (Боровець, Болгарія, 2019); II Міжнародна конференція “Функціональні матеріали для інноваційної енергетики FMIE-2020” (Київ, Україна, 2020).

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано стан і актуальність проблеми створення матеріалів-акумуляторів водню та сформульовано мету і задачі дослідження. Показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами, висвітлена наукова новизна отриманих результатів та їх практичне значення. Приведено також відомості щодо апробації роботи та структури дисертації.

У **першому розділі** представлено інформацію щодо переваг зберігання водню у зв'язаному стані (металеві гідриди) у порівнянні зі зберіганням у зрідженому та газоподібному станах. Визначено основні типи матеріалів здатних акумулювати водень, що можуть застосовуватися у водневій енергетиці для безпечного зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані. Проведено порівняння водневосорбційних характеристик, визначено переваги та недоліки кожного з існуючих матеріалів-акумуляторів водню. Це дозволило встановити, що найперспективнішими з наявних на сьогодні є інтерметалід типу AB_2 (фаза Лавеса) та сплави на його основі.

Серед інтерметалідів типу AB_2 , які можуть використовуватись для акумулювання водню, сполука $TiMn_2$ має переваги перед аналогами завдяки прийнятним кінетичним параметрам процесів сорбції – десорбції, значній кількості поглинутого водню $\sim 1,0$ Н/Ме, широкій області гомогенності при зміні концентрації елементів в межах 11 ат.%, малій питомій вазі та невисокій вартості. Визначено можливі шляхи впливу на кінетику процесів сорбції-десорбції водню, а також на водневу ємність зазначеного інтерметаліду. Показано, що за рахунок легування та зменшення кількості марганцю можна збільшити кількість поглинутого водню від Н/Ме $\sim 1,0$ до 1,2, а також отримати м'які умови гідрування (кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа). Проте відзначено, що експериментально досягнуті значення водневої ємності цих матеріалів є суттєво нижчими від теоретично розрахованих (Н/Ме ~ 2), тому важливим для більш активного розвитку водневої енергетики є пошук шляхів підвищення практичної водневої ємності до теоретичного рівня без втрати привабливих термобаричних умов гідрування.

Водень, як елемент втілення, при розчиненні в інтерметалідах типу AB_2 та ОЦК-твердих розчинах на основі титану розміщується виключно в тетраедричних міжвузлях. Було визначено, що основною умовою досягнення теоретичного рівня

водневої ємності $H/Me \sim 2$ для інтерметалідів типу AB_2 є заповнення усіх трьох типів $[A_2B_2] > [AB_3] > [B_4]$ наявних міжвузлів. Для можливості розміщення в кожному міжвузлі атому водню повинні виконуватись певні умови: радіус міжвузля повинен бути більше $0,4 \text{ \AA}$, а відстань між атомами водню, які розміщені у сусідніх міжвузлях, повинна бути більше за $1,8 \text{ \AA}$. Базуючись на тому, що легування є найефективнішим методом зміни вищевказаних параметрів кристалічної ґратки, відповідальних за кількість поглинутого водню, було визначено перший критерій вибору легувальних елементів для її збільшення, а саме, більший атомний радіус легувальних елементів, ніж у компонентів сплаву який він заміщує. Аналіз літературних даних щодо енергії формування дигідриду при взаємодії $3d$ або $4d$ елементів з воднем свідчить, що тільки у випадках, коли зміна вільної енергії має від'ємне значення, а отже, дана реакція є термодинамічно вигідною для системи, елемент утворює стійку хімічну сполуку з воднем. Виходячи з цього, було визначено другий критерій вибору легувального елемента: від'ємне значення зміни вільної енергії взаємодії з воднем з утворенням стійких хімічних сполук. Для перевірки закономірностей впливу легувального елемента на водневосорбційні властивості та покращення їх параметрів обрано ванадій, хром та гольмій, які задовольняють вказаним критеріям, та, в протилежність, залізо, яке не відповідає жодному.

За підсумками проведеного аналізу літературних даних визначено основні наукові та прикладні завдання дисертаційного дослідження.

В другому розділі викладено методичні аспекти виконання роботи. Зокрема, приведено характеристики вихідних матеріалів та методи отримання сплавів. Зразки однофазних сплавів на основі фази Лавеса та гетерофазних із структурою інтерметаліду та ОЦК- твердого розчину масою 30 г виготовляли методом литва в лабораторній електродуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом на водоохолоджуваному мідному поді. Зливки сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{0,96}V_{0,12}Cr_{0,11}$ вагою більше 200 г отримували методом індукційної плавки в тиглях з окису алюмінію в атмосфері аргону. Термічну обробку сплавів проводили у вакуумній печі та охолоджували разом з піччю.

Хімічний склад сплавів визначали методом рентгеноспектрального аналізу на обладнанні VRA-20. Температури фазових перетворень – початок і кінець плавлення, початок і кінець кристалізації, перетворення у твердому стані – визначали методом диференційного термічного аналізу з використанням приладу ВДТА-8МЗ. Мікроструктуру сплавів вивчали з використанням оптичної мікроскопії за допомогою мікроскопів Neophot 32 та Olympus IX70 при збільшеннях до 1000 . Методом скануючої електронної мікроскопії із локальним енергодисперсійним аналізом (EDAX) на приладах JEOL JSM-6490 та VEGA3 TESCAN досліджено мікроструктуру із визначенням хімічного складу окремих фаз та розподілу компонентів між ними.

Для визначення кристалічної структури вихідних сплавів, продуктів їх гідрування та параметрів кристалічних ґраток використовували рентгенівський фазовий аналіз, який проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з стандартним гоніометром ГУР-8 шляхом зняття як плоских моноклітичних, так і порошкових зразків.

Для вивчення процесів взаємодії досліджуваних сплавів із воднем у різних умовах (ізобарно-ізотермічних, ізотермічних, ізобарних і режимах одночасної зміни температури та тиску) було використано установку ІВГМ-2М, що дозволяє проводити дослідження при температурах від -160 до 750 °С і тисках водню від 0,01 до 10 МПа. Для запобігання забруднення при гідруванні сплавів домішками втілення, в усіх дослідженнях використовувався тільки водень, який пройшов термосорбційне очищення. Для того, щоб мінімізувати потрапляння газових домішок у продукт гідрування, гідрування проводили в лабіринтних тиглях.

Кількість поглинутого матеріалом водню розраховували по різниці тисків до і після нагрівання у замкнутому об'ємі, в якому проводились дослідження (об'ємний метод), а також контролювали по різниці маси зразка до та після насичення воднем (гравіметричний метод). Використання при дослідженнях термосорбційно - очищеного водню, а також лабіринтних тиглів призводить до мінімізації впливу окислення на зміну маси зразків. Тому результати, отримані за допомогою гравіметричного та об'ємного методу, добре корелюють між собою.

Процес виділення водню з продуктів гідрування досліджувався мас-спектрометричним методом при нагріванні або під час ізотермічних витримок у вакуумі. Мас-спектрометр дозволяє одночасно контролювати виділення 6 газів (обираючи їх за визначеними молярними масами), записуючи зміни їх відносної концентрації в камері нагрівання зразків від часу або температури.

Достовірність отриманих результатів забезпечена використанням комплексу сучасних методів експериментального дослідження з високою надійністю та роздільною здатністю.

Третій розділ присвячений дослідженню водневосорбційних властивостей однофазних сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса).

Метою цієї частини роботи було перевірити визначені з літературних даних критерії вибору легувального елемента для позитивного впливу на водневосорбційні властивості, а також пошук шляхів зниження собівартості отриманого гідриду.

За основу було взято сплав $Ti_{15,4}Zr_{30,2}Mn_{54,4}$ (склад сплаву приведено в ат.%) зі структурою фази Лавеса типу C14, що відповідає формульному складу $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$, оскільки, на відміну від аналогів, він здатен поглинати водень при кімнатній температурі та тиску 0,6 МПа в литому стані без застосування довготривалої активаційної термічної обробки у вакуумі. У вказаному сплаві було замінено марганець який не взаємодіє з воднем на 5 ат.% ванадію $((Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1})$ та ванадію і хрому $((Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{0,96}V_{0,12}Cr_{0,11})$. Межі легування були обрані, виходячи із літературних даних щодо позитивного впливу ванадію на водневу ємність як даних інтерметалідів, так і чистого титану. Крім того, сплав $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{0,96}V_{0,12}Cr_{0,11}$ було отримано з використанням різних вихідних матеріалів (титан йодидний та титанова губка) і різних методів (електродугова виплавка зливків масою 30 грамів та індукційна виплавка у відкритих тиглях з Al_2O_3 зливків масою 200 грамів).

При отриманні сплаву за допомогою індукційної плавки було розроблено наступний технологічний прийом, що забезпечує повний переплав компонентів з суттєво різними точками плавлення та досягнення однорідної заданої концентрації компонентів у зливку. На дно тигля було розміщено марганець, який, маючи

найнижчу температуру плавлення, розплавляючись першим створює рідку ванну для усіх інших компонентів шихти. Над марганцем в тиглі було розміщено хром, а над ним - ванадій, що має дещо вищу температуру плавлення, ніж хром. Таке розміщення компонентів сприяє досягненню однорідності зливка, унеможливаючи переміщення в верхні шари розплаву хрому, що має меншу щільність в твердому стані. Титан та цирконій як найбільш активні елементи розміщувались у верхньому шарі шихти у тиглі для мінімізації часу їх знаходження в рідкому стані, що зменшує тривалість їх контакту в рідкому стані з матеріалом тигля. Після розплавлення шихти та наступної витримки розплаву при короткотерміновому ВЧ-перемішуванні, забезпечило отримання гомогенної структури. Вміст алюмінію в сплаві, отриманому методом індукційної плавки, не перевищує 0,55 ат.%, що підтверджує відсутність суттєвої взаємодії між розплавом та матеріалом тигля.

За допомогою скануючої електронної мікроскопії встановлено, що мікроструктура сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ не залежить від використаних вихідних матеріалів та способу його отримання.

Методом рентгенівського фазового аналізу встановлено, що легування ванадієм вихідного сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ не призводить до змін у його фазовому складі, тоді як при легуванні хромом з'являється другий інтерметалід - фаза Лавеса типу C15. Це пов'язано з тим, що у бінарних системах цирконій-хром та титан-хром при кімнатній температурі існує фаза Лавеса типу C15.

Виходячи з отриманих даних рентгенівського фазового аналізу, було розраховано об'єм елементарної комірки фази Лавеса типу C14, а методом наближення жорстких сфер ($R_s(\text{C14})=0,074475a$ де a -параметр кристалічної ґратки) розраховано радіус тетраедричного міжвузля, де локалізуються атоми водню при розчиненні (рис. 1).



Рисунок 1 – Об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса типу C14 для сплавів: 1 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$; 2 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$; 3 - $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ 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. 1) 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. Це свідчить про те, що введення у сплав елементу з більшим атомним радіусом очікувано призводить до зростання об'єму елементарної комірки, така тенденція дозволяє спрогнозувати вплив певного легувального компонента на зміну загальної водневої ємності сплаву.

Для коректного порівняння водневосорбційних властивостей усіх досліджуваних сплавів, процес їх взаємодії з воднем проводили при однакових умовах (кімнатна температура та тиск водню 0,23-0,6 МПа) на монолітних зразках без застосування попередньої термічної обробки. В даних умовах активне поглинання водню сплавами при першому гідруванні розпочалось після інкубаційного періоду від 2 до 10 хвилин і тривало близько 10 хвилин, при цьому воднева ємність для сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ склала 2,00 мас. % ($\text{H}/\text{Me}=1,31$), а для $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ - 2,08 мас. % ($\text{H}/\text{Me}=1,36$). Подальша витримка при тих же параметрах гідрування впродовж 24 годин не веде до суттєвого збільшення водневої ємності.

Порівнюючи водневі ємності сплавів, легованих ванадієм і хромом, та сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ ($\text{H}/\text{Me}=1,18$), взятого за основу, було встановлено, що часткова заміна марганцю, який не взаємодіє з воднем, на ванадій та хром, які здатні утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, збільшує стабільну водневу ємність на 15%. Збільшення стабільної водневої ємності пояснюється зниженням вмісту марганцю в фазі Лавеса за рахунок його часткової заміни хромом та ванадієм (тобто, збільшенням частки гідридоутворюючих компонентів з 46,5 до 56 ат. %), збільшенням об'єму елементарної комірки, і, відповідно цьому, радіусу тетраедричного міжвузля.

При насиченні даних сплавів воднем відбувається повне руйнування монолітних зразків до стану порошку (рис. 2) через високу швидкість протікання процесу взаємодії, а також низьку температуру гідрування, а отже, недостатність часу для релаксації напружень.

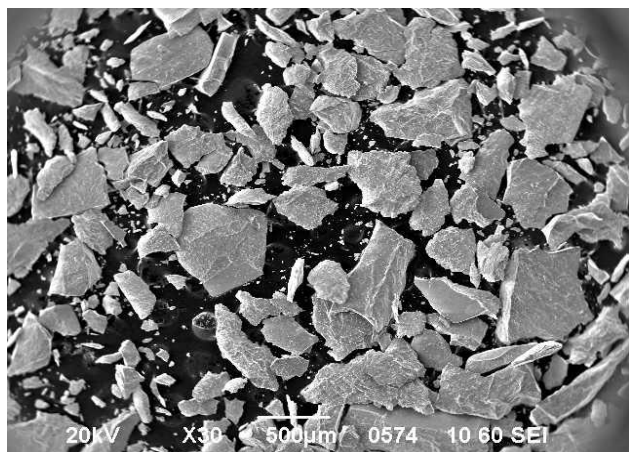


Рисунок 2 – Зовнішній вигляд порошкового продукту гідрування.

Методом рентгенівського фазового аналізу встановлено, що при насиченні сплавів воднем не відбувається змін у структурі металевої матриці фаз Лавеса, а лише відбувається ізотропне збільшення об'єму їх елементарних комірок на 20%. Із отриманих даних можна стверджувати, що при насиченні досліджуваних сплавів воднем декомпозиціювання фаз (утворення нових фаз) не відбувається.

З даних мас-спектрометричних досліджень встановлено (рис. 3), що часткова заміна марганцю на ванадій у сплаві $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ суттєво не вплинула на характер кривої виділення водню під час нагрівання, проте 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 $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ 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 сплавів $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ ця температура 300 та 260 °C, відповідно), а при 300 °C вдається виділити увесь водень. Як видно на

представлених кривих (рис. 3), 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 $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$, що пов'язано з присутністю 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 C15. Пояснити відмінності у процесі десорбції водню сплавами при легуванні хромом можна тим, що при переході від фази Лавеса типу C14 до C15 місця локалізації водню в кристалічній ґратці не змінюються (тетраедричні міжвузля), але при цьому міняється геометричний фактор (зміна типу кристалічної ґратки з ГЦУ на ГЦК), що зменшує кількість атомів металу на елементарну комірку (з 12 для ГЦУ до 6 для ГЦК ґратки), і радіус міжвузлів.

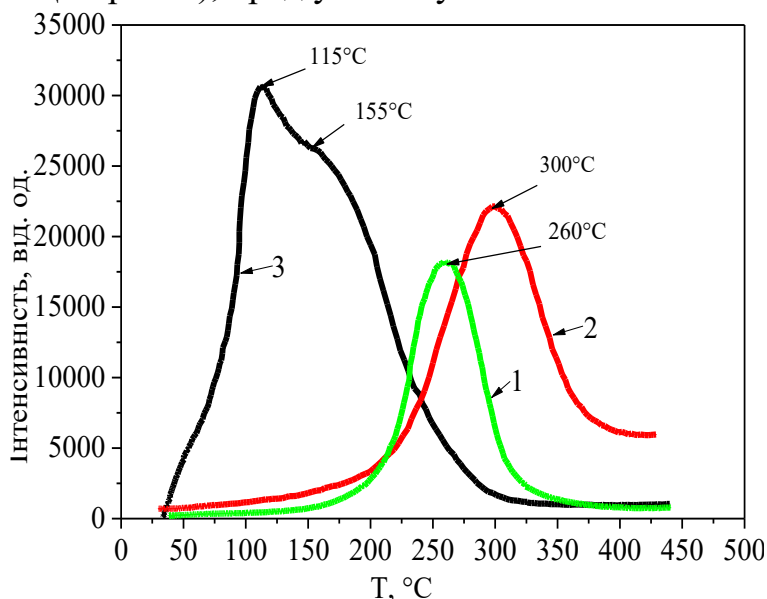


Рисунок 3 – Залежність інтенсивності виділення водню від температури для наводнених сплавів:

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

Мас-спектрометричні дослідження при нагріванні наводнених сплавів зафіксували, окрім виділення водню, також виділення водяної пари. Наявність водяної пари при температурах

максимальної інтенсивності виділення водню свідчить про відновлення атомарним воднем, що виділяється із сплавів, оксидних плівок, завжди присутніх 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 деградації водневосорбційних властивостей сплаву зі збільшенням кількості циклів сорбції-десорбції, тим самим, збільшуючи робочу кількість циклів без суттєвої втрати у водневій ємності, що важливо для матеріалів-накопичувачів водню.

Було показано, що перший цикл сорбції-десорбції водню активує матеріал, що забезпечує суттєве поліпшення його водневосорбційних характеристик, зокрема, другий цикл гідрування протікає при кімнатній температурі і абсолютному тиску водню 0,21 МПа, тобто майже втричі нижчому, ніж при першому циклі (0,6 МПа). Одночасно, інкубаційний період скорочується з кількох хвилин при першому гідруванні до кількох секунд при другому без втрати у водневій ємності.

Таке поліпшення водневосорбційних властивостей досліджуваних сплавів при другому циклі відбувається внаслідок переведення матеріалу в активований стан першим циклом сорбції-десорбції водню. Це пов'язано з руйнуванням монолітних зразків до стану порошку зі збільшенням питомої поверхні, а також очищенням раніше існуючих поверхонь матеріалу від наявних бар'єрних оксидних плівок, внаслідок їх взаємодії з атомарним воднем, що виділяється при першій десорбції.

Розрахунки собівартості 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, показали, що заміна титану йодидного на титанову губку марки ТГ-110 із більшим вмістом домішок забезпечує суттєве зниження собівартості, при цьому, що важливо, без втрати у характеристиках водневої ємності та кінетиці процесів сорбції-десорбції водню.

Проведені дослідження показали, що перехід від сплавів потрійної системи до п'ятикомпонентної дозволив збільшити загальну кількість поглинутого водню на 15% без втрати у кінетичних параметрах процесів сорбції-десорбції, але процес отримання п'ятикомпонентних сплавів ускладнюється. Збільшення кількості компонентів шихти, температура плавлення яких різняться, створює значні технологічні проблеми при отриманні однорідного за хімічним складом сплаву, а збереження неоднорідності може негативно впливати як на водневу ємність, так і кінетику процесів сорбції-десорбції водню. Саме тому, при подальшому пошуку шляхів підвищення водневої ємності було вирішено сконцентрувати зусилля на потрійній системі та застосувати інший фактор пливу, а саме, створення гетерофазних структур.

Четвертий розділ присвячений дослідженню водневосорбційних властивостей гетерофазних сплавів на основі інтерметаліду.

У даному розділі розглянуто новий клас перспективних матеріалів - сорбентів водню, структура яких поєднує дві фази з привабливими характеристиками: інтерметалід типу AB_2 (фаза Лавеса) або АВ, який здатний взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі з високою швидкістю та ОЦК-твердий розчин на основі титану, що характеризується високою водневою ємністю ($\text{H/Me} \sim 2$). Досліджено, як присутність певної кількості ОЦК-твердого розчину (об'ємна доля цієї фази не більше 35 %) впливає на загальну водневу ємність сплаву та кінетику процесів поглинання і виділення водню у порівнянні з однофазними сплавами на основі інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса). Крім того, на прикладі досліджуваних гетерофазних сплавів, перевірено визначені критерії відносно вибору легувального елемента для позитивного впливу на кількість поглинутого водню.

Для дослідження було обрано два гетерофазних склади $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ та $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$ (рис. 4), що відрізнялися об'ємною долею фази Лавеса типу С14 та ОЦК-твердого розчину. Вміст марганцю обирався таким чином, щоб гарантувати об'ємну частку ОЦК-твердого розчину не більше 35 %.

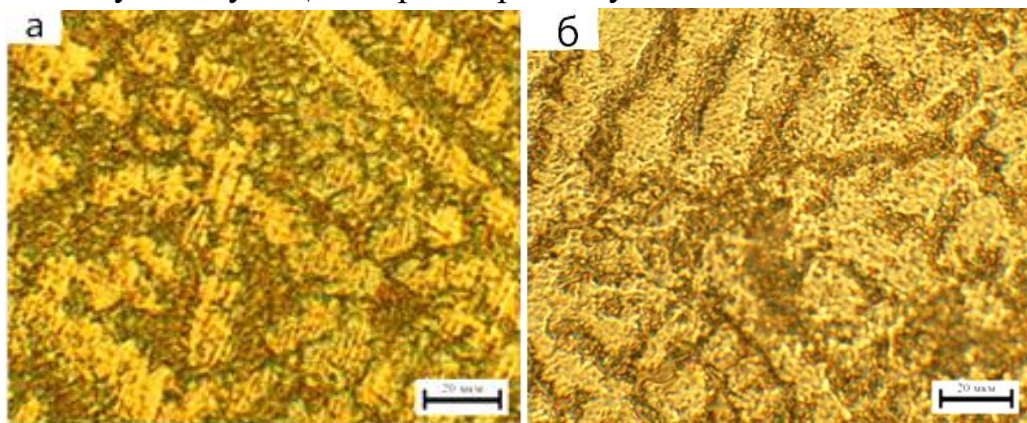


Рисунок 4 –
Мікроструктура
литих сплавів:
а - $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$;
б - $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$.

Використовуючи програму ImageJ (поширюється без ліцензійних обмежень як суспільне надбання) було визначено, що у сплаві $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ кількість фази

Лавеса складає 65,9 %, а у $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$ - 73,8 %, а ОЦК-твердого розчину - 34,1 % та 26,2 %, відповідно. Порівняльне дослідження двох сплавів з різними об'ємними частками співіснуючих фаз, що відрізняються умовами гідрування та водневою ємністю, дало можливість встановити вплив ОЦК-твердого розчину на основні характеристики.

Базуючись на даних рентгенівського фазового аналізу, для сплавів $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ та $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$, було розраховано об'єм елементарної комірки фази Лавеса та радіус тетраедричного міжвузля (рис. 5). Порівнюючи об'єм елементарної комірки та радіус міжвузля даних сплавів з відповідними параметрами сплаву $\text{Ti}_{15,4}\text{Zr}_{30,2}\text{Mn}_{54,4}$ (який взято за основу для досліджень в розділі 3) встановлено, що зниження кількості марганцю у сплаві від 54,4 до 33,7 ат.%, і, відповідно, у фазі Лавеса, призводить до збільшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса на 5 – 6 %, при цьому радіус тетраедричного міжвузля збільшується на 2 %, такі зміни позитивно вплинули на водневу ємність даної фази (згідно з результатами, описаними в розділі 3) та сплаву в цілому.

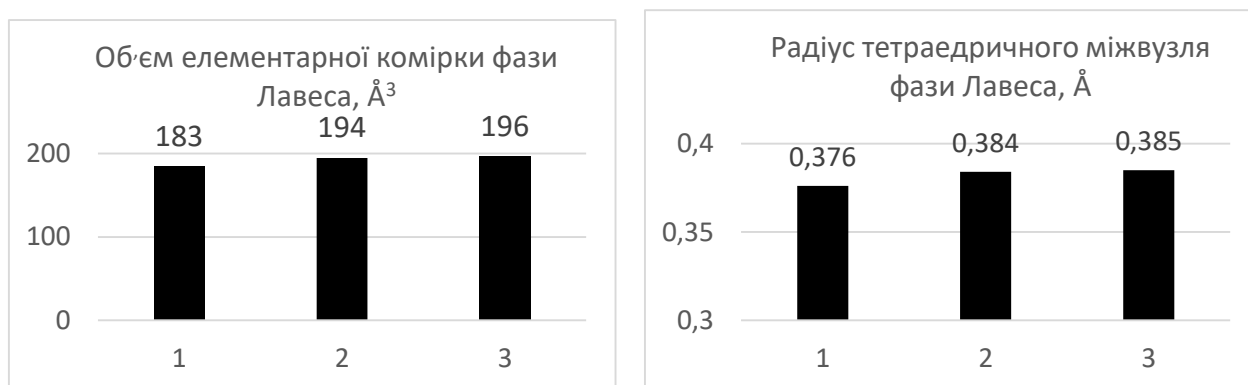


Рисунок 5 – Об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса для сплавів: 1 - $\text{Ti}_{15,4}\text{Zr}_{30,2}\text{Mn}_{54,4}$; 2 - $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$; 3 - $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$.

Для коректного порівняння водневосорбційних властивостей гетерофазних сплавів із властивостями однофазних на основі фаз Лавеса (описаних в розділі 3), процес їх взаємодії з воднем досліджували в тих же умовах (кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа), використовуючи монолітні зразки у литому стані. Встановлено, що процес активного поглинання водню гетерофазними сплавами при першому гідруванні починається після інкубаційного періоду, який складає від 2 до 15 хвилин. За перші 7 хвилин після початку активного поглинання концентрація водню в сплавах $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ і $\text{Ti}_{16,3}\text{Zr}_{36,4}\text{Mn}_{47,3}$ досягає $\text{H/Me}=1,32$ та $\text{H/Me}=1,25$, відповідно. Витримка при тих же параметрах гідрування впродовж 15 хвилин призвела до незначного збільшення концентрації поглинутого водню до $\text{H/Me}=1,35$ та $\text{H/Me}=1,26$, відповідно, що вище, ніж для однофазного сплаву $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ ($\text{H/Me}=1,18$). Отже, присутність у сплаві на основі фази Лавеса до 35% ОЦК-твердого розчину не погіршує кінетику поглинання під час першого циклу сорбції водню (залишаються незмінними температура, тиск гідрування та інкубаційний період), проте дозволяє отримати значно вищу кількість поглинутого водню.

Такий результат обумовлений зниженням кількості марганцю у гетерофазних сплавах із збільшенням загальної кількості гідридоутворюючих компонентів від 45,6 ат.% до 66,3 ат.%, а також збільшенням об'єму елементарної комірки фази Лавеса на 5-6% і наявністю у фазовому складі гетерофазних сплавів ОЦК-твердого розчину з високою водневою ємністю $H/Me \sim 2$.

Відповідно до даних рентгенівського фазового аналізу, при вказаних умовах гідрування (кімнатна температура та тиск водню 0,6 МПа) за короткий час отримано гідрид не тільки на основі фази Лавеса, а і на основі ОЦК-твердого розчину. Фазовий склад продуктів гідрування свідчить про те, що в гетерофазних сплавах ОЦК-твердий розчин має швидку 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, при індивідуальному гідруванні титану або ОЦК-твердих розчинів на його основі для формування δ -гідриду процес взаємодії з воднем вимагає значно вищих температур 400-600 °С та декількох годин.

При насиченні воднем гетерофазних сплавів, як і раніше досліджених однофазних (розділ 3), незалежно від співвідношення об'ємної долі співіснуючих фаз, відбувається повне руйнування монолітного зразка до стану порошку (рис. 2), через високу швидкість протікання процесу взаємодії та низьку температуру гідрування.

При проведенні другого циклу сорбції – десорбції поглинання водню обома сплавами $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$ та $Ti_{16,3}Zr_{36,4}Mn_{47,3}$, незалежно від співвідношення об'ємних часток співіснуючих фаз, суттєво активується, починаючись з перших секунд контакту зразка з воденьмістким середовищем, і йде з високою швидкістю при кімнатній температурі та абсолютному тиску 0,21 МПа. Таке поліпшення водневосорбційних властивостей (зниження тиску водню та скорочення інкубаційного періоду) пояснюється тими ж причинами, що і для однофазних сплавів: диспергуванням монолітного матеріалу до стану порошку та водневим очищенням поверхні утворених порошинок в першому циклі сорбції-десорбції.

Для перевірки, як визначені критерії відносно вибору легувального елементу можуть бути застосовані до гетерофазних сплавів Ti-Zr-Mn, було обрано два склади, в яких марганець частково замінено на ванадій ($Ti_{19,8}Zr_{34,8}Mn_{43,3}V_{2,1}$ та $Ti_{32,1}Zr_{18,9}Mn_{42,0}V_{7,0}$), при цьому якісних змін у фазовому складі не відбулося.

З даних рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що для сплаву $Ti_{32,1}Zr_{18,9}Mn_{42,0}V_{7,0}$ об'єм елементарної комірки становить $194,5 \text{ \AA}^3$, а радіус тетраедричного міжвузля $0,384 \text{ \AA}$, тоді як для сплаву $Ti_{19,8}Zr_{34,8}Mn_{43,3}V_{2,1}$ - $196,5 \text{ \AA}^3$ та $0,385 \text{ \AA}$, відповідно. Отже, легування гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn ванадієм, який має більший атомний радіус у порівнянні з марганцем, збільшує об'єм елементарної комірки фази Лавеса у порівнянні зі сплавами $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$ (196 \AA^3) і $Ti_{16,3}Zr_{36,4}Mn_{47,3}$ (194 \AA^3). Методом EDAX та скануючої електронної мікроскопії було визначено, що ванадій розподіляється між обома структурними складовими сплаву, з дещо більшим вмістом у фазі Лавеса (табл. 1).

Порівнюючи об'єм елементарної комірки та радіус тетраедричного міжвузля для сплавів системи Ti-Zr-Mn-V, відмічаємо, що для сплаву $Ti_{19,8}Zr_{34,8}Mn_{43,3}V_{2,1}$ зазначені параметри вище, що пояснюється більшим атомним радіусом цирконію

(0,160 нм), ніж титану (0,147 нм), а це є позитивним фактором для підвищення в цілому водневої ємності сплаву з більшим вмістом цирконію.

Таблиця 1 – Хімічний склад фаз сплавів у литому стані

Сплав	Склад фаз, $\pm 0,03$ ат. %							
	ОЦК-твердий розчин				Інтерметалід			
	Ti	Zr	Mn	V	Ti	Zr	Mn	V
$\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$	24,84	66,07	3,07	1,41	18,12	24,37	56,72	2,33
$\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$	46,79	35,243	4,06	6,01	11,18	31,31	51,55	7,25

Для даних сплавів була застосована термічна обробка при температурі 900 °С впродовж 10-70 годин як ефективний спосіб впливу на їх структуру та активацію взаємодії з воднем. Такий режим відпалу не змінює типу співіснуючих фаз, проте змінює співвідношення між їх об'ємним вмістом і розміри їх зерен, які суттєво зростають внаслідок коагуляції.

Для обох сплавів у вихідному (литому) стані площа поверхні індивідуальних кристалітів фази Лавеса становить в межах 450...1500 мкм², а ОЦК-твердого розчину - 70...150 мкм². Після відпалу в обох сплавах площа структурної складової фази Лавеса зростає до 1000...3000 мкм², а ОЦК-твердого розчину - до 400...1000 мкм². Об'ємна частка фази Лавеса до ОЦК фази для сплавів в литому стані становить 75%:25% для $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та 80%:20% у сплаві $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$, відповідно. Після відпалу об'ємна доля ОЦК-твердого розчину зростає на 3-3,5 % за рахунок зниження доли фази Лавеса.

Так як часткова заміна марганцю на ванадій в дослідженій кількості якісно не змінила фазовий склад сплавів, це дає можливість коректного порівняння їх водневосорбційних властивостей з властивостями вищерозглянутими сплавами системи Ti-Zr-Mn того ж фазового складу. Насичення воднем проводили 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. Незважаючи на зниження тиску водню, інкубаційний період при першому гідруванні монолітних сплавів у литому стані склав лише 5-10 хвилин, а після активації матеріалу відпалом – зменшився в двічі до 3-5 хвилин, що свідчить про ефективність термічної обробки. Процес сорбції водню займав близько 10 хвилин, при цьому воднева ємність незалежно від стану (литий або відпалений), для сплаву $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ становить $H/Me=1,45$, а для $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ - $H/Me=1,32$ при цьому гідриди утворилися тільки на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину. При насиченні даних сплавів воднем, як і для усіх попередніх матеріалів, відбулося руйнування монолітних зразків до стану порошку.

Оскільки процес гідрування для всіх розглянутих вище груп сплавів (однофазних і гетерофазних) проводився при кімнатній температурі та тиску водню в межах 0,23-0,6 МПа, відкритим лишалося питання, чи є кількість водню, поглинутого при даних термобаричних умовах, максимально можливою. Для відповіді на це питання було змінено схему гідрування, підвищуючи тиск водню та

температуру. На першій стадії процес насичення сплавів $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ проводили при кімнатній температурі при тиску водню 0,23 МПа, на другій було збільшено тиск до 2 МПа. Проте, вказане підвищення тиску до поновлення активного процесу поглинання водню не призвело. Наступним етапом стало нагрівання отриманих гідридів в атмосфері водню до температури 400 °С, з подальшою витримкою при вказаній температурі впродовж однієї години, при цьому тиск водню в камері збільшився від 2 МПа до 3 МПа в процесі нагрівання. У даних умовах 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 $\text{H/Me}=1,54$ та $\text{H/Me}=1,40$, відповідно. Порівнюючи водневу ємність для вказаних сплавів, отриману при м'яких умовах гідрування (кімнатна температура та тиск 0,23 МПа), та після зміни термобаричних параметрів, видно, що зростання кількості поглинутого водню становить на рівні 6 - 7 %. Із отриманих даних можна констатувати, що досить м'які умови гідрування (кімнатна температура, тиск водню 0,23 МПа) мають певну перевагу з точки зору практичного використання, оскільки лише за двадцять хвилин забезпечують досягнення концентрації водню в матеріалі, близької до максимальної.

Десорбція водню у вакуумі (початковий тиск $4 \cdot 10^{-3}$ Па) з насичених воднем сплавів $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ розпочинається вже при кімнатній температурі, але при таких параметрах процесу десорбції вдається виділити не більше 2 % від поглинутої кількості газу. Поновити процес виділення водню вдається лише при нагріванні у вакуумі (рис. 6), максимальна інтенсивність десорбції досягається при температурі 280 °С для сплаву $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ та 300 °С для $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$, а при температурі 400 °С та 450 °С процес завершується.

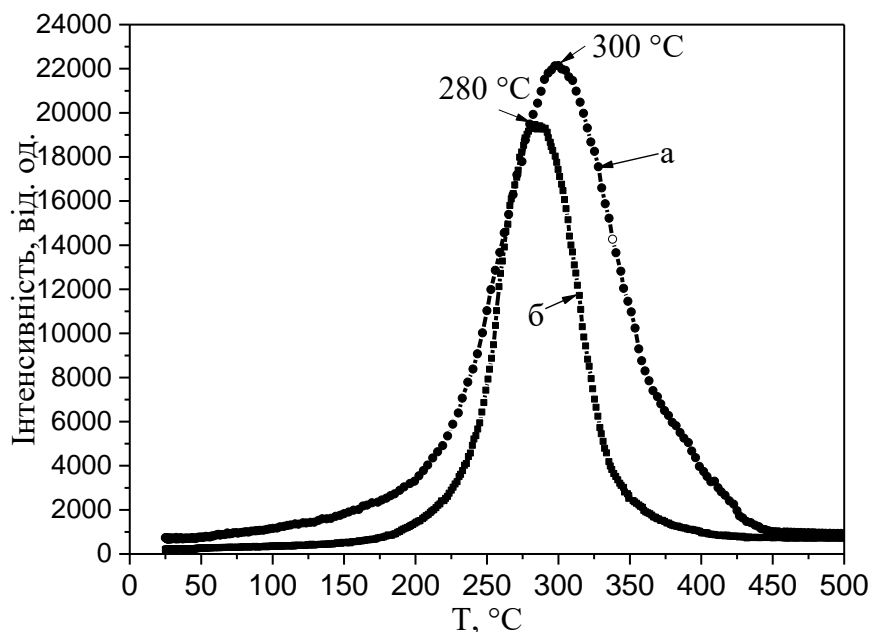


Рисунок 6 – Температурна залежність інтенсивності виділення водню з наводнених сплавів при їх нагріванні у вакуумі:
а – $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$;
б – $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$.

Пояснити різницю в температурах максимальної інтенсивності десорбції та завершення цього процесу для досліджуваних сплавів можна різною кількістю в них досить стійкого δ -гідриду з високою температурою десорбції (близько 350 °С), отриманого насиченням ОЦК-твердого розчину воднем.

Для сплавів $\text{Ti}_{19,8}\text{Zr}_{34,8}\text{Mn}_{43,3}\text{V}_{2,1}$ та $\text{Ti}_{32,1}\text{Zr}_{18,9}\text{Mn}_{42,0}\text{V}_{7,0}$ зберігається визначена закономірність, що другий цикл сорбції відбувається при кімнатній температурі і абсолютному тиску водню 0,21 МПа без помітного інкубаційного періоду.

Результати досліджень сплавів систем Ti-Zr-Mn та Ti-Zr-Mn-V довели перспективність напрямку створення матеріалів - сорбентів водню на основі

гетерофазних сплавів зі структурою інтерметаліду та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину. Крім того, для гетерофазних сплавів повністю підтверджено справедливість концепції вибору легувального елементу, запропоновану для однофазних сплавів на основі фази Лавеса, щодо корисного впливу на підвищення водневої ємності елементів, які активно взаємодіють з воднем, та часткової заміни ними марганцю, який з воднем не взаємодіє.

У всіх вищеописаних дослідженнях обрані для заміщення елементи (V, Cr) мали більший атомний радіус та здатні утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, ніж елемент який вони заміщували. З метою доведення, що саме збільшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса призводить до пом'якшення умов гідрування без суттєвого погіршення кінетики виділення водню, в сплавах системи Ti-Zr-Mn проведено повну заміну цирконію на залізо.

Особливістю системи Ti-Fe-Mn є те, що для акумулювання водню в ній можуть використовуватися два інтерметаліди, типу AB та типу AB₂ (фаза Лавеса). Тому для дослідження обрано три склади сплавів (Ti_{57,2}Fe_{21,2}Mn_{21,6}, Ti₅₄Fe₂₀Mn₂₆ та Ti₅₁Fe₁₃Mn₃₆), структура яких складалася з різних інтерметалідів та співіснуючого ОЦК-твердого розчину, що дозволило встановити вплив зміни типу інтерметаліду на водневосорбційні властивості.

Фазовий склад сплаву Ti_{57,2}Fe_{21,2}Mn_{21,6} незалежно від стану (литий або відпалений при температурі 1000 °C) містив інтерметалід типу AB 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 з параметрами елементарної комірки $a=0,3146\pm0,0009$ (нм). Параметри кристалічних ґраток фаз в межах похибки вимірювання для литого та відпаленого стану співпадали. В литому стані кількість інтерметаліду Ti(Fe,Mn) складала 76,03 %, а ОЦК-твердого розчину 23,97 %. Відпал змінює співвідношення кількості фаз, вміст інтерметаліду Ti(Fe,Mn) зростає до 78,10 %, а ОЦК-твердого розчину зменшується до 21,90 %.

Порівняння параметрів кристалічних ґраток ОЦК-твердого розчину для сплаву Ti₄₂Zr_{24,3}Mn_{33,7} ($a=0,3344\pm0,0009$ нм) та для сплаву Ti_{57,2}Fe_{21,2}Mn_{21,6} ($a=0,3146\pm0,0009$ нм) довело, що повна заміна цирконію (атомний радіус 0,160 нм) на залізо (атомний радіус 0,126 нм) веде до зменшення параметрів ґратки.

На відміну від раніше досліджених груп сплавів систем Ti-Zr-Mn та Ti-Zr-Mn-V), сплав Ti_{57,2}Fe_{21,2}Mn_{21,6}, який замість інтерметаліду типу AB₂ (фаза Лавеса) містить інтерметалід типу AB, не демонструє поглинання водню при тих же термобаричних умовах (кімнатна температура, тиск водню 0,6 МПа). Поглинання водню, незалежно від вихідного стану, було зафіксовано лише в процесі нагрівання при $\sim 500\pm10$ °C (рис. 7) і впродовж ізобарно-ізотермічної витримки при температурах 510-540 °C при зазначеному тиску.

При досягненні сплавом концентрації водню $\sim H/Me=0,24$ у литому стані та $\sim H/Me=0,1$ у відпаленому, процес поглинання зупиняється, однак поглинання водню відновлюється при охолодженні нижче 200 °C. При кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа воднева ємність для сплаву становить $H/Me=1,24$ у литому стані та $H/Me=1,07$ у відпаленому. Зниження загальної кількості поглинутого водню сплавом у відпаленому стані пов'язане зі зменшенням кількості ОЦК-твердого

розчину. Для даного сплаву у литому та відпаленому станах зберігається встановлена закономірність, що насичення воднем призводить до руйнування монолітного зразка до стану порошку, при цьому утворюються тільки гідриди на основі вихідних фаз.

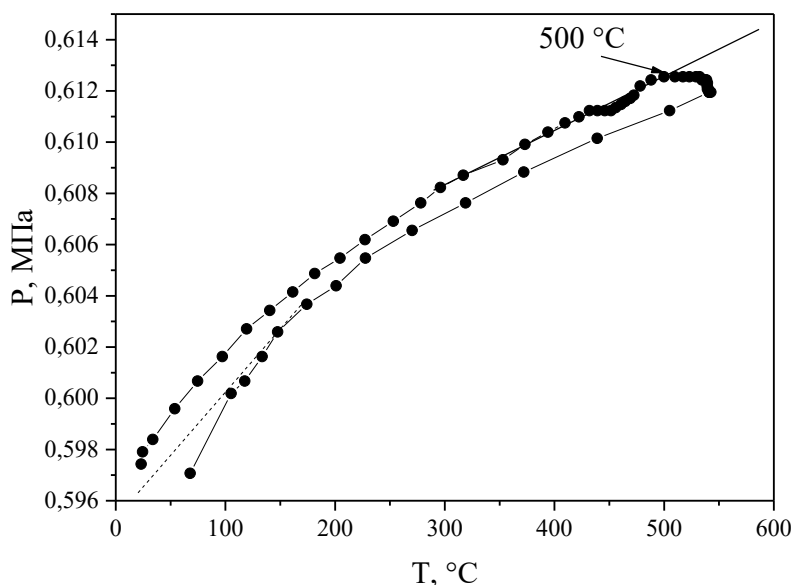


Рисунок 7 – Зміна тиску водню в реакторі в залежності від температури при першому гідруванні сплаву $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$.

З огляду на температуру початку активного поглинання водню сплавом $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$ (незалежно від вихідного стану) можна стверджувати, що процес гідрування розпочинається на кристалах ОЦК-твердого розчину, оскільки ОЦК-тверді розчини на основі титану активно

взаємодіють з воднем саме в інтервалі температур 400-600 °C.

Для сплаву $\text{Ti}_{57,2}\text{Fe}_{21,2}\text{Mn}_{21,6}$ (незалежно від вихідного стану), на відміну від гетерофазних сплавів Ti-Zr-Mn та Ti-Zr-Mn-V, вдається виділити до 60 % від загальної кількості поглинутого водню без застосування нагріву за рахунок вакуумування реактора. Для даного сплаву також справедлива закономірність прискореного насичення воднем в другому циклі сорбції, який відбувається при кімнатній температурі та абсолютному тиску водню 0,21 МПа без помітного інкубаційного періоду.

Таким чином, повна заміна цирконію на залізо, яка веде до заміни інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса) на тип АВ, призвела до погіршення водневосорбційних властивостей, що проявляється в неможливості проведення першого гідрування при м'яких термобаричних умовах. Крім того, легування залізом призводить до зменшення параметру кристалічної ґратки ОЦК-твердого розчину, і, відповідно, до зменшення радіусу міжвузлів. Це підтверджує запропоновану в розділі 3 ідею, що при виборі елементу для легування, потрібно керуватися його атомним радіусом та здатністю утворювати з воднем стійку хімічну сполуку.

Для доведення, що саме збільшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса призводить до пом'якшення умов гідрування без суттєвого погіршення кінетики виділення водню, використано сплави $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ та $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$, у фазовому складі яких присутні інтерметаліди типу AB_2 (фаза Лавеса типу C14) та типу АВ, а також ОЦК-твердий розчин.

Порівняння об'ємів елементарної комірки та радіусів тетраедричних міжвузлів (рис. 8) фази Лавеса для сплаву $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$ та сплавів $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ і $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$, а також бінарної сполуки TiMn_2 (відповідні дані взяті з літератури), підтвердило зроблений раніше висновок, що повна заміна елементу з більшим атомним радіусом на елемент з меншим радіусом (тобто, цирконію (0,160 нм) на залізо (0,126 нм))

очікувано призводить до зменшення відповідних параметрів кристалічної ґратки, що негативно вплине на водневу ємність даної фази та сплаву в цілому.

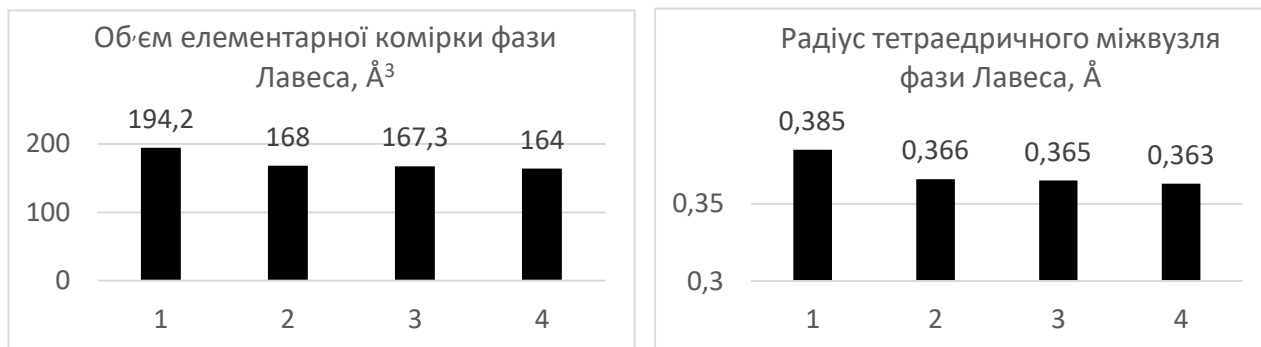


Рисунок 8 – Об'єми елементарної комірки та радіуси тетраедричного міжвузля фази Лавеса для сплавів: 1 - $\text{Ti}_{42}\text{Zr}_{24,3}\text{Mn}_{33,7}$; 2 - $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$; 3 - $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$; 4 - TiMn_2 .

Оскільки фази, співіснуючі в сплавах, відрізняються за водневою ємністю та кінетикою процесів сорбції-десорбції, їх взаємна кількість суттєво впливає на відповідні характеристики кожного сплаву в цілому. Сплав $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ складався з 70,7 % (за об'ємом) інтерметаліду $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})$, який був основною фазою, 9,2% інтерметаліду $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_2$ (фаза Лавеса) та 20,1% ОЦК-твердого розчину. Для сплаву $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ навпаки, об'ємна доля інтерметаліду $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})$ складала лише 6,1 %, основною фазою була фаза Лавеса (68,8 %) при 25,1 % ОЦК-фази. Площа окремих структурних складових інтерметаліду становить 450...1200 мкм².

Обидва сплави не поглинають водень при кімнатній температурі та тиску 0,6 МПа навіть при тривалих витримках до 48 годин. Можна припустити, що відсутність поглинання водню при кімнатній температурі для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$, при першому гідруванні пов'язана з малою кількістю фази Лавеса (до 10 %) у складі сплаву. Проте, у сплаві $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$, де фаза Лавеса є основою, і площа поверхні кристалітів корелює з відповідними даними для гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V (450...1500 мкм²), активація поверхні зразка при м'яких умовах також не відбулась, і поглинання водню було зафіксовано лише при нагріванні. 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 , пояснюється, по-перше, зменшенням об'єму її елементарної комірки на 15%, і відповідно, радіусу тетраедричного міжвузля на 5% (рис. 8), а по-друге, бар'єрним впливом поверхневих оксидних плівок TiO_2 та Fe_2O_3 (згідно з літературними даними).

Процес поглинання водню даними сплавами активується лише при нагріванні (температура початку інтенсивного поглинання водню при першому гідруванні для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ становить $\sim 450^\circ\text{C}$, а для сплаву $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$ $\sim 340^\circ\text{C}$). Такі температурні умови свідчать про ключову роль кристалів ОЦК-твердого розчину в процесі сорбції. Концентрація поглинутого водню досягає $\sim \text{H/Me}=0,18$ для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$ і $\sim \text{H/Me}=0,36$ для $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{13}\text{Mn}_{36}$. Відновлення процесу поглинання водню сплавами спостерігається при наступному охолодженні нижче 150°C , що пов'язано з включенням інтерметалідів в цей процес. При кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа воднева ємність становить $\text{H/Me}=1,07$ для сплаву $\text{Ti}_{54}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{26}$

та $H/Me=1,0$ для $Ti_{51}Fe_{13}Mn_{36}$. Така кількість поглинутого водню для досліджуваних сплавів є суттєво нижчою, ніж для сплаву $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$ ($H/Me=1,36$). Це пов'язано зі зниженням при легуванні залізом загальної кількості компонентів, здатних взаємодіяти з воднем, від 66,3 ат.% до 51 ат.%, а також зі зменшенням об'єму елементарної комірки фази Лавеса на 15%.

Визначені закономірності для всіх розглянутих вище груп сплавів стосовно того, що гідрування призводить до руйнування монолітного зразка, а також, що при взаємодії утворюються гідриди тільки на основі вихідних фаз, зберігаються і для даних сплавів.

Процес десорбції водню для сплавів $Ti_{54}Fe_{20}Mn_{26}$ та $Ti_{51}Fe_{13}Mn_{36}$, має схожий характер із відповідним процесом для сплаву $Ti_{57,2}Fe_{21,2}Mn_{21,6}$, незважаючи на різницю у структурі та фазовому складі. Крім того, другий цикл сорбції водню, як і для всіх раніше розглянутих груп сплавів, відбувається при кімнатній температурі та абсолютному тиску водню 0,21 МПа без помітного інкубаційного періоду.

В даному розділі на прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V було підтверджено ідею, запропоновану для однофазних сплавів на основі фази Лавеса (розділ 3), 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) є корисним для збільшення загальної водневої ємності. На прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Fe-Mn було доведено зворотну тенденцію, із заміною гідридоутворюючого компонента (цирконію) на елемент, що не взаємодіє з воднем та має менший атомний радіус (залізо). Зменшення об'єму елементарної комірки і, відповідно радіусу тетраедричного міжвузля, а також співвідношення між гідридоутворюючим та неутворюючим компонентом, знижує загальну водневу ємність та погіршує водневосорбційні властивості сплавів, роблячи неможливим їх насичення воднем при кімнатній температурі та тиску 0,6 МПа.

У п'ятому 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.

На прикладі досліджуваних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину для узагальнення запропонованих критеріїв вибору легувальних елементів розглянуто різні варіанти легування. Показано, що в окремих випадках введення у сплав елементу, здатного взаємодіяти з воднем, та з атомним радіусом, значно більшим за відповідний параметр основних компонентів 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.

За основу було взято сплав $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$, структура якого складається з ОЦК-твердого розчину, інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса), та невеликої кількості ω - фази, в який було введено ванадій у різних кількостях, із заміщенням ванадієм різних компонентів сплаву. По-перше, з метою перевірки запропонованих критеріїв вибору легувальних елементів, було замінено окремо марганець на

ванадій, що має більший атомний радіус і активно взаємодіє з воднем, а також, окремо –титан або цирконій (що мають більший атомний радіус) на ванадій. При цьому ванадій вводили у кількості 2 та 5 ат.%(табл. 2 сплави 1-6). По-друге, при введенні 7 та 10 ат.%. ванадію він заміщував одразу усі компоненти сплаву (табл. 2 сплави 7-8). Вибір концентрації ванадію 7 та 10 ат.% мотивований його розподілом між співіснуючими фазовими складовими, оскільки важливо отримати в ОЦК-твердому розчині концентрацію ванадію на рівні від 2 до 5 ат.%. Введення більшої кількості ванадію у сплави 7 та 8 було зроблено, щоб компенсувати протилежні тенденції до зменшення радіусу тетраедричних міжвузлів (при заміні титану та цирконію ванадієм), та його збільшення (при заміні марганцю ванадієм).

Таблиця 2 – 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

Методом рентгенівського фазового аналізу встановлено, що сплави в яких було проведено часткову заміну цирконію або титану на ванадій, як і вихідний сплав $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ у литому стані, є трифазними, всі інші сплави є двофазними.

Базуючись на даних рентгенівського фазового аналізу для даних сплавів було розраховано об'єм елементарної комірки фази Лавеса (що складає $197 - 200 \text{ \AA}^3$) та радіус тетраедричного міжвузля ($0,385-0,387 \text{ \AA}$). Порівнюючи отримані дані з відповідними для вихідного сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ (об'єм елементарної комірки 202 \AA^3 , а радіус міжвузля $0,388 \text{ \AA}$) встановлено, що легування ванадієм, незалежно від того, в якій кількості він вводився та які елементи заміщував, призвело до зменшення відповідних параметрів. Для сплавів, в яких ванадій замінював більші за розмірами атоми титану або цирконію, зниження зазначених параметрів відбулось очікувано. У сплавах, в яких ванадій заміщав одразу всі компоненти, не вдалося компенсувати відповідне зменшення параметрів при заміні титану та цирконію протилежним ефектом при заміні марганцю ванадієм.

Площа індивідуальних зерен співіснуючих фаз в сплавах, легуваних ванадієм, складає $2\div 8 \text{ мкм}^2$, що близько до показника вихідного сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$, але легування ванадієм змінює співвідношення об'ємної долі фаз, яке для вихідного сплаву складає V_α/V_β $0,487/0,513$. Для сплавів, в яких ванадій замінював титан та цирконій, співвідношення об'ємної долі фаз не змінилось, при заміні марганцю

зросла об'ємна доля ОЦК-твердого розчину на 3-4%, тоді як в інших сплавах, навпаки, зменшилась.

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 інтерметаліду (розділ 4), були відпалені. Встановлено, що площа зерен співіснуючих фаз після 30 годин відпалу при температурі 900 °С зросла з $2 \div 8 \text{ мкм}^2$ для сплавів в литому стані (рис. 9 а) до $80 \div 320 \text{ мкм}^2$ після термічної обробки (рис. 9 б) (представлена мікроструктура є типовою для даної групи сплавів). Також для всіх сплавів в процесі відпалу відбувся перерозподіл компонентів, в результаті чого об'ємна доля фази Лавеса зростає на 3÷4 %, а ОЦК-твердого розчину знижується на відповідну величину.

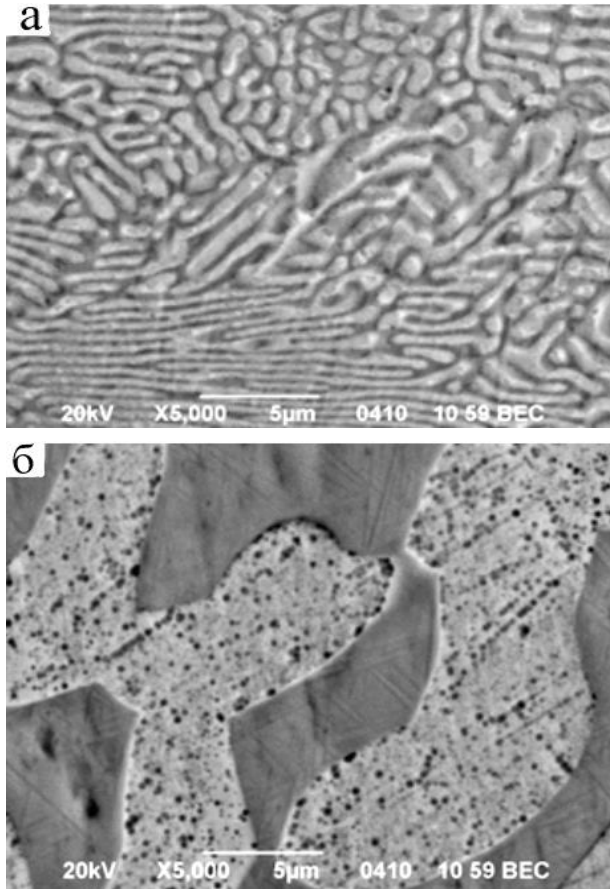


Рисунок 9 – Мікроструктура сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{28}\text{Mn}_{22,5}\text{V}_2$ у литому (а) та відпаленому (б) станах.

Окрім зміни фазового складу сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ та співвідношення об'ємних часток фаз при легуванні ванадієм, також було визначено важливі для практичного використання температури фазових переходів. Встановлено, що незалежно від кількості ванадію в межах від 2 до 10 ат.%, для всіх досліджених сплавів легування призводить до підвищення температури плавлення на 10-55 °С у порівнянні з вихідним сплавом $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ (1050 °С). Це пояснюється зменшенням в складі сплавів вмісту відносно легкоплавкого (1246 °С) марганцю. Враховуючи високу здатність марганцю до випаровування при переплаві, часткова заміна марганцю на елемент із

вищою температурою плавлення (близьку до температури плавлення інших компонентів) сприяє спрощенню технологічних умов отримання сплаву, покращенню однорідності структури та полегшеному досягненню заданого хімічного складу зливку.

На досліджуваних сплавах (табл. 2) показано, що легування ванадієм призвело до зменшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса, і, як наслідок, радіусу тетраедричних міжвузлів, оскільки майже у всіх сплавах він заміняв компонент більшого розміру (титан, цирконій). Виходячи з цього, можна констатувати, що запропоновані у розділі 3 критерії стосовно того, що при виборі легувального елемента 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.

Для коректного порівняння водневосорбційних властивостей досліджуваних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину з розглянутими вище однофазними на основі фази Лавеса та гетерофазними сплавами систем Ti-Zr-Mn та Ti-Zr-Mn-V, процес гідрування проводився при кімнатній температурі та тиску 0,6 МПа. Витримка при вказаних параметрах впродовж 24 годин не призвела до активного поглинання водню, даний процес починався лише при підвищенні температури.

Встановлено, що легування ванадієм для усіх сплавів сприяє зниженню температури початку інтенсивного поглинання до 335-490 °С, в той час, як для вихідного сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ вона становить 540 °С. Воднева ємність сплавів становить на рівні $H/Me=1,67-1,81$. Отримана вказана температура початку активного гідрування свідчить, що процес розпочинається на кристалах ОЦК-твердого розчину.

Порівнюючи кількість поглинутого водню для сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$, взятого за основу ($H/Me \sim 1,64$), та модифікованих ванадієм композицій, можна стверджувати, що незважаючи на зниження об'єму елементарної комірки, і відповідно цьому, радіусу тетраедричного міжвузля, будь-яке легування ванадієм призводить до підвищення загальної водневої ємності. Це можна пояснити тим, що відбуваються зміни у хімічному складі співіснуючих фаз (табл. 3) (зниження кількості марганцю, який не взаємодіє з воднем), а також змінюється і співвідношення між співіснуючими фазами. Причому, важливим є те, що суттєве збільшення кількості поглинутого водню (5-10 %) відбувається у тих випадках, коли гідридоутворюючий ванадій замінює марганець в обох фазах. 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 3 – Хімічний склад співіснуючих фаз

Сплав	склад фаз, $\pm 0,03$ ат. %							
	ОЦК-твердий розчин				Інтерметалід			
	Ti	Zr	Mn	V	Ti	Zr	Mn	V
$Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$	64,2	29,2	6,6	-	32,0	18,0	50,0	-
$Ti_{47,5}Zr_{28}Mn_{22,5}V_2$	70,8	22,3	5,0	1,9	19,8	34,8	43,3	2,1
$Ti_{42,5}Zr_{30}Mn_{22,5}V_5$	65,1	26,9	5,1	2,9	28,3	23,7	42,9	5,1
$Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$	56,7	36,7	2,8	3,8	32,1	18,9	42,0	7,0
$Ti_{44,18}Zr_{27,9}Mn_{20,93}V_7$	68,05	27,59	2,91	2,85	21,79	28,19	37,83	10,89
$Ti_{42,75}Zr_{27}Mn_{20,25}V_{10}$	67,93	27,08	3,78	4,62	21,43	26,93	34,20	14,56

Відсутність активного поглинання водню сплавами на основі ОЦК-твердого розчину (табл. 2) при кімнатній температурі була пояснена недостатньою активацією поверхні кристалів інтерметаліду, бо як було встановлено, процес сорбції водню розпочинається при кімнатній температурі саме на кристалах фази Лавеса. Оскільки гетерофазні сплави на основі фази Лавеса, які активно поглинають водень при кімнатній температурі (розділ 4), мали розмір кристалів інтерметаліду

450...1500 мкм², а сплави на основі ОЦК-твердого розчину (табл. 2) мають суттєво меншу площу поверхні індивідуальних кристалів інтерметаліду (2÷8 мкм²), було зроблено припущення, що для активації процесу поглинання водню при кімнатній температурі при першому гідруванні критичним є саме розміри зерен інтерметаліду, які контактують з водневою атмосферою.

Гіпотезу щодо критичного впливу розміру кристалітів інтерметаліду на активацію поглинання водню при першому гідруванні підтверджено тривалим відпалом литих сплавів, що збільшило розміри фазових складових. Для всіх модифікованих ванадієм сплавів на основі ОЦК-твердого розчину (табл. 2) після відпалу, на відміну від литого стану, процес активного поглинання водню відбувався при кімнатній температурі та досить низькому тиску водню 0,6 МПа. Отримані результати дозволяють стверджувати, що активація процесу поглинання при кімнатній температурі контролюється саме розміром кристалів інтерметаліду, який визначається режимом відпалу. Кількість поглинутого водню для відпалених сплавів є дещо нижчою, 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 % за рахунок зменшення кількості ОЦК-твердого розчину (воднева ємність фази Лавеса становить Н/Ме ~ 1, тоді як ОЦК-твердого розчину Н/Ме ~ 2), а також тим, що процес відбувався при суттєво різних температурах.

Мас-спектрометричні дослідження продуктів гідрування сплавів, легованих ванадієм, на прикладі складу $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ незалежно від вихідного стану (литий, відпалений), показали, що виділення водню при початковому тиску в камері $4 \cdot 10^{-3}$ Па розпочинається при температурі $\sim 55 \pm 5$ °С (рис. 10), а це на 25 °С нижче, ніж для сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$, взятого за основу.

Як видно з наведеної залежності (рис. 10) збільшення об'ємної долі ОЦК-твердого розчину у сплаві більше ніж 50% призводить до появи двох піків десорбції водню, а також розширюється температурний інтервал десорбції всього водню у порівнянні з гетерофазними сплавами на основі фази Лавеса (рис. 6).

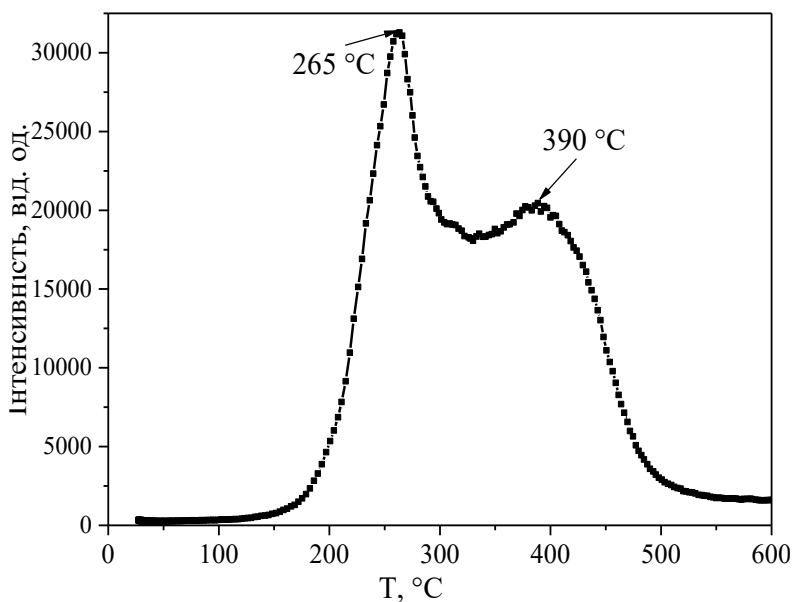


Рисунок 10 – Температурна залежність інтенсивності виділення водню з гідрованого сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ при його нагріванні у вакуумі.

Інтегрування площі поверхні під кожним із піків показало, що в інтервалі температур 200-300 °С при вказаному початковому тиску зі сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ виділяється ~ 50 % від поглинутої кількості водню. Перший пік з максимумом при температурі 265

°С можна інтерпретувати як одночасне виділення водню з гідриду на основі

інтерметаліду та ϵ - гідриду на основі ОЦК - твердого розчину, що веде до його перетворення в δ - гідрид з меншими концентраціями водню. Пік при температурі 390 °С відповідає десорбції водню з δ - гідриду. Процес десорбції водню завершується при температурі 500 °С для литого стану, для відпаленого відповідна температура є дещо меншою ~ 470 °С, а для сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$, взятого за основу, вона становить 550 °С. Для інших розглянутих сплавів на основі ОЦК-фази ці закономірності зберігаються.

Оскільки титан та ОЦК-тверді розчини на його основі при індивідуальному гідруванні потребують нагріву до температур 400-600 °С і витримки впродовж декількох годин, а в гетерофазних сплавах систем Ti-Zr-Mn та Ti-Zr-Mn-V, співіснуючи з інтерметалідом, ОЦК-фаза здатна поглинати водень при кімнатній температурі з високою швидкістю, було досліджено механізм полегшеної взаємодії ОЦК-твердого розчину з воднем при вказаних умовах.

Для встановлення зазначеного механізму було частково прогідровано гетерофазний сплав системи Ti-Zr-Mn-V, що складався з фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину, при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа, та проаналізовано зміни його мікроструктури (рис. 11).

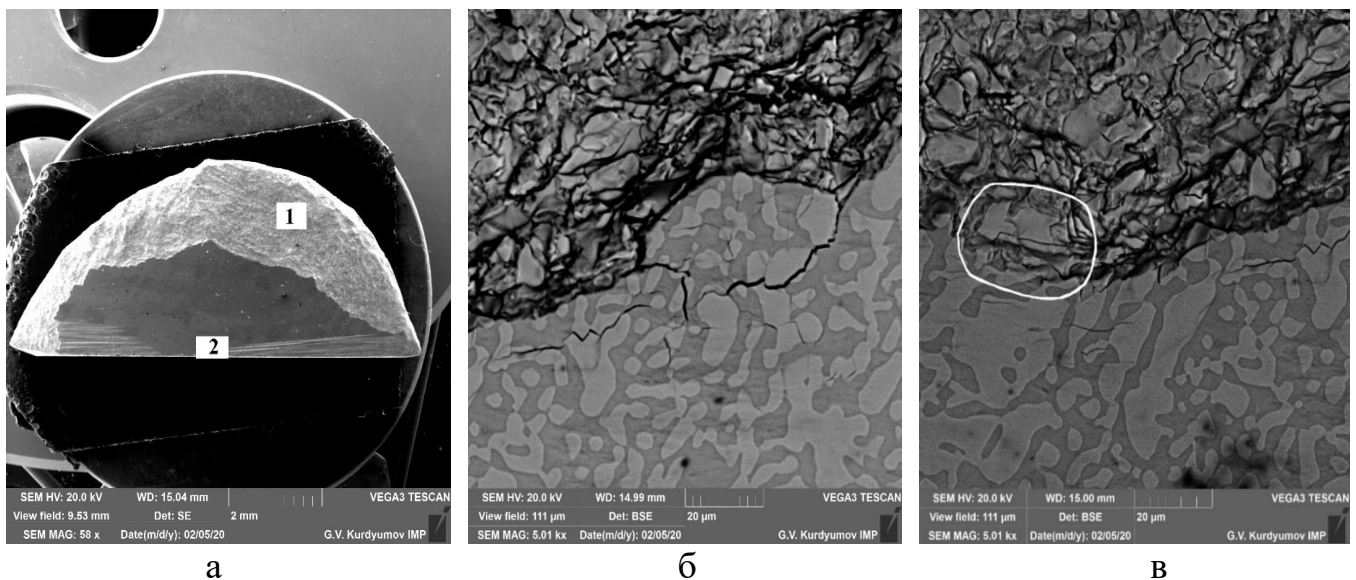


Рисунок 11 – Мікроструктура сплаву після часткового гідрування: а – зовнішній вигляд зразка; б,в – зона фронту активного гідрування.

Після часткового гідрування (рис. 11 а) в зоні 1, де відбулася активна взаємодія сплаву з воднем, утворилася крихка зруйнована поверхня з характерним рельєфом і глибокими тріщинами. Ця поверхня утворюється внаслідок формування гідридів, які характеризуються суттєво більшим питомим об'ємом, ніж вихідні фази. Зона 2 (рис. 11 а) залишилася неушкодженою, це свідчить про те, що суттєвої взаємодії з воднем в даній зоні не відбувалось.

З аналізу мікроструктури (рис. 11 б) встановлено, що на початкових стадіях взаємодії з воднем тріщини в матеріалі формуються переважно по 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 її ключову роль на початкових стадіях гідрування. 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 значно підвищує швидкість поглинання на наступному етапі.

Рентгенівський фазовий аналіз кожної із наведених на рис. 11 а, зон підтвердив їх різний фазовий склад (рис. 12), і, відповідно, різний ступінь розвитку процесів взаємодії з воднем в даних зонах. В зоні 1, в якій відбувалася взаємодія з воднем, утворився δ -гідрид на основі ОЦК-твердого розчину, тоді як в зоні 2 гідридна δ -фаза ще відсутня.

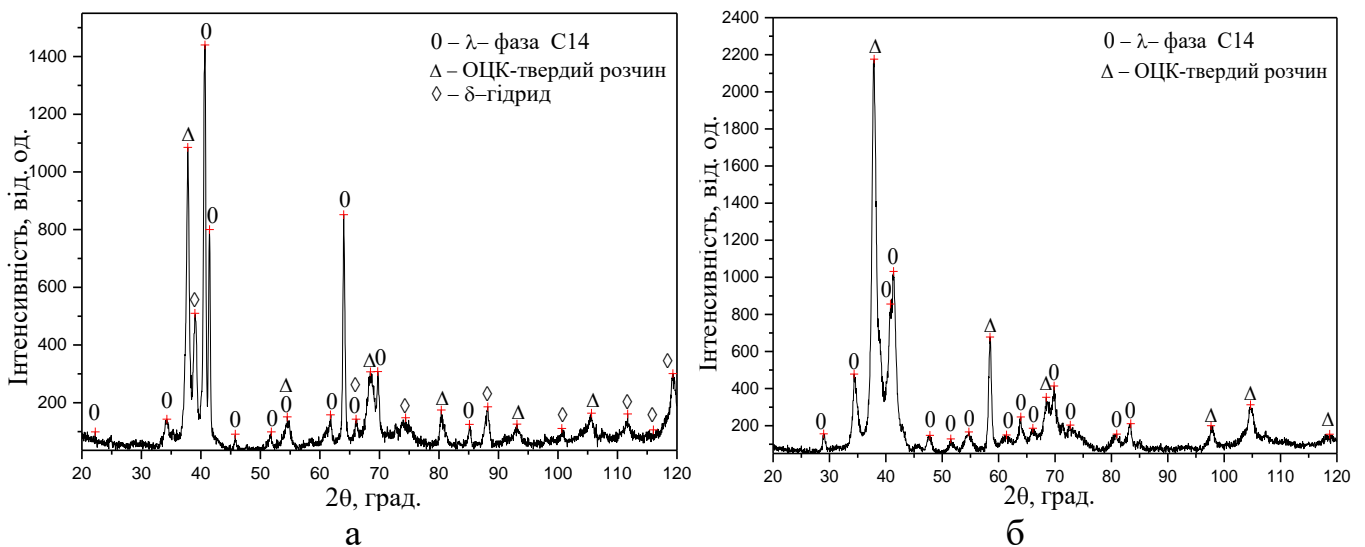


Рисунок 12 – Дифрактограми частково гідрованого сплаву: а – зона 1; б – зона 2.

Утворення рельєфної поверхні (рис. 11 б,в) при подальшому розвитку процесу гідрування відбувається завдяки поступовому накопиченню водню в ОЦК-твердому розчині, утворенню δ -гідриду і його відшаруванню через об'ємні ефекти внаслідок наводнення. Підтвердженням такої послідовності взаємодії з воднем є рисунок 11 в, з якого видно, що при проходженні фронту процесу гідрування в зоні 1 з поверхні матеріалу в першу чергу відшаровуються ділянки ОЦК-твердого розчину (темна фаза), в той час, як окремі кристали фази Лавеса (світла фаза) ще зберігаються. Виходячи з цього, зроблено висновок, 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 до водню (титан, цирконій та ванадій), тому має значно вищу здатність накопичувати водень. 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 гетерофазного сплаву системи Ti-Zr-Mn-V, представлена на рисунку 13.

З даних результатів встановлено механізм взаємодії з воднем ОЦК-твердого розчину на основі титану у присутності інтерметаліду, при кімнатній температурі та

з швидкою кінетикою, подібною до кінетики сорбції водню інтерметалідом. Основою даного механізму є, по-перше, відсутність потреби створювати особливі умови на поверхні ОЦК-твердого розчину для полегшеної дисоціації молекул водню, оскільки дисоціація відбувається на поверхні інтерметаліду. По-друге, литий сплав (в монолітному стані) характеризується максимальною щільністю контакту між фазами, що полегшує дифузію атомів водню через міжфазні поверхні. Важливим фактором є також руйнування поверхні інтерметалідних кристалів з утворенням тріщин, що сприяє збільшенню площі поверхні поглинання та більш швидкому проникненню водню в інтерметалід та, через нього, в ОЦК-твердий розчин.

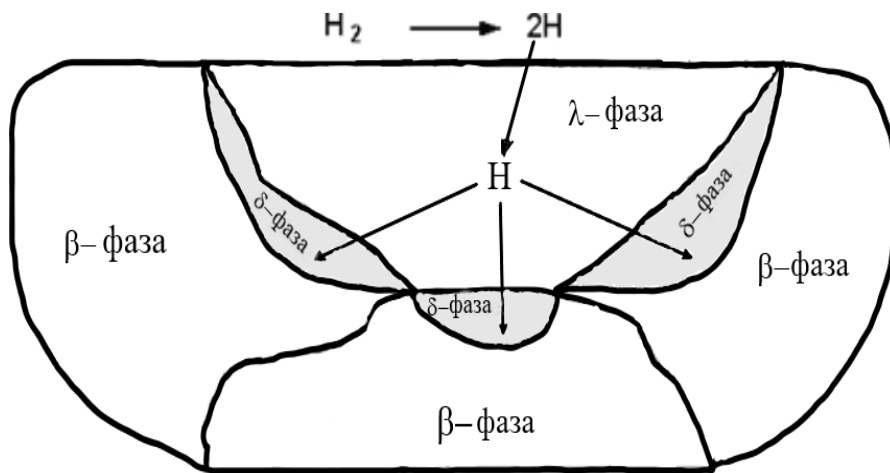


Рисунок 13 – Схема процесу гідридоутворення.

Ще одним перспективним матеріалом здатним акумулювати водень є магній. Магній, має перевагу в порівнянні з інтерметалідами та ОЦК-твердими розчинами на

основі титану завдяки суттєво вищій кількості поглинутого водню (7,65 мас.%), в той же час він здатен поглинати водень лише при високих тисках (4-6 МПа) та температурах 350-450 °С, з вкрай повільною швидкістю. Проте, отримати гідрид магнію можливо при більш м'яких параметрах гідрування завдяки використанню матеріалів, які є каталізаторами цього процесу. З метою прискорення кінетики гідрування магнію було вирішено залучити визначений механізм полегшеної взаємодії з воднем ОЦК-твердого розчину в присутності інтерметаліду.

Магній та титан взаємно не розчиняються, тому матеріали на їх основі можуть існувати лише у вигляді композитів, а не сплавів. Для створення композиту-акумулятору водню, що складається з титанового сплаву та магнію, монолітний злиток сплаву на основі ОЦК-твердого розчину зі співіснуючою фазою Лавеса було поміщено в порошок магнію (при співвідношенні 5:1 за масою) без застосування попереднього розмелювання або перемішування. Процес взаємодії з воднем такого композиту (зливки $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ + порошок Mg), при кімнатній температурі та тиску водню 0,6 МПа, розпочався через 3 години (інкубаційний період) і тривав впродовж 3 годин. В результаті, було отримано гідриди тільки на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину, але при цьому очікувано відбулося руйнування монолітного сплаву в порошок 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 порошків.

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. 14). 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, що не потребує подальшої повторної дисоціації молекул, сприяючи відносно швидкому насиченню магнію. За даними рентгенівського фазового аналізу, отриманий в таких умовах продукт гідрування складався з п'яти фаз, а саме, з чотирьох гідридів, включаючи утворений гідрид магнію, та залишків магнію, який не взаємодіяв з воднем.

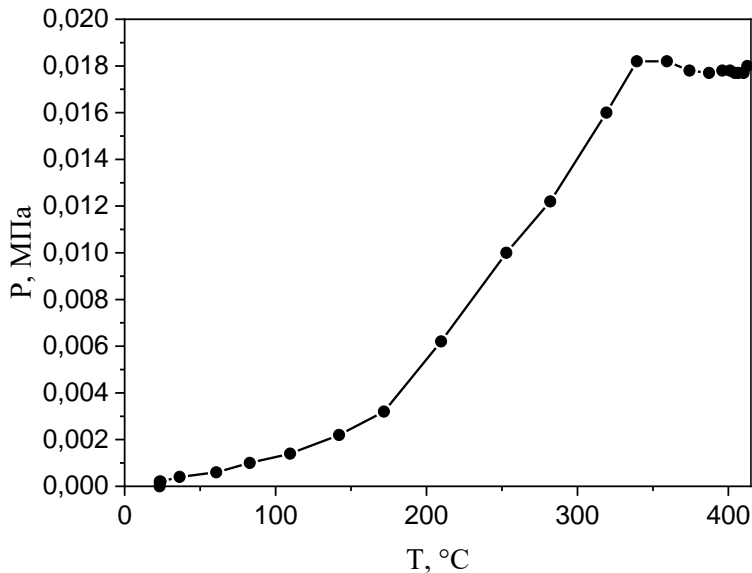


Рисунок 14 – Залежність тиску водню від температури при нагріванні композиту.

Отже, запропонований метод активує гідрування магнію при відносно м'яких термобаричних умовах, ще однією його перевагою є уникнення попереднього довготривалого перемішування або розмелювання складових композиту, що суттєво спрощує технологію отримання таких матеріалів.

Враховуючи, що введення у сплав хрому, завдяки його більшому, ніж у марганцю, атомному радіусу та здатності утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, підвищує водневу ємність і понижує термічну стабільність отриманих гідридів на основі фази Лавеса, прискорюючи кінетику виділення водню із них (див. розділ 3), було визнано за доцільне на прикладі сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ перевірити вплив на водневосорбційні характеристики одночасного легування двома елементами (хромом та ванадієм).

Ванадій та хром мають менший атомний радіус, ніж у титану та цирконію, проте, більший, ніж у марганцю. Тому при заміщенні одночасно усіх компонентів сплаву кількість хрому та ванадію обиралася таким чином (табл. 4 сплав 1 та 2), щоб максимально компенсувати протилежні тенденції до зменшення і збільшення об'єму елементарної комірки. Також було перевірено, як вплине повна заміна марганцю на хром (табл. 4 сплав 3), оскільки така заміна повинна призвести до зростання об'єму елементарної комірки обох фаз (інтерметаліду типу AB_2 , так і ОЦК-твердого розчину) та збільшити вміст гідридоутворюючого компоненту, що позитивно впливає на загальну кількість поглинутого водню.

Усі сплави (табл. 4) містили ОЦК-твердий розчин, проте, відрізнялися типом фази Лавеса: типу C14 (гексагональна ґратка) для сплаву $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_{21,6}V_2Cr_2$ та типу C15 (гранецентрована кубічна ґратка, просторова група $Fd\bar{3}m$, структурний тип $MgCu_2$) для сплавів $Ti_{47,5}Zr_{30}Cr_{22,5}$ та $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_2V_2Cr_{21,6}$. Для сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ взятого за основу, співвідношення фаз λ/β становить 0,487/0,513, тоді як для сплавів $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_{21,6}V_2Cr_2$ та $Ti_{45,6}Zr_{28,8}Mn_2V_2Cr_{21,6}$ вміст фази Лавеса (λ) збільшується

(0,531/0,469 та 0,510/0,490, відповідно). Для сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$, навпаки, збільшується об'ємна частка ОЦК-твердого розчину (співвідношення фаз складає 0,461/0,539).

Таблиця 4 – 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

Встановлено, що об'єм елементарної комірки фази Лавеса (202 \AA^3) в сплаві $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$, взятого за основу, при одночасному введенні ванадію та хрому (в сплаві $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_{21,6}\text{V}_2\text{Cr}_2$), у фазовому складі якого не відбулося змін при легуванні, дещо зменшується (до 198 \AA^3). Проте, не зважаючи на втрату в об'ємі елементарної комірки фази Лавеса типу С14 для цього сплаву, можна очікувати на збільшення загальної кількості поглинутого ним водню, завдяки суттєво зниженій кількості марганцю у інтерметаліді (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 $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ (склад фази Лавеса $\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{18}\text{Mn}_{50}$).

З метою встановити, чи впливає зміна типу фази Лавеса (перехід від типу С14 до С15) на процес взаємодії з воднем при першому гідруванні монолітних зразків у литому стані, дані сплави (табл. 4) поміщали в атмосферу водню при кімнатній температурі та тиску 0,6 МПа. Впродовж витримки 24 години в цих умовах процес активного поглинання водню досліджуваними сплавами не розпочався, це підтверджує зроблений раніше висновок, що активація процесу гідрування при кімнатній температурі можлива лише при досить великому розмірі кристалітів фази Лавеса, який в даному випадку був недостатнім (площа $2 \div 8 \text{ мкм}^2$) для досліджуваних сплавів (табл. 4). Процес активного поглинання водню, незалежно від елементного та фазового складу досліджуваних сплавів, при першому гідруванні розпочався при температурі $465 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, при цьому вдалося досягти кількості поглинутого водню на рівні ($\text{H/Me} \sim 1,7$) (для вихідного сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ відповідна температура $540 \text{ }^\circ\text{C}$, воднева ємність $\text{H/Me} \sim 1,64$). З температури початку активного гідрування досліджуваних сплавів ($465 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) та спираючись на раніше проведені дослідження можна стверджувати, що процес сорбції водню розпочинається на поверхні кристалів ОЦК-твердого розчину. Збільшення загальної кількості поглинутого водню сплавами з додаванням хрому і ванадію, у порівнянні з вихідним сплавом $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$, можна пояснити зниженням вмісту марганцю у фазі Лавеса, а також збільшенням частки гідридоутворюючих компонентів.

Методом рентгенівського фазового аналізу встановлено, що незалежно від типу фази Лавеса (С14 або С15) в досліджуваних сплавах (табл. 4), при насиченні їх воднем утворюються гідриди тільки на основі співіснуючих фаз, крім того,

гідрування призводить до диспергування монолітного зразка до стану порошку, як і всіх інших розглянутих сплавів.

Для встановлення відмінностей у кінетиці процесів десорбції водню для фаз Лавеса типу С14 та С15, відповідні сплави нагрівали тільки до температури 200 °С, оскільки при такій температурі в процесі десорбції водню приймає участь лише фаза Лавеса (рис. 15).

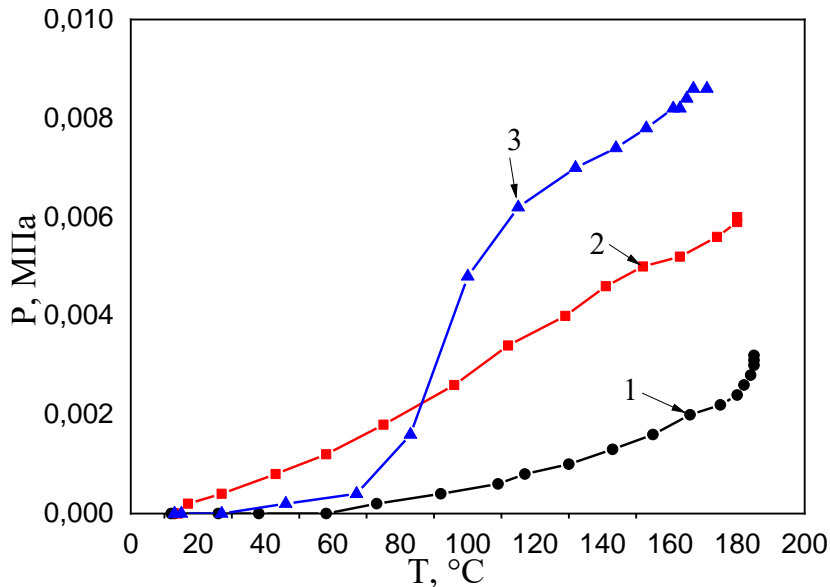


Рисунок 15 – Зміна тиску водню у замкнутому об'ємі при дегідруванні сплавів:

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 - $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$.

У сплавах $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$ та $\text{Ti}_{45,6}\text{Zr}_{28,8}\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Cr}_{21,6}$, що містять фазу Лавеса типу С15, 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 С14, лише з температури 60 °С (рис. 15), при цьому і кількість водню який виділився суттєво відрізняється. Кількість десорбованого водню для сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Cr}_{22,5}$, в структурі якого присутня фаза Лавеса типу С15, 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 С14. Отриманий результат експериментально підтверджує нижчу термічну стабільність гідриду на основі фази Лавеса типу С15, ніж гідриду на основі фази Лавеса С14.

Для досліджуваних сплавів, (табл. 4), перший цикл сорбція-десорбція активує подальшу взаємодію з воднем, яка при наступних циклах відбувається при кімнатній температурі та без помітного інкубаційного періоду.

Встановлена закономірність щодо збільшення потенційної кількості сорбованого водню сплавами при додаванні металевих елементів, які мають більший атомний радіус і здатні утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, має виключення, що було показано на прикладі легування РЗМ (гольмієм). Цей елемент має більший атомний радіус (0,179 нм), ніж будь-який компонент сплаву системи Ti-Zr-Mn-V, а також здатний утворювати стійку хімічну сполуку з воднем HoH_3 , проте, існує інший фактор впливу на водневосорбційні характеристики, а саме – обмежена розчинність РЗМ (гольмію) в сплаві з виділенням нових фаз.

Гольмієм в кількості 2 та 5 ат.% (табл. 5) легували раніше досліджені сплави $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ та $\text{Ti}_{44,18}\text{Zr}_{27,9}\text{Mn}_{20,93}\text{V}_7$, структура яких складається з ОЦК-твердого розчину та фази Лавеса типу С14, порівнюючи зміну їх водневосорбційних характеристик.

Легування гольмієм проводилось двома способами: гольмій заміщував тільки марганець для збільшення загальної кількості гідридоутворюючого компоненту в

сплаві, а для максимального збільшення об'єму кристалічної ґратки, відбувалося заміщення гольмієм одразу всіх компонентів.

Таблиця 5 – 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

Методом рентгенівського фазового аналізу визначено, що у складі всіх досліджуваних сплавів (табл. 5), незалежно від їх хімічної композиції, залишились присутніми фаза Лавеса типу C14 та ОЦК-твердий розчин, окрім вказаних, було виявлено оксид гольмію Ho_2O_3 та сліди чистого гольмію (рис. 16). Виходячи з даних рентгенівського фазового аналізу, розраховано об'єм елементарної комірки ($199,1\text{--}197,7 \text{ \AA}^3$) та радіус тетраедричного міжвузля ($0,387\text{--}0,386 \text{ \AA}$). Порівнюючи отримані дані з відповідними результатами для сплавів без гольмію (об'єм $198,4 \text{ \AA}^3$, а радіус міжвузля $0,386 \text{ \AA}$) визначено, що легування гольмієм не призвело до суттєвих змін кристалічної ґратки, оскільки гольмій практично не розчинився у фазових складових вихідних сплавів, а, з'єднавшись з киснем, утворив нову фазу.

Використовуючи програму ImageJ визначено, що у сплавах 1 та 2 (табл. 5) кількість оксиду гольмію є на рівні 7,74-10,68%, фази Лавеса 45,45-41,90%, а ОЦК-твердого розчину 46,81-47,42%. У сплавах 3 та 4 кількість оксиду гольмію становить 7,85-10,83%, фази Лавеса 73,24-70,50%, а кількість ОЦК-твердого розчину - 18,91-18,67%.

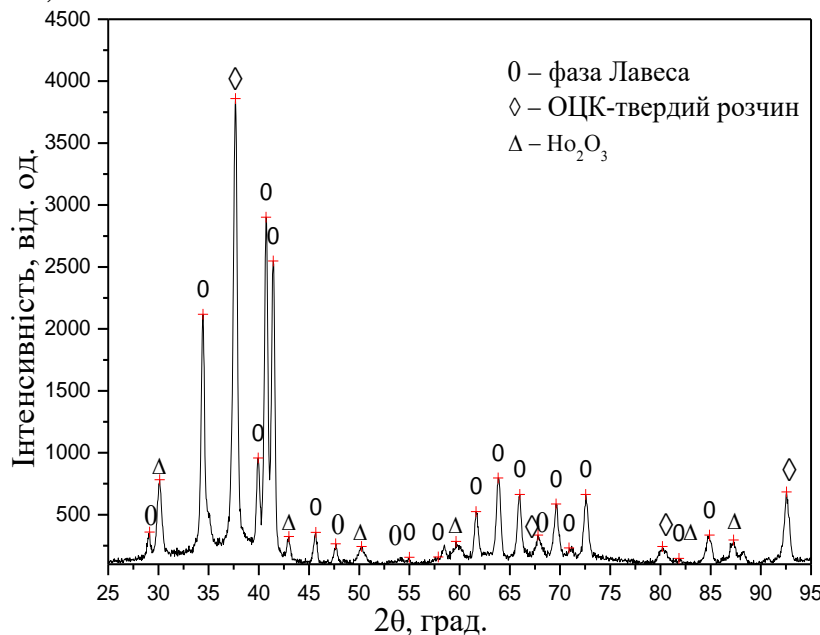


Рисунок 16 – Дифрактограма литого сплаву $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{15,5}\text{V}_5\text{Ho}_2$.

Виходячи з того, що сплави системи Ti-Zr-Mn-V-Ho мають більший розмір кристалітів фази Лавеса ($80\text{--}300 \text{ мкм}^2$) у порівнянні зі сплавами Ti-Zr-Mn-V ($2\text{--}8 \text{ мкм}^2$), можна очікувати, що легування гольмієм забезпечить взаємодію з воднем при кімнатній температурі та тиску водню 0,6

МПа. Проте, незважаючи на досить велику площу поверхні кристалів інтерметаліду, активного поглинання водню при кімнатній температурі та тиску 0,6 МПа впродовж

24 годин не було зафіксовано. Це пояснюється наявністю на поверхні зерен інтерметаліду, окрім природної оксидної плівки, також кристалів оксиду гольмію Ho_2O_3 , що суттєво знижує їх каталітичну здатність, а також утворює додатковий бар'єрний шар оксиду, який заважає проникненню водню вглиб. Активне поглинання водню досліджуваними сплавами (табл. 5) було зафіксоване лише при нагріванні до температури 560 ± 10 °C. 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, тоді як для сплавів взятих за основу $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17,5}\text{V}_5$ та $\text{Ti}_{44,18}\text{Zr}_{27,9}\text{Mn}_{20,93}\text{V}_7$ цей процес розпочинався при нижчій температурі ~ 450 °C. Визначено, 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 сплаву $\text{H}/\text{Me} \sim 1,70$. Перерахувавши отриману кількість поглинутого водню, на загальну кількість фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину у сплаві, можна стверджувати, що їх воднева ємність залишилася майже незмінною.

Пояснити підвищення температури початку активного поглинання водню, та зменшення загальної кількості поглинутого водню досліджуваними сплавами системи Ti-Zr-Mn-V-Ho, у порівнянні з вихідними без гольмію, можна присутністю в структурі сплаву оксиду гольмію в кількості 7,74-10,83%, який сам не взаємодіє з воднем, але при цьому вносить суттєвий вклад у масу сплаву.

З отриманих даних зроблено важливе уточнення для раніше запропонованих критеріїв вибору легувальних елементів. При виборі елементу, окрім 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 призводити до утворення нових фаз.

ЗАГАЛЬНІ 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

сплавів, 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 гратка) 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 гратка якого характеризується високою водневою ємністю.

5. Встановлено, що термічна обробка (відпал при температурі 900 °C 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 кристалітів, що веде до розтріскування матеріалу з утворенням нових ювенільних поверхонь.

6. Експериментально доведено, що проведення першого циклу сорбції-десорбції 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 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. *Metallfizika 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. Savvakín, 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. *Metallrofizika 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. Khranov's'ka, H.S. Mohyl'nyi. Influence of the Substitution of Chromium for Manganese on the Structure and Hydrogen-Sorption Properties of $\text{Ti}_{47,5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{22,5}$ 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.

АНОТАЦІЯ

Дехтяренко В.А. 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.

Проведений комплекс досліджень дозволив визначити основні критерії вибору легувальних елементів для збільшення кількості поглинутого водню багатокомпонентними сплавами титану та покращення кінетики процесів сорбції-десорбції, а саме, 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 заміщає, а також висока взаємна розчинність з основними компонентами сплаву.

Встановлено важливий з практичної точки зору факт, що присутність у фазовому складі сплаву поряд з фазою Лавеса типу C14 (ГЦУ гратка), фази Лавеса типу C15 (ГЦК гратка), не погіршуючи кінетики поглинання водню, призводить до покращення кінетики виділення водню.

Показано, що створення гетерофазних структур, які, крім фази Лавеса, містять до 35 % ОЦК-твердого розчину, є корисним для підвищення водневої ємності сплавів, не погіршуючи при цьому кінетику поглинання водню при першому гідруванні, досягаючи значень водневої ємності $H/Me \sim 1,45$. Встановлена 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.

Експериментально доведено, що використання в якості первинного джерела не молекулярного, а атомарного водню, розчиненого в кристалічній ґратці співіснуючої інтерметалідної фази, призводить до можливості насичувати ОЦК-твердий розчин на основі титану при кімнатній температурі та тиску водню 0,23 МПа, що при індивідуальному гідруванні ОЦК-фаза потребує нагріву до температури 400-600 °С та тривалої витримки. 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

служує донором водню для ОЦК-твердого розчину, в якому накопичується основна його кількість.

Встановлено, що в гетерофазній структурі критичним фактором для активації поглинання водню при кімнатній температурі є розмір кристалітів фази Лавеса. Невідповідність об'ємних ефектів співіснуючих фаз при взаємодії з воднем викликає утворення тріщин, що активує процес гідрування при кімнатній температурі. Показано, що укрупнення фазових складових в гетерофазних структурах і очищення поверхні від бар'єрних оксидних плівок при вакуумній термічній обробці досліджуваних матеріалів є ефективним шляхом прискорення кінетики процесу поглинання водню.

Для всіх досліджуваних матеріалів незалежно від їх вихідного фазового та хімічного складу, корисною є попередня активація циклом сорбція-десорбція водню. Перший цикл взаємодії з воднем диспергує масивний матеріал, збільшуючи на 2-3 порядки питому поверхню з одночасним відновленням бар'єрних оксидних плівок на існуючих до цього поверхнях матеріалу в результаті їх взаємодії з атомарним воднем, що при наступних циклах сорбції-десорбції суттєво прискорює кінетику гідрування, тим самим скорочуючи час, необхідний для досягнення максимально можливої концентрації поглинутого водню в матеріалі.

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

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

Dekhtyarenko V.A. 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 complex of researches allowed to determine the main criteria for choosing an alloying element to increase the amount of absorbed hydrogen and improve the kinetics of sorption-desorption processes, the ability to form a stable chemical compound with hydrogen (negative value of free energy change during chemical compound formation), greater atomic radius than the component of the alloy that it replaces, as well as high mutual solubility with the main components of the alloy.

It was found important from a practical point of view that the presence in the phase composition of the alloy along with the Laves phase type C14 (HCP lattice), Laves phase

type C15 (FCC lattice), without compromising the absorption kinetics of hydrogen, leads to improved hydrogen kinetics.

It was shown that the creation of multiphase structures, which, in addition to the Laves phase, contain up to 35% BCC-solid solution, is useful for increasing the hydrogen capacity of alloys, without compromising the kinetics of hydrogen absorption during the first hydrogenation, reaching values of hydrogen capacity $H/Me \sim 1.45$. The possibility of increasing the hydrogen capacity of the formed hydrides based on the Laves phase and BCC-solid solution was established due to the additional filling of the tetrahedral internodes of the crystal lattice when the thermobaric hydrogenation conditions change.

It was experimentally proved that the use as a primary source of not molecular but atomic hydrogen dissolved in the crystal lattice of the coexisting intermetallic phase, leads to the possibility of saturating the BCC-solid solution based on titanium at room temperature and hydrogen pressure of 0.23 MPa, while hydrogenation of BCC phase alone usually requires heating to a temperature of 400-600 °C and holding for several hours. It has been shown that the magnification of phase components in multiphase structures and the purification of the surface from barrier oxide layers by vacuum heat treatment of the studied materials is an effective way to accelerate the kinetics of the hydrogen absorption process.

It was found that in the multiphase structure for the process of activation of hydrogen uptake at room temperature, the critical factor is the size of the crystallites of the Laves phase. The mismatch of the volume effects of the coexisting phases when interacting with hydrogen causes the formation of cracks, which activates the hydrogenation process at room temperature. It has been shown that the amalgamation of phase components in multiphase structures and the purification of the surface from barrier oxide layers by vacuum heat treatment of the studied materials is an effective way to accelerate the kinetics of the hydrogen absorption process.

For all test materials, regardless of their initial phase and chemical composition, it is useful to pre-activate them by the cycle of sorption-desorption of hydrogen. The first cycle of interaction with hydrogen disperses the massive material, increasing by 2-3 orders of magnitude the specific surface with the simultaneous restoration of barrier oxide films on existing surfaces of the material as a result of their interaction with atomic hydrogen released, which in subsequent cycles of sorption-desorption significantly accelerates hydrogenation kinetics, thereby reducing the time required to achieve the maximum possible concentration of absorbed hydrogen in the material.

It was shown for the first time that the complete replacement of high-purity titanium (titanium iodide) as the basis of the alloy with a relatively cheap titanium sponge (TG-110 brand) with a significantly higher content of impurities (oxygen, nitrogen) does not impair the water absorption properties of the alloy. This significantly reduces the cost of the obtained hydride, which makes it competitive with hydrogen sorbent materials based on other chemical elements.

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.

АННОТАЦИЯ

Дехтяренко В.А. Закономерности и механизмы взаимодействия водорода с многокомпонентными сплавами титана на основе фаз Лавеса и ОЦК-твёрдого раствора. - Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 - металловедение и термическая обработка металлов. - Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, 2021.

Проведенный комплекс исследований позволил определить основные критерии выбора легирующих элементов для увеличения количества поглощенного водорода многокомпонентными сплавами титана и улучшения кинетики процессов сорбции-десорбции, а именно, способность образовывать устойчивое химическое соединение с водородом (отрицательное значение изменения свободной энергии при формировании химического соединения), большой атомный радиус по сравнению с компонентом сплава, который он замещает, а также высокая взаимная растворимость с основными компонентами сплава.

Установлено важный с практической точки зрения факт, что присутствие в фазовом составе сплава рядом с фазой Лавеса типа C14 (ГПУ решетка), фазы Лавеса типа C15 (ГЦК решетка), не ухудшая кинетики поглощения водорода, приводит к улучшению кинетики выделения водорода.

Показано, что создание гетерофазных структур, которые, кроме фазы Лавеса, содержат до 35% ОЦК-твёрдого раствора, является полезным для повышения водородной емкости сплавов, не ухудшая при этом кинетику поглощения водорода при первом гидрировании, достигая значений водородной емкости $H/Me \sim 1,45$. Установлена возможность увеличения водородной емкости образованных гидридов на основе фазы Лавеса и ОЦК-твёрдого раствора благодаря дополнительному заполнению тетраэдрических междоузлий кристаллической решетки при изменении термо-барических условий гидрирования.

Экспериментально доказано, что использование в качестве первичного источника не молекулярного, а атомарного водорода, растворенного в кристаллической решетке, сосуществующей интерметаллидной фазы, приводит к возможности насыщать ОЦК-твёрдый раствор на основе титана при комнатной температуре и давлении водорода 0,23 МПа, тогда как при индивидуальном гидрировании ОЦК-фаза требует нагрева до температуры 400-600 °С и длительной выдержки. На начальном этапе поглощения водорода ключевую роль играет фаза Лавеса, нескомпенсированные межатомные связи на поверхности которой облегчают диссоциацию молекул водорода (хемосорбцию), способствуя проникновению атомарного водорода в кристаллическую решетку, в дальнейшем фаза Лавеса служит донором водорода для ОЦК-твёрдого раствора, в котором накапливается основное его количество.

Установлено, что в гетерофазной структуре критическим фактором для активации поглощения водорода при комнатной температуре является размер кристаллитов фазы Лавеса. Несоответствие объемных эффектов сосуществующих фаз при взаимодействии с водородом вызывает образование трещин, что активизирует процесс гидрирования при комнатной температуре. Показано, что укрупнение фазовых составляющих в гетерофазных структурах и очистки поверхности от

барьерных оксидных пленок при вакуумной термической обработке исследуемых материалов является эффективным путем ускорения кинетики процесса поглощения водорода.

Для всех исследуемых материалов независимо от их исходного фазового и химического состава, полезна предварительная активация циклом сорбция-десорбция водорода. Первый цикл взаимодействия с водородом диспергирует массивный материал, увеличивая на 2-3 порядка удельную поверхность с одновременным восстановлением барьерных оксидных пленок на поверхностях материала существующих до этого в результате их взаимодействия с атомарным водородом, что при последующих циклах сорбции-десорбции существенно ускоряет кинетику гидрирования, тем самым сокращая время, необходимое для достижения максимально возможной концентрации поглощенного водорода в материале.

Впервые показано, что полная замена высокочистого титана (йодидный титан) как основы сплава на относительно дешевую титановую губку (марка ТГ-110) с существенно большим содержанием примесей внедрения (кислород, азот), не ухудшает водородсорбционные свойства сплава. Это позволяет существенно снизить себестоимость полученного гидрида, что делает его конкурентоспособным с материалами-сорбентами водорода на основе других химических элементов.

Ключевые слова: сплавы-аккумуляторы водорода, фазовый состав, микроструктура, фаза Лавеса, гетерофазные сплавы, композит, интерметаллид, ОЦК-твердый раствор, тетраэдрические междоузлия, гидрирования, дегидрирования, инкубационный период, водородная емкость.

Підп. до друку 04.02.2021 р. Формат 60х90/16. Гарн. Тип. Таймс.
Пап. офс. №1. Друк різнографічний. Ум. Друк. Арк. 1,9. Ум. Фарбо-відб. 1,9.
Обл.-вид. арк. 1,9. Тираж 100 прим. Зам. № 39.

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
Україна, 03142, бульв. Академіка Вернадського, 36
Поліграфічна дільниця

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
Україна, 03142, бульв. Академіка Вернадського, 36