

ИССЛЕДОВАНИЕ АБСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА СПЛАВОМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb

Б. К. Каракозов

В работе представлена кинетика сорбции водорода, определенная на специальной установке ВИКА сплавом Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb в изотермических условиях при температурах 450, 500 и 550 °С. Определено, что максимальное количество поглощенного водорода наблюдается у материала сплава, сорбированного при температуре 550 °С и составляет около 0,289 масс.%. Установлено, что максимальное выделение водорода из сплава происходит в области температур 700...790 °С. Активный выход водорода наблюдается при температуре 750 °С. Также было установлено, что максимальное выделение водорода составляет 85 % отдачи водорода у образцов сплавов, насыщенных при температуре 550 °С. В результате проведенных экспериментов была получена зависимость давления водорода от температуры образца. Результаты рентгенофазового анализа образцов сплава показывают рост интенсивности дифракционных пиков, идентифицируемых как линии <221> и <002> орторомбической фазы Ti₂AlNb материала образца после насыщения сплава Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb в среде водорода. Насыщение водородом сплава Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb не приводит к изменению фазового состава, и орторомбическая структура сплава сохраняется.

Ключевые слова: интерметаллид, абсорбция-десорбция, фазовый анализ, структура, пластичность, сплав, водород, циклическая устойчивость, сорбционные свойства

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в настоящее время одной из важных задач в области водородной энергетики является нахождение безопасного способа обратимого хранения водорода. Одним из перспективных способов решения этой проблемы является хранение водорода в различных гидридах металлов и сплавов [1]. Применение сплавов для хранения водорода и его использования зависит от нескольких задач, которые заключаются в увеличении сорбционных свойств и циклической устойчивости сплавов. Сплавы на основе системы Ti-Al являются одними из самых эффективных материалов для хранения водорода [2-3]. Известно, что дополнительное введение ниобия в систему Ti-Al существенно повышает пластичность интерметаллида Ti₃Al, что можно объяснить уменьшением степени упорядочения и уменьшением доли ковалентной связи [4]. Также дополнительное введение ниобия в систему Ti-Al [5-6] приводит к повышению свойств абсорбции-десорбции водорода за счет образования наноразмерных фаз, имеющих менее плотную упаковку по сравнению с ГПУ-решеткой Ti₃Al.

Целью настоящей работы являются определение оптимальных температур абсорбции-десорбции водорода материалом образцов на основе системы Ti-Al-Nb и ис-

следование изменений его структурно-фазового состояния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных сырьевых материалов для получения Ti-Al-Nb-композиата использовали порошки Ti (99,9 %), Nb (99,96 %) и Al (99,98 %). Для создания компактных образцов на основе интерметаллидов системы Ti-Al-Nb в работе использовали технологию искроплазменного спекания порошковых смесей (SPS-технология). Спекание порошковых смесей проводили на специальной установке Labox-1575. Исследование кинетики сорбции водорода интерметаллидами системы Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb проводили на экспериментальной установке ВИКА [7] при 450, 500 и 550 °С. Установка состоит из рабочей камеры, системы откачки и информационно-измерительной системы (ИИС). Для обеспечения требуемого давления в рабочей камере установки использована дифференциальная система откачки, включающая в себя форвакуумный насос НВР-5ДМ с азотной ловушкой и два магнитоэлектрических насоса НОРД-100 и НОРД-250. Форвакуумный насос служит для предварительной откачки газов из рабочей камеры после загрузки образца в тигель, магнитоэлектрический насос НОРД-250 используется для откачки рабочей камеры и

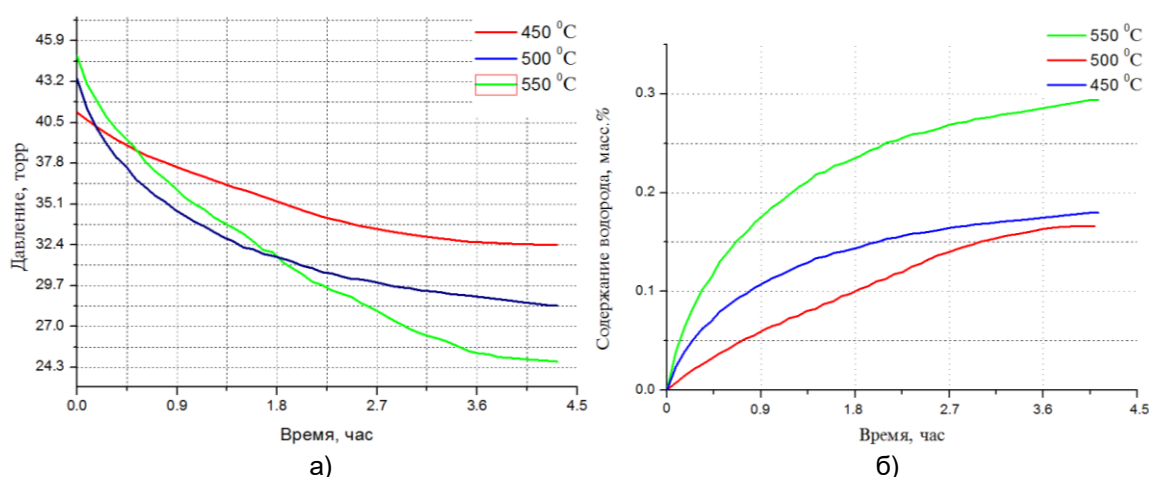
ИССЛЕДОВАНИЕ АБСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА СПЛАВОМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb

измерительного тракта в процессе отжига после загрузки образцов, насос НОРД-100 служит для создания высокого вакуума в камере и измерительной части экспериментальной установки непосредственно в процессе эксперимента. Проведение экспериментов заключалась в следующем: в специальное ампульное устройство (АУ), загружается образец Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb. После загрузки образца, проводилась высокотемпературная дегазация ячейки АУ с образцами в течение 30 минут при температуре 800–850 °С и постоянной откачке объема АУ турбомолекулярным насосом. Затем корпус экспериментальной ячейки АУ охлаждался до исследуемой температуры (температуры насыщения водородом) и в объем АУ с образцами напускался спектрально чистый водород до заданного давления. Далее с помощью деформационного датчика давления регистрировалось изменение давления в объеме ампульного устройства с исследуемыми образцами при заданной температуре насыщения. После чего нагрев ампульного устройства с образцами прекращался и проводилось охлаждение образцов в атмосфере водорода до комнатной температуры. Через 12 часов образцы снова нагревались до заданной температуры насыщения и выдерживались на данной температурной полке в течение 15-20 минут, после чего образцы охлаждались до комнатной температуры, а оставшийся водород скачивался из объема ампульного устройства. Рентгенограммы об-

разцов были получены при помощи дифрактометра PANalytical Empyrean с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве основных критериев, определяющих перспективы применения тех или иных материалов для хранения водорода, обычно рассматривают величину их сорбционной емкости, рабочие температуры и давления, кинетику взаимодействия [8]. Для сравнения процессов изотермы сорбции представлены кривые сорбции водорода сплавом Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb при температурах 450, 500 и 550 °С и давлении 41 Торр (рисунок 1). Из рисунка видно, что при увеличении температуры от 450 °С до 550 °С происходит увеличение скорости сорбции водорода и, соответственно, наблюдается изменение давления в ампуле (рисунок 1 а). На рисунке 1 б приведена массовая доля поглощенного водорода сорбентом при температурах 450–550 °С. Из рисунка 1 б видно, что происходит интенсивное поглощение водорода при температуре 550 °С, доля поглощения водорода достигает до 0,289 масс.%. Вероятно, в первую очередь происходит взаимодействие фаз Ti_2AlNb с водородом, следы которых присутствуют в образцах, и таким образом снижается активационный барьер реакции основных фаз материала.



а) зависимость давления от температуры;
б) изменение массовой доли водорода в сплаве Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb

Рисунок 1 – Изотермы адсорбции водорода сплавом Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb, насыщенного при температурах 450, 500 и 550 °С

Перед проведением эксперимента десорбции с пустым ампульным устройством был проведен отжиг ампульного устройства при температуре 900 °С в течение 30 минут. После того, как стенки ампульного устройства остыли до температуры 20 °С, в объем ампульного устройства был напущен аргон до одной атмосферы, далее ампульное устройство закрывалось, и проводилась откачка объема ампулы до давления 10^{-4} Торр, после чего ампульное устройство с помощью квадрупольного масс-спектрометра RGA-100 и гелия было проверено на герметичность. Далее был проведен процесс десорбции водорода сплавом Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb. С нагревом от 20 до 790 °С.

В результате проведенных экспериментов была получена зависимость давления водорода от температуры образца при увеличении до 790 °С (рисунок 2). Результаты исследования десорбции сплава Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb показали, что выделение водорода наблюдается в диапазоне температур

700...790 °С. Максимальное содержание водорода в образце, насыщенного при температуре 550 °С, составило 0,289 масс.%. Из рисунка 2 в видно, что выделение водорода из образца, насыщенного при температуре 550 °С доходит до 85 %. Активный выход водорода наблюдается при температуре 750 °С.

В работе [9] представлена зависимость давления десорбции для некоторых систем, из которой видно, что гидриды на основе сплавов интерметаллических соединений могут быть использованы для аккумулирования водорода в достаточно широком интервале температур и давлений. Главным фактором, лимитирующим скорость выделения и поглощения водорода аккумулятором в большинстве практически важных случаев является теплообмен в слоях частиц интерметаллида, а не кинетика сорбции-десорбции на отдельных частицах [10].

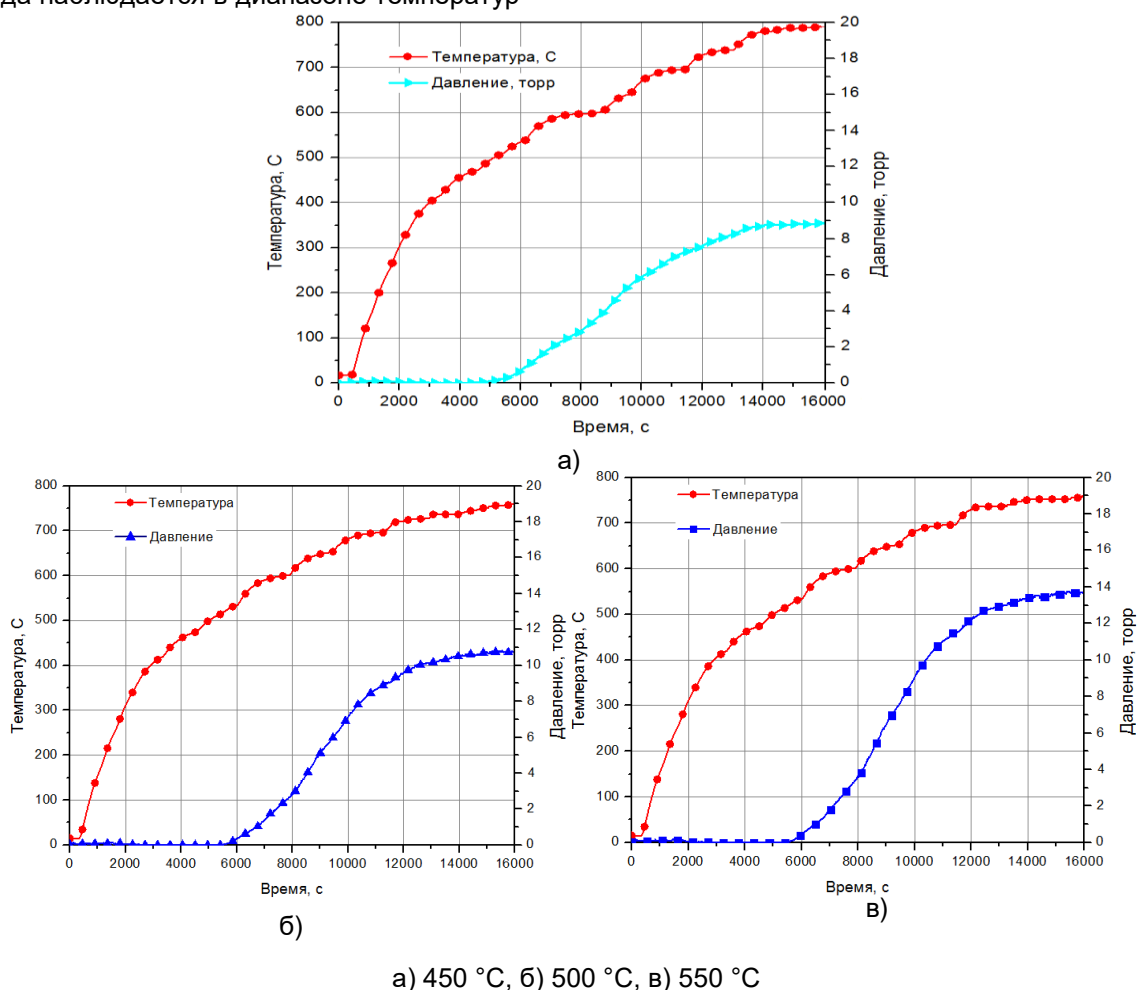


Рисунок 2 – Кривые десорбции водорода сплавом Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb при температурах нагрева 750–790 °С, абсорбированных при температурах

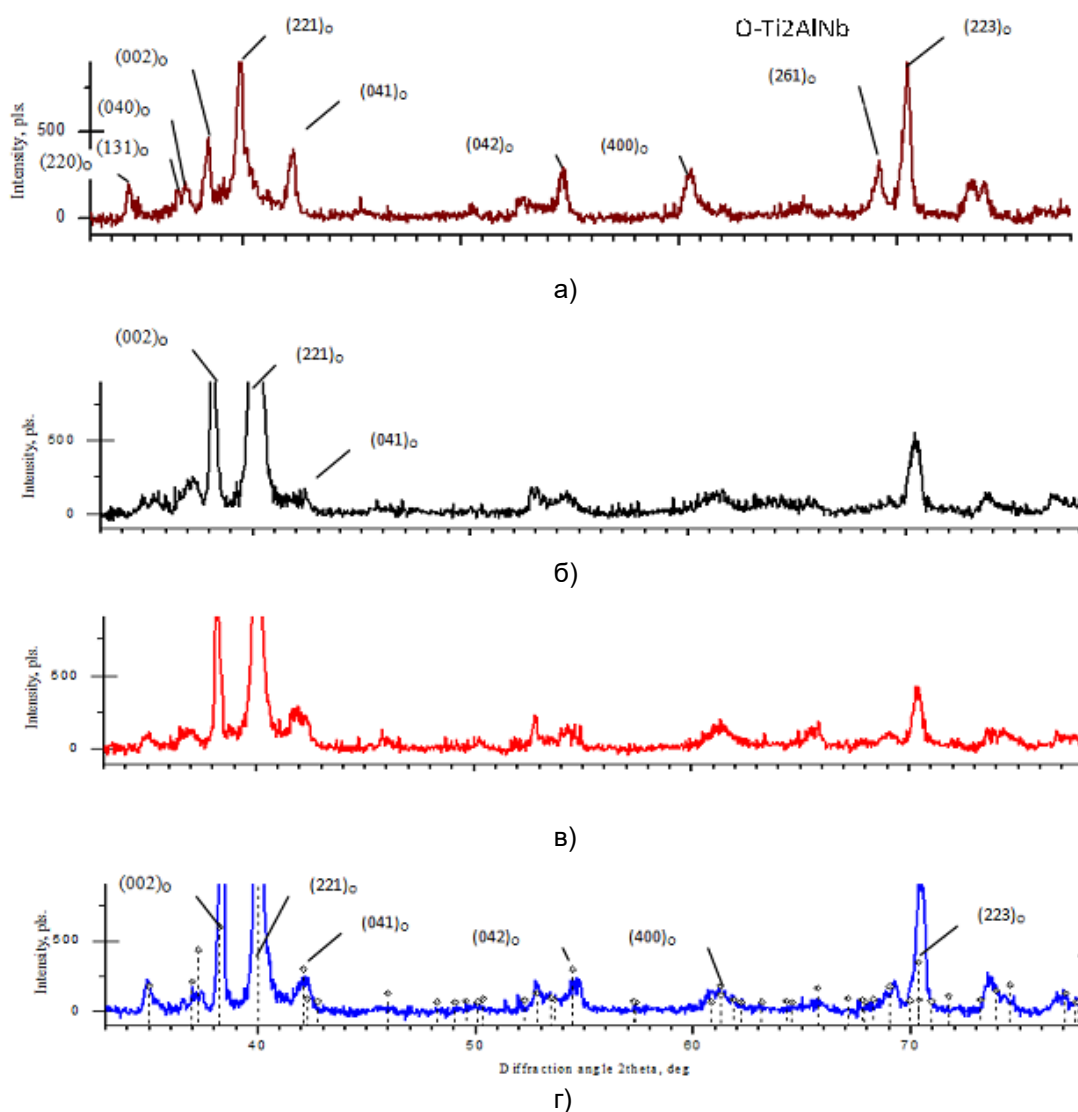
ИССЛЕДОВАНИЕ АБСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА СПЛАВОМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb

Результаты исследования водородсорбционных свойств показали, что давление при десорбции водорода резко возрастает при 500 °С. Таким образом, сплав Ti-23,5ат.%Al-

21ат.%Nb является высокотемпературным геттером. Результаты исследования сорбции/десорбции водорода приведены таблице 1.

Таблица 1 - Результаты сорбции/десорбции водорода сплава Ti-23,5ат%Al-21ат.%Nb

№	Температура, °С сорбции	Масс.% сорбции водорода	Температура °С десорбции	Масс. % десорбции водорода
1	450	0,133	790	0,112
2	500	0,162	750	0,137
3	550	0,289	750	0,261



а) 800 °С; б) 500 °С; в) 450 °С; г) 550 °С

Рисунок 3 - Результаты рентгенофазового анализа сплава Ti-23,5ат%Al-21,5ат%Nb после отжига в течение 2 ч при температурах

Таким образом, выявлено, что скорость сорбции/десорбции водорода зависит от температуры нагрева. Также важно отметить, что орторомбическая фаза Ti_2AlNb является хорошим поглотителем водорода. Это подтверждается поглощением водорода при достаточно низком давлении (около 45 Торр), и можно объяснить ускорением диффузии в системе Ti-Al, легированной Nb.

Результаты рентгенофазового анализа образцов после насыщения сплава Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb в среде водорода изменились существенным образом (рисунок 3). Прежде всего, эти изменения выражались в значительном (до 2-3 раз) росте интенсивности пиков, идентифицируемых как линии $\langle 221 \rangle$ и $\langle 002 \rangle$ орторомбической фазы Ti_2AlNb . Аналогичное увеличение интегральной интенсивности и интенсивности максимумов пиков с углом дифракции 2θ около $40,0^\circ$, соответствующего линии $\langle 221 \rangle$, и углом дифракции 2θ около $38,2^\circ$, соответствующего положению линии $\langle 002 \rangle$, оказались характерным для дифрактограмм всех образцов этого состава. Также видно, что на дифрактограммах появляются дополнительные пики, наиболее ярко выраженные в области углов дифракции от 48° до 53° . Насыщение водородом сплава Ti-23,5ат.%Al-21,5ат.%Nb не приводит к изменению фазового состава, и орторомбическая структура сохраняется (рисунок 3 б, в, г).

Наблюдается увеличение полуширины дифракционных линий, в том числе средней интенсивности. Как известно [11-12], уширению дифракционных пиков способствуют такие изменения кристаллической структуры, как: присутствие в рентгенографируемом объеме кристаллитов разного состава, в диапазоне области гомогенности с соответствующим диапазоном вариаций межплоскостного расстояния; последствия «холодной» деформации в виде остаточных напряжений, множественных деформационных дефектов упаковки, дробления блоков мозаики; при неоднородном распределении растворенного вещества в твердом растворе возникают упругие концентрационные напряжения, обусловленные изменением постоянной решетки при внедрении растворенных атомов. Таким образом, наблюдаемое уширение дифракционных линий можно связать с внедрением атомов водорода в кристаллическую структуру сплава на основе орторомбической $O-Ti_2AlNb$ -фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Изучена кинетика сорбции водорода сплавом Ti-23,5ат.%Al-21,5ат.%Nb в изотермических условиях при температурах 450, 500 и $550^\circ C$. Была получена зависимость массовой доли содержания водорода в образцах материала от температуры. Определено, что максимальное количество около 0,289 масс.% поглощенного водорода наблюдается у материала, сорбированного при температуре $550^\circ C$.

2. Обнаружено, что выделение водорода происходит в области температур $700...790^\circ C$. При этом, химический состав образцов материала практически не влияет на температурные режимы выделения водорода. Было установлено, что максимальное 85 % выделение водорода наблюдается у насыщенных при температуре $550^\circ C$.

3. Обнаружен рост интенсивности пиков, идентифицируемых как линии $\langle 221 \rangle$ и $\langle 002 \rangle$ орторомбической Ti_2AlNb -фазы после насыщения сплава Ti-23,5ат.%Al-21ат.%Nb в среде водорода. Показано, что увеличение полуширины большей части дифракционных линий, в том числе средней интенсивности, обусловлено внедрением атомов водорода в кристаллическую решетку орторомбической Ti_2AlNb -фазы.

Работа выполнена в рамках межгосударственного проекта по водородной энергетике при участии Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт «Прометей» (ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» г. Санкт-Петербург, РФ) и государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии» (ГНУ ИПМ), Минск, Республика Беларусь, Республиканского государственного предприятия «Национальный ядерный центр» РК, (РГП НЯЦ РК, г. Курчатов, РК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажажа В.М., Тихонов М.А., Шепелев А.Г. и др. // Вопросы атомн. науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2006. No 1. С. 145–152.
2. Выбор легирующих элементов для сплавов на основе алюминидов титана / А. О. Деменок, А. А. Ганеев, О. Б. Деменок, Б. А. Кулаков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия», 2013. – том 13. – № 1. – С. 95-102.

ИССЛЕДОВАНИЕ АБСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА
СПЛАВОМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb

3. Ильин, А. А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, И. С. Польшкин – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
4. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – 3-е изд. – М.: МИСиС, 1999. – 416 с; 4-е изд. 2005. – 432 с
5. Gamma Titanium Aluminides/Eds.: M. Peters, C. Leyens. – Wiley –VCH Warrendale, Pa, USA. 2003
6. Lototsky M.V., Yartys V.A., Pollet B.G., Bowman R.C. Metal hydride compressors: a review // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 5818-5851.
7. Д.С. Дюсамбаев, А.А. Шаймерденов, Л.В. Чекушина, И.Л. Тажобаева, Т.В. Кульсартов, Ю.Н. Гордиенко, Ж.А. Заурбекова, Е.Т. Коянбаев, И.М. Кукушкин, Е.А. Кенжин, А.О. Муканова «Детритизация облученного бериллия различных марок тдс методом»,- ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2014, т. 37, вып. 2, стр. 27-37.
8. Raghvan V. Al-Nb-Ti (Aluminum-Niobium-Titanium) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2012. – Vol. 33, №2. – P. 143-144.
9. Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П. Кризисные явления в металлогидридных устройствах хранения водорода // ТВТ. 2011. Т. 49. № 2. С. 256–264.
10. Артемов В.И., Лазарев Д.О., Яньков Г.Г., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П. Влияние неабсорбируемых газовых примесей на процессы тепломассообмена в металлогидридных устройствах для аккумулялирования и очистки водорода // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 6. С. 972.
11. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 631 с.
12. Имаев Р.М., Хисматуллин Т.Г., Оеринг М., Аппель Ф. Новые подходы к разработке сплавов на основе фаз γ -TiAl+ α_2 -Ti₃Al // Физика металлов и металловедение. – 2006. – №1. – С. 114-122.

Каракозов Батыржан Кумекбаевич, аспирант федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», e-mail: karabat62@mail.com.