

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ БЫСТРОЗАКАЛЁННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Zr-Ni

*Р.В. Ажажа, Ю.П. Бобров, А.М. Бовда, А.Е. Дмитренко, Л.В. Онищенко*

*ИФТТМТ Национального научного центра  
«Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина*

Проведено исследование процессов сорбции-десорбции водорода из сплавов системы  $Ti_{36-47}Zr_{28-40}Ni_{25}$  подвергнутых термообработке в среде водорода при температуре 400 °С в течение 1 и 10 ч. Приведены расшифровки спектра газов выделившихся при нагреве. Обнаружено, что выделение водорода происходит в широком температурном интервале 550...700 °С. Показано, что процесс десорбции является высокотемпературным и одностадийным. Исследовано влияние химического состава сплавов на способность накапливать водород и на температурные диапазоны газовой выделения.

## ВВЕДЕНИЕ

Водородная энергетика является перспективной альтернативой использованию невозобновляемых источников энергии, таких как нефть и газ. В первую очередь потому, что использование водорода является экологически чистым технологическим процессом. Одной из основных причин, препятствующих широкому применению водорода в энергетике, является проблема его мобильного хранения и транспортировки. Ключевыми требованиями к водород-аккумулирующим материалам есть: способность насыщаться как можно большим количеством водорода; способность отдавать накопленный водород при приемлемых значениях давления и температуры в пределах разумного времени; способность сохранять циклическую стабильность [1].

Известно, что металлы IV-V групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) легко образуют гидриды. Показано [2], что аморфные сплавы (АС) способны абсорбировать водород на 50% больше, чем кристаллические сплавы. Использование АС переходных металлов в качестве материалов для хранения водорода является весьма перспективным и широко исследуемым направлением. Возможно также использование АС в качестве датчика содержания водорода.

Известно [3], что соединения на основе Ti-Zr-Ni способны к значительному накоплению атомов водорода, его контролируемой отдаче и регенерации. Эти свойства, по-видимому, определяются в значительной мере особенностями их структурного состояния. Данные сплавы обладают целым спектром структурных состояний – от фаз Лавеса до аморфного и квазикристаллического в зависимости от химического состава и способа получения.

АС и квазикристаллические материалы на основе системы Ti-Zr-Ni имеют преимущество перед другими подобными материалами. Обладая большой способностью поглощать водород (вплоть до двух атомов водорода на каждый атом металла [4]), они относительно легко могут быть получены в стабильном состоянии и способны циклично накапливать и отдавать водород при низких значениях давления и температуры [5,6].

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов для получения сплавов системы Ti-Zr-Ni были использованы йодидный титан (99,98%), йодидный цирконий (99,98%) и электролитический никель (99,99%), которые подвергались совместному двукратному электронно-лучевому переплаву. Рассматривались следующие составы сплавов:

- |                            |                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1. $Ti_{47}Zr_{28}Ni_{25}$ | 4. $Ti_{41}Zr_{34}Ni_{25}$ | 7. $Ti_{36}Zr_{39}Ni_{25}$ |
| 2. $Ti_{46}Zr_{29}Ni_{25}$ | 5. $Ti_{40}Zr_{35}Ni_{25}$ |                            |
| 3. $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ | 6. $Ti_{38}Zr_{37}Ni_{25}$ |                            |

Быстрозакалённые ленты сплавов  $Ti_{36-47}Zr_{28-40}Ni_{25}$  получали в виде ленты толщиной 30...70 мкм методом спиннингования расплава в атмосфере очищенного аргона. Скорость закалки определялась скоростью вращения массивного медного барабана. Каждый состав закалялся при линейной скорости поверхности барабана 20 м/с, соответствующей скорости охлаждения  $10^5$  К/с. С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено [7], что при такой скорости охлаждения формируется аморфно-кристаллическая структура.

Насыщение образцов водородом проводилось из газовой фазы при давлении водорода 0,5 атм и температуре 400 °С, в течение 1 и 10 ч. Повышение температуры происходило со скоростью 5 °С/мин в атмосфере водорода. Перепад температур на границах области термообработки  $\pm 20$  °С. Остывание печи до 20 °С проходило в атмосфере водорода.

Насыщенные водородом образцы сплавов Ti-Zr-Ni исследовались на предмет десорбции при нагреве в вакууме в диапазоне температур 0...900 °С на установке с масс-спектрометром MX7203 [8].

Количество водорода, накопленного в образцах, определялось по общему привесу, путём прецизионного взвешивания образцов до и после процесса насыщения водородом.

Содержание кислорода и азота в образцах исследовалось с помощью газового анализатора TC-600 фирмы LEGO.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис.1 и 2 приведены графики изменения парциального давления водорода и общего давления при нагреве в диапазоне температур 0...900 °С, в вакууме быстрозакалённых сплавов Ti-Zr-Ni (скорость 20 м/с) после насыщения их водородом в течение 1 и 10 ч соответственно.

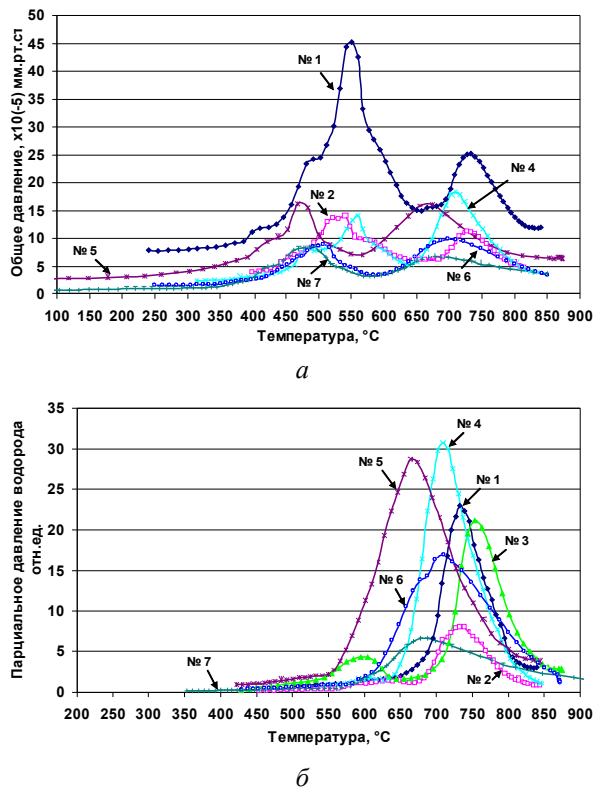


Рис.1. Изменение общего давления (а) и парциального давления водорода (б) при нагреве в вакууме гидрированного сплава Ti-Zr-Ni в диапазоне температур 0...900 °С после наводороживания в течение 1 ч

Из рис.1,а видно, что график десорбции имеет два пика газовой выделения: первый в диапазоне температур 400...600 °С, второй – 600...800 °С, однако, рассматривая рис.1,б, можно предположить, что водород выделяется только во втором пике. Сравнение рис.1 и 2 показывает, что время наводороживания сплавов самым существенным образом влияет на количество поглощенного водорода. Так при насыщении сплавов водородом в течение 10 ч количество выделившегося при термодесорбции газа увеличилось (в зависимости от химического состава) в 10...20 раз по сравнению с образцами, насыщенными в течение 1 ч.

Также можно заключить, что после 10 ч термообработки (ТО) в водороде процесс термодесорбции становится более стабильным в температурном интервале: все семь образцов разного состава выделяют водород в области температур 500...700 °С с максимумом около 600°С. Это говорит о том, что химический состав образцов в выбранном диапазоне практически не влияет на температурные режимы выделения водорода. Однако следует отметить, что

на всех четырёх графиках заметно, что сплав № 5 имеет минимальную температуру начала выделения водорода около 500 °С, и при этом имеет одни из лучших показателей по количеству выделившегося при нагреве водорода.

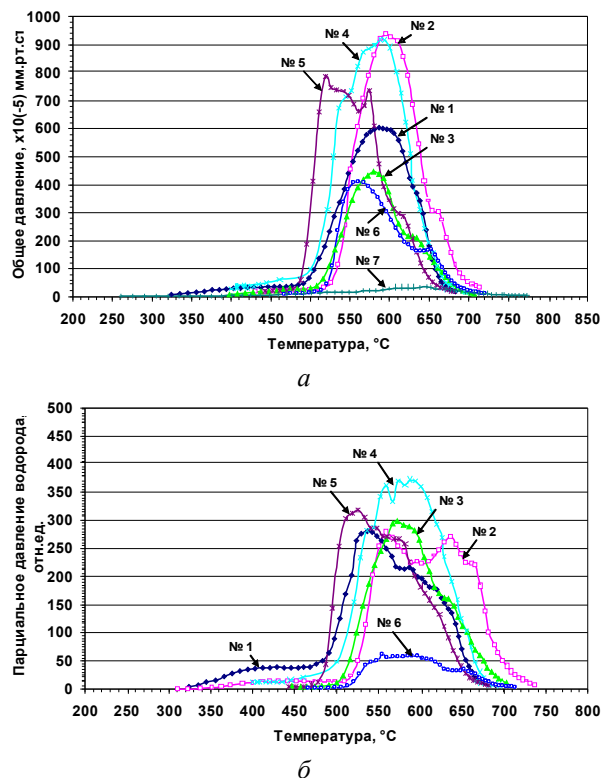


Рис.2. Изменение общего давления (а) и парциального давления водорода (б) при нагреве в вакууме гидрированного сплава Ti-Zr-Ni в диапазоне температур 0...900 °С после наводороживания в течение 10 ч

Для более полного и правильного анализа процесса термодесорбции необходимо рассмотреть расшифровку спектра газа, выделившегося при нагреве в вакууме гидрированного сплава системы Ti-Zr-Ni (рис.3).

Из графика видно, в процессе термодесорбции помимо водорода происходит выделение ещё ряда газов, таких как: CH<sub>4</sub> (16 масса), OH+NH<sub>3</sub> (17 масса), H<sub>2</sub>O (18 масса), CO+N<sub>2</sub> (28 масса), CO<sub>2</sub> (44 масса). Однако количество этих примесей очень мало по сравнению с количеством водорода, выделяющегося в процессе нагрева. Основные газовые составляющие выделяются в области температур 350...550 °С, до начала интенсивного выделения водорода. Наличие в гидрированном материале этих масс может быть связано с условиями проведения наводороживания, а именно, с использованием технического водорода и продолжительным временем нахождения материала на воздухе после процесса гидрирования. График, составленный по расшифровке спектра (см. рис.3), находится в полном соответствии с графиками, приведенными на рис.1 и 2. Сопоставляя их можно подтвердить предположение о том, что процесс термодесорбции водорода из образцов гидрированных быстрозакалённых сплавов системы Ti-Zr-Ni имеет одностадийный характер.

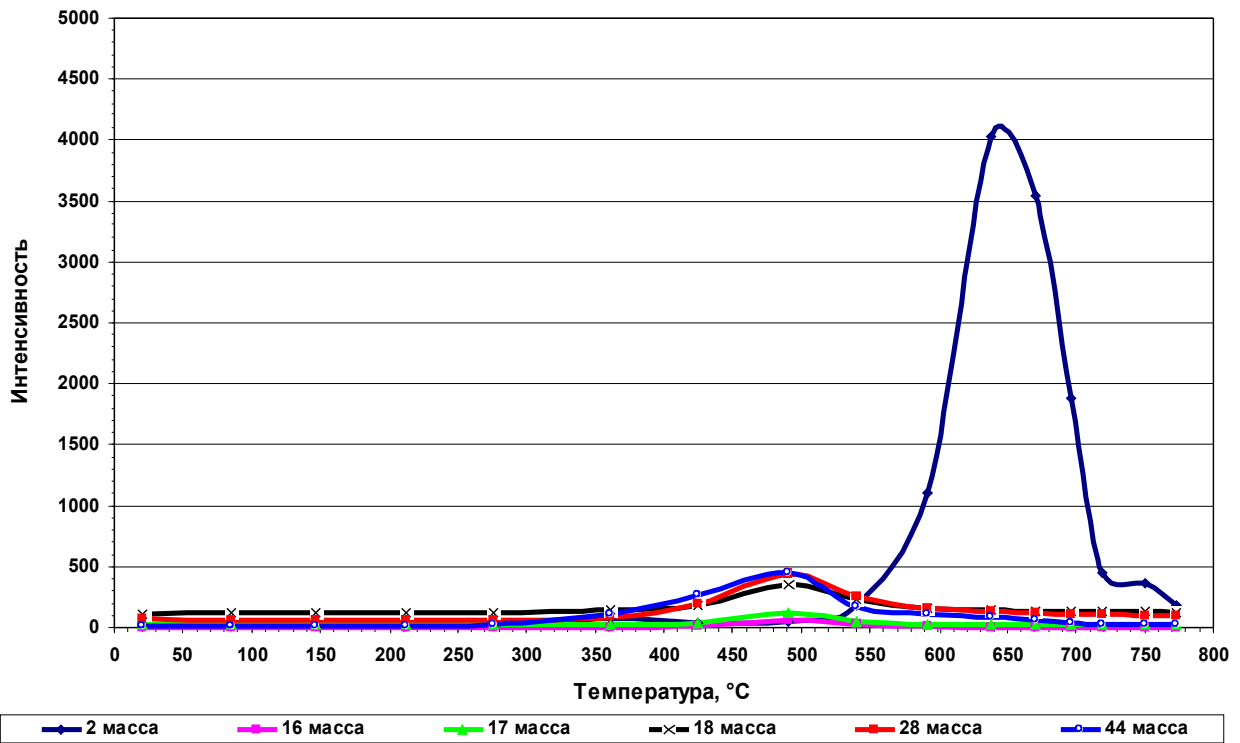


Рис.3. Расшифровка спектра газа, выделившегося при нагреве в вакууме гидрированного сплава Ti-Zr-Ni

Чтобы окончательно убедиться в вышесказанном, было проведено наводороживание одного из образцов в атмосфере очищенного водорода. Наводороживание проводилось при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 0,18...0,38 атм в течение 6 ч, в атмосфере водорода, выделившегося при нагреве порошка Nd-Fe-B до  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , с предварительным его отжигом в вакууме при температуре  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученный таким образом водород не имеет примесей обнаруженных по расшифровке спектра. На рис.4 приведены графики термодесорбции из гидрированного чистым водородом образца сплава № 5 (скорость закалки 25 м/с).

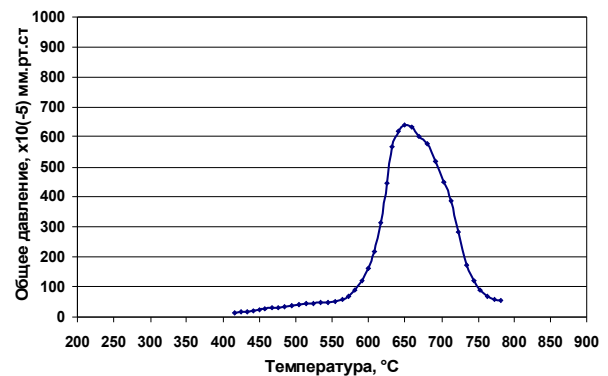
Из сравнения рис.4, а и б видно, что температурные диапазоны газовыделения, а также характер изменения общего давления и парциального давления водорода полностью совпадает.

Привес образцов сплавов Ti-Zr-Ni после наводороживания приведён в табл. 1.

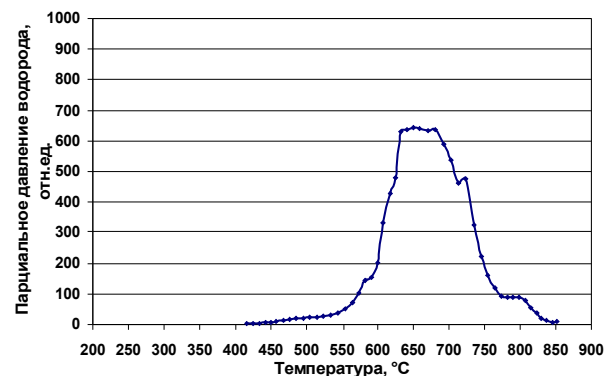
Таблица 1

Номер образца	Привес, мас. %	
	1 ч	10 ч
1	0,401	1,493
2	0,242	1,529
3	0,296	1,064
4	0,347	1,498
5	0,398	1,688
6	0,277	1,158
7	0,174	0,543

Из таблицы видно, что максимальный привес имеют образцы № 5 и 2. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными при исследовании термодесорбции (см. рис.1 и 2), там также максимальное количество водорода выделялось из образцов № 2, 4, 5.



а



б

Рис.4. Изменение общего давления (а) и парциального давления водорода (б) при нагреве в вакууме гидрированного сплава Ti-Zr-Ni в диапазоне температур 0...900 °C после наводороживания в течение 6 ч чистым водородом

Сплавы на основе Ti-Zr-Ni интенсивно поглощают не только водород, но и другие газы. Поэтому в процессе получения образцов сплавов, возможно их загрязнение газовыми примесями. Для установления степени загрязнения образцов на разных стадиях экс-

перимента досліджувалося вміст в зразках активних газових примісесей, таких як кислород і азот. Вміст кислорода і азота в зразку сплаву № 5 на різних стадіях експеримента приведено в табл. 2.

Таблиця 2

Состояние образца	Содержание кислорода, мас. %	Содержание азота, мас. %
Литой сплав	0,064	0,0023
Быстрая закалка	0,132	0,0033
ТО в H <sub>2</sub> 1 ч	0,458	0,0042
ТО в H <sub>2</sub> 10 ч	0,760	0,0453

Таким образом, при анализе результатов гидрирования (при гидрировании техническим водородом) по общему привесу необходимо учитывать вклад по кислороду.

### ВЫВОДЫ

Проведено исследование процесса термодесорбции водорода из образцов быстрозакалённых сплавов системы Ti-Zr-Ni, насыщенных водородом из газовой фазы.

Обнаружено, что выделение водорода происходит в одну стадию в области температур 500...700 °С с максимумом около 600 °С. При этом, химический состав образцов (в выбранном диапазоне) практически не влияет на температурные режимы выделения водорода.

Выявлено, что в процессе термодесорбции помимо водорода происходит выделение следующих газовых компонент: CH<sub>4</sub>, OH+NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO+N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>. Однако количество этих примесей очень мало по сравнению с количеством выделяющегося водорода, и их выделение происходит раньше начала выделения водорода.

Обнаружено, что после насыщения водородом максимальное количество накопленного водорода имеют образцы следующих составов: Ti<sub>46</sub>Zr<sub>29</sub>Ni<sub>25</sub> и Ti<sub>40</sub>Zr<sub>35</sub>Ni<sub>25</sub>.

Установлено, что в процессе получения быстрозакалённых сплавов и насыщения их техническим водо-

родом происходит частичное загрязнение образцов кислородом до 0,76 мас. %.

Наибольший интерес для дальнейшего исследования представляет состав Ti<sub>40</sub>Zr<sub>35</sub>Ni<sub>25</sub>, так как помимо максимальной поглотительной способности, он имеет минимальную температуру начала выделения водорода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б.П. Тарасов. Проблемы и перспективы создания материалов для хранения водорода в связанном состоянии // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2006, №2(34), с.11-17.
2. И.В.Золотухин. *Физические свойства аморфных металлических материалов*. М.: «Металлургия», 1986, 176 с.
3. А.Д. Рудь, А.М. Лахник, Г.М. Зелинская, А.Е. Перекос и др. Водородаккумуляционные свойства низкоразмерных систем на основе Ti-Zr- и Al-Mg-сплавов. // *IX International Conference ICHMS 2005*, с.132-133.
4. В.I.Weher., J.Meinhardt, U.Koster, H.Alves, N.Eliaz, and D.Eliezzer. Oxidation and hydrogenation of quasicrystals // *Mat. Sci. & Eng. A*. 1997, v.226-228, p.1008-1011.
5. J.Y.Kim, P.C.Gibbons and K.K.F.elton. Hydrogenation of Pd-coated samples of the Ti-Zr based icosahedral Phase and related crystalline phases // *J. Alloys and Compounds*. 1998, v.266, p.311.
6. K.F. Kelton Ti/Zr-Based quasicrystals-formation, structure and hydrogen storage properties // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1999, v.553, p.471-482.
7. А.М. Бовда, А.Е. Дмитренко, Д.Г. Малыхин, Л.В. Онищенко, В.Н. Пельх. Структура и свойства быстрозакалённых циркониевых сплавов // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2007, № 4, с.173-178.
8. В.М. Ажажа, Ю.П. Бобров, А.М. Бовда, В.А. Бовда, А.Е. Дмитренко, С.Д. Лавриненко, Л.В. Онищенко, А.С. Тортика. Исследование газовой выделения при нагреве в вакууме гидрированного сплава Nd-Fe-B // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2006, № 1, с.156-159.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СОРБЦІЇ-ДЕСОРБЦІЇ ВОДНЮ ІЗ ШВИДКОЗАГАРТОВАНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti-Zr-Ni

*Р.В. Ажажа, Ю.П. Бобров, О.М. Бовда, О.Є. Дмитренко, Л.В. Онищенко*

Проведено дослідження процесів сорбції-десорбції водню із сплавів системи Ti<sub>36-47</sub>Zr<sub>28-40</sub>Ni<sub>25</sub> підданих термообробці в середовищі водню при температурі 400 °С протягом 1 і 10 годин. Приведені розшифровки спектру газів, що виділилися при нагріві. Виявлено, що виділення водню відбувається в широкому температурному інтервалі 550...700 °С. Показано, що процес десорбції є високотемпературним і одностадійним. Досліджений вплив хімічного складу сплавів на здатність накопичувати водень і на температурні діапазони газовиділення.

## RESEARCH OF PROCESSES OF SORPTION-DESORPTION OF HYDROGEN FROM THE RAPIDLY QUENCHED ALLOYS OF THE Ti-Zr-Ni SYSTEM.

*R.V. Azhazha, Yu.P. Bobrov, A.M. Bovda, A.E. Dmitrenko, L.V. Onishenko*

Research of processes of sorption of hydrogen from the alloys of the system Ti<sub>36-47</sub>Zr<sub>28-40</sub>Ni<sub>25</sub> is subjected to heat treatment in the environment of hydrogen at the temperature of 400 °С in the flow of 1 and 10 hours. Decoding of spectrum of gases of gassing at heating are resulted. It is revealed, that the gassing of hydrogen takes place in the wide temperature interval 550...700 °С. It is shown, that the process of desorption is high temperature and single-stage. Influence of chemical composition of alloys on ability to accumulate hydrogen and on the temperature ranges of gassing is investigated.