

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Ff, 61.72.Yx, 66.30.jp, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 88.30.rd

### Структура и водородсорбционные свойства сплава (Ti<sub>0,34</sub>Zr<sub>0,66</sub>)Mn<sub>1,1</sub>V<sub>0,1</sub>

В. А. Дехтяренко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев, Украина*

Методами оптической микроскопии и рентгеновского фазового анализа изучены микроструктура и фазовый состав сплава (Ti<sub>0,34</sub>Zr<sub>0,66</sub>)Mn<sub>1,1</sub>V<sub>0,1</sub> в литом состоянии, а также фазовый состав продуктов гидрирования. Установлено, что введение ванадия не влияет на процесс сорбции водорода. Показано, что увеличение водородной ёмкости сплава и термической стабильности полученного гидрида связано с перераспределением атомов в тетраэдрических порах.

Методами оптичної мікроскопії та рентгенівського фазового аналізу вивчено мікроструктуру і фазовий склад стопу (Ti<sub>0,34</sub>Zr<sub>0,66</sub>)Mn<sub>1,1</sub>V<sub>0,1</sub> у литому стані, а також фазовий склад продуктів гідрювання. Встановлено, що введення ванадію не впливає на процес сорбції водню. Показано, що збільшення водневої місткості стопу та термічної стабільності одержаного гідриду пов'язане з перерозподілом атомів по тетраедричних порах.

The microstructure and phase composition of cast (Ti<sub>0,34</sub>Zr<sub>0,66</sub>)Mn<sub>1,1</sub>V<sub>0,1</sub> alloy as well as its phase composition in hydrogenated conditions are studied by optical microscopy and X-ray phase analysis. As found, the vanadium addition does not affect the hydrogen sorption kinetics. As shown, the increasing of both the hydrogen capacity of the alloy and the thermal stability of the resulting hydride is associated with the redistribution of atoms in tetrahedral pores.

**Ключевые слова:** фаза Лавеса, тетраэдрические пустоты, гидрирование, дегидрирование, водородная ёмкость.

*(Получено 2 марта 2015 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что использование для хранения водорода

сплавов со структурой типа  $AB_2$  (фаза Лавеса) очень перспективно [1]. В сплавах данной группы за счёт частичной замены компонентов А и В возможно варьировать все параметры процесса гидрирования, такие как водородная ёмкость, кинетика сорбции–десорбции. Основным представителем данного класса накопителей водорода является  $TiMn_2$  [1].

В работе [2] было показано, что частичная замена титана цирконием  $(Ti_{0,95}Zr_{0,05})Mn_{2-x}$ , ( $x = -0,05, 0,00, 0,05, 0,15, 0,35$ ), а также изменение содержания марганца в пределах  $-0,05 \leq x \leq 0,05$  приводит к увеличению водородной ёмкости, а при  $0,05 \leq x \leq 0,35$  — к её уменьшению. Авторами [3] было показано, что снижение количества марганца до нижней границы области гомогенности фазы Лавеса  $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$  и значительная замена титана цирконием существенно влияет как на водородную ёмкость, так и на кинетику процесса.

Авторами [4] было установлено, что введение ванадия в сплавы системы  $Ti-Zr-Mn$  позволяет ещё больше расширить концентрационную область существования фазы Лавеса.

Цель данного исследования состоит в определении влияния частичной замены марганца ванадием в сплаве системы  $Ti-Zr-Mn$  на водородную ёмкость и кинетику процесса сорбции–десорбции. В основе исследования лежит сравнение сплава  $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1}$  (здесь и далее сплавы приведены в виде формульного состава) со сплавом  $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$ , водородсорбционные свойства которого описаны в [3].

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплав изготовлен методом электродуговой плавки в лабораторной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. В качестве исходных компонентов были использованы йодидный  $Ti$  — 99,95, йодидный  $Zr$  — 99,975, электролитический  $Mn$  — 99,9, электролитический  $V$  — 99,5. Химический состав сплава определяли методом флуоресцентного рентгеноспектрального анализа на спектрометре  $VRA-30$ . Совпадение с номинальным составом наблюдалось в пределах погрешности измерений ( $\pm 0,03\%$ ). Данный материал сравнивали с ранее полученным тем же способом сплавом  $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$  [3]. Состав сплавов представлен в таблице.

Структуру сплава изучали на оптическом микроскопе «Neophot 32» при увеличении до  $\times 1000$ .

Фазовый состав и параметры кристаллических решёток определяли методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М со стандартным гониометром ГУР-8 в монохроматизированном  $FeK_{\alpha}$ -излучении.

ТАБЛИЦА. Номинальный состав сплавов.

Формульный состав	Состав сплава, ат. %			
	Ti	Zr	Mn	V
$(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$	15,4	30,2	54,4	—
$(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$	15,4	30,2	49	5,4

Взаимодействие сплава с водородом изучали по методу Сиверта в установке ИВГМ-2М [5], при комнатной температуре и давлении  $\cong 0,23$  МПа.

Десорбцию водорода из продуктов гидрирования исследовали на автоматизированном дилатометрическом комплексе (АДК) с масс-спектрометрической приставкой, сконструированной в Институте металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, для исследования физических процессов, которые происходят при нагревании порошковых компактов [6].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура сплава (рис. 1) как легированного, так и нелегированного ванадием, состоит из больших кристаллов интерметаллида  $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{V}, \text{Mn})_{2-x}$ , по границам зёрен которых обнаружено присутствие незначительного количества твёрдого раствора  $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Mn})$ .

Согласно данным рентгеновского фазового анализа, легированный ванадием сплав состоит из интерметаллида  $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{V}, \text{Mn})_{2-x}$  с параметрами элементарной ячейки  $a = (0,5064 \pm 0,0009)$  нм,  $c = (0,8318 \pm 0,0009)$  нм (для нелегированного ванадием сплава  $a = (0,5051 \pm 0,0009)$  нм,  $c = (0,8297 \pm 0,0007)$  нм), а также подтвер-

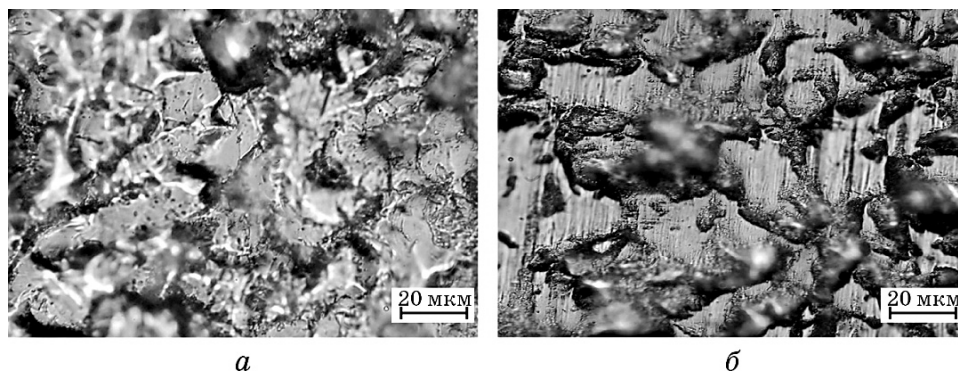


Рис. 1. Микроструктура литого сплава: *a* — легированного ванадием, *б* — нелегированного.

ждено присутствие следов твёрдого раствора. Частичная замена марганца ванадием привела к увеличению параметра решётки, а соответственно, и к увеличению размера тетраэдрических пор, что может привести к увеличению водородной ёмкости сплава.

Исходя из диаграммы состояния бинарной системы Ti–Mn [7], область гомогенности фазы Лавеса находится в пределах 64–70 ат. % Mn. В работе [3] было показано, что в системе Ti–Zr–Mn область существования фазы Лавеса расширяется до 54,4 ат. % Mn. Из полученных данных рентгеновского фазового анализа можно сделать вывод, что введение ванадия позволило снизить содержание марганца до состава  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$  при сохранении структуры фазы Лавеса (состав нелегированного  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ ). В работе [8] было дано объяснение факту расширения области гомогенности фазы Лавеса ниже 50 ат. % марганца. При образовании фазы часть атомов компонента А (в данном случае титана) переходит на незаполненные позиции компонента В (марганца).

Частичная замена марганца ванадием не повлияла на кинетику гидрирования. Процесс гидрирования нелегированного ванадием сплава описан в [3]. Активация поверхности образца в обоих случаях начинается с первых минут контакта с водородосодержащей средой. Как и для нелегированного ванадием сплава при наводороживании происходит полное разрушение образца до состояния порошка, из-за высокой скорости протекания процесса и низкой температуры гидрирования, а, следовательно, недостаточности времени для релаксации напряжений.

Согласно данным рентгеновского фазового анализа продукта гидрирования сплава  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ , в нем присутствуют гидрид на основе фазы Лавеса  $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{V}, \text{Mn})_{2-x}\text{H}$  с параметрами элементарной ячейки  $a = (0,5476 \pm 0,0009)$  нм,  $c = (0,8996 \pm 0,0009)$  нм (для нелегированного ванадием сплава  $a = (0,5476 \pm 0,0009)$  нм,  $c = (0,8995 \pm 0,0009)$  нм), а также имеются следы гидрида на основе твёрдого раствора. Полученные данные совпадают с результатами [9] в том что, при гидрировании не происходит изменение в структуре металлической матрицы, а лишь происходит изотропное увеличение объёма элементарной ячейки на 20%.

После гидрирования водородная ёмкость для сплава  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$  при комнатной температуре и атмосферном давлении составила  $C_{\text{H}} = 2,06\%$  масс. (по взвешиванию), а через 30 мин. выдержки на воздухе водородная ёмкость снизилась до 2,0% масс. (для сплава  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$   $C_{\text{H}} = 1,8\%$  масс.). При дальнейшем увеличении времени выдержки на воздухе изменение массы не фиксировалось.

В работе [10] показано, что в гексагональной структуре  $\text{AB}_2$  имеется три вида тетраэдрических пустот, уменьшающихся в следующей последовательности  $[\text{A}_2\text{B}_2] > [\text{AB}_3] > [\text{B}_4]$ . В сплавах данного типа во-

дород преимущественно занимает пустоты  $[\text{A}_2\text{B}_2]$ , в которых содержится максимальное количество компонента А (титан, цирконий), более активного к водороду. Увеличение стабильной водородной ёмкости сплава  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$  по сравнению с  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$  можно объяснить, во-первых, перераспределением активных к водороду металлических атомов в тетраэдрических пустотах, а также увеличением доли гидридообразующего компонента.

В соответствии с масс-спектрометрическими исследованиями продукта гидрирования сплава  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$  установлено, что выделение водорода гидридом в вакууме (при начальном давлении  $4 \cdot 10^{-3}$  Па) начинается при комнатной температуре, при  $300^\circ\text{C}$  достигается максимальная скорость, а при  $400^\circ\text{C}$  происходит полная десорбция (рис. 2).

Сравнивая кривые (рис. 2), можно констатировать, что введение ванадия привело к увеличению температуры как максимального выделения водорода, так и полной десорбции сплава. В работе [11] наблюдалось подобное увеличение термической стабильности гидрида при исследовании сплава  $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{Mn}_{1,2}\text{V}_{0,1}$ . Авторы [11] связывают данное явление с увеличением количества компонента А (титана, имеющего сильное сродство к водороду), находящегося на незаполненных позициях компонента В (марганца), что в свою очередь могло привести к преобразованию части тетраэдрических пустот  $[\text{A}_2\text{B}_2]$  в  $[\text{A}_3\text{B}]$  и  $[\text{AB}_3]$  в  $[\text{A}_2\text{B}_2]$ .

Для сплава  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ , как и для  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ , было выполнено исследование влияния циклирования на процессы сорбции–десорбции. Второй цикл сорбции выполнялся при тех же параметрах гидрирования, что и первый (комнатная температура и абсолютное давление 0,23 МПа). Процесс поглощения сплавом  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ , как и  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ , начался с первых секунд контакта образца с водородом.

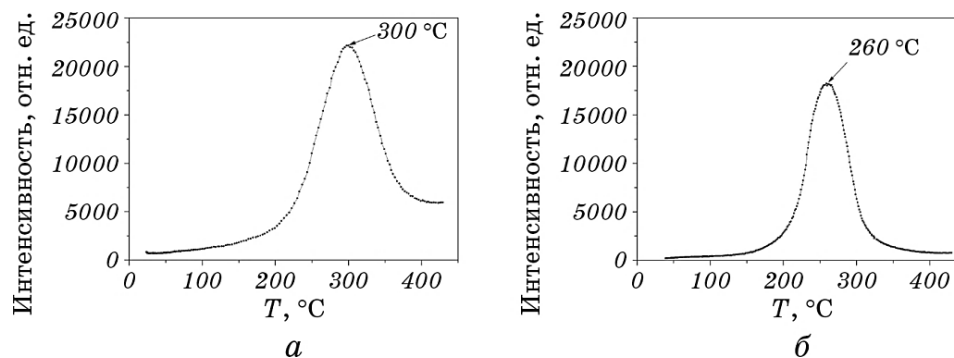


Рис. 2. Зависимость интенсивности выделения водорода от температуры: а —  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ , б —  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$ .

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Частичная замена марганца ванадием не повлияла на структуру сплава. Кинетика поглощения водорода для нелегированного и легированного ванадием сплава совпадает, однако при наличии ванадия возрастает стабильная водородная ёмкость.
2. Увеличение водородной ёмкости сплава и термической стабильности полученного гидрида связано с перераспределением атомов в тетраэдрических порах.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Bobet and B. Darriet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, No 8: 767 (2000).
2. J. L. Bobet, B. Chevalier, and T. B. Darrie, *Intermetallics*, **8**: 359 (2000).
3. В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, *Порошковая металлургия*, № 5/6: 129 (2013).
4. S. V. Mitrokhin, T. N. Bezuglaya, and V. N. Verbetsky, *J. Alloys Compd.*, **330–332**: 146 (2002).
5. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Заводская лаборатория*, **7**: 41 (1990).
6. О. М. Ивасишин, В. Т. Черепин, В. Н. Колесник, М. М. Гуменюк, *Приборы и техника эксперимента*, **3**: 147 (2010).
7. S. Samboshi, N. Masahashi, and S. Hanada, *J. Alloys Compd.*, **352**: 210 (2003).
8. S. V. Mitrokhin, T. N. Smirnova, V. A. Somenkov, V. P. Glazkov, and V. N. Verbetsky, *J. Alloys Compd.*, **356–357**: 80 (2003).
9. S. V. Mitrokhin, *J. Alloys Compd.*, **404–406**: 80 (2005).
10. В. Н. Вербецкий, С. В. Митрохин, *Материаловедение*, **1**: 48 (2009).
11. E. A. Anikina and V. N. Verbetsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**: 1344 (2011).

#### REFERENCES

1. J. L. Bobet and B. Darriet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, No. 8: 767 (2000).
2. J. L. Bobet, B. Chevalier, and T. B. Darrie, *Intermetallics*, **8**: 359 (2000).
3. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Nos. 5/6: 129 (2013) (in Ukrainian).
4. S. V. Mitrokhin, T. N. Bezuglaya, and V. N. Verbetsky, *J. Alloys Compd.*, **330–332**: 146 (2002).
5. G. F. Kobzenko and A. A. Shkola, *Zavodskaya Laboratoriya*, **7**: 41 (1990) (in Russian).
6. O. M. Ivasishin, V. T. Cherepin, V. N. Kolesnik, and M. M. Gumenyuk, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, **3**: 147 (2010) (in Russian).
7. S. Samboshi, N. Masahashi, and S. Hanada, *J. Alloys Compd.*, **352**: 210 (2003).
8. S. V. Mitrokhin, T. N. Smirnova, V. A. Somenkov, V. P. Glazkov, and V. N. Verbetsky, *J. Alloys Compd.*, **356–357**: 80 (2003).
9. S. V. Mitrokhin, *J. Alloys Compd.*, **404–406**: 80 (2005).
10. V. N. Verbetsky and S. V. Mitrokhin, *Materialovedenie*, **1**: 48 (2009) (in Russian).
11. E. A. Anikina and V. N. Verbetsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**: 1344 (2011).