

Особенности взаимодействия с водородом порошковых композиционных материалов на основе гидрирующихся интерметаллидов

С. М. Солонин, Т. И. Братанич

Композиционные гидрирующиеся материалы получали прессованием смесей порошков интерметаллидов Ti_2Ni , $TiFe$ и $LaNi_5$ и металлов-связок (медь и никель) с последующим спеканием брикетов. Изучали характеристики гидрирования этих материалов при повышенном давлении водорода, а также объемные изменения и характер разрушения при гидрировании. Установлено, что гидрирование интерметаллидов в составе композитов существенно облегчается в сравнении с наводороживанием чистых интерметаллических соединений. Образцы спеченных композитов при гидрировании увеличивались в объеме пропорционально количеству поглощенного водорода, не разрушились и сохранили высокую прочность.

Применение аккумуляторов водорода в автомобильной промышленности за рубежом и научно-технические разработки в этой области связаны с тремя интерметаллидами, поглощающими водород при комнатной температуре — $TiFe$, $LaNi_5$ и Ti_2Ni [1]. В Институте проблем материаловедения НАН Украины эти интерметаллиды синтезированы методом порошковой металлургии и исследованы их сорбционные характеристики [2, 3].

При использовании гидрирующихся интерметаллидов возникают следующие проблемы. Внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку с образованием гидрида приводит к увеличению удельного объема решетки приблизительно на 25%, вследствие чего куски интерметаллида разрушаются с образованием дисперсных порошков. Такие порошковые массы имеют очень низкую теплопроводность (из-за больших контактных сопротивлений), а мелкие поры создают существенное гидравлическое сопротивление потоку водорода. Это значительно ухудшает практически важные кинетические характеристики сорбции и десорбции водорода, поскольку скорость прямой (экзотермической) и обратной (эндотермической) реакций непосредственно связана со скоростью отвода и подвода тепла и водорода. Кроме того, тонкий порошок уносится газовым потоком, что приводит к загрязнению системы. Миграция порошка в контейнере может вызвать его локальное уплотнение, называемое слеживанием, которое может привести к разрушению контейнера под действием растягивающих напряжений.

Эти проблемы решаются путем создания композиционных материалов, состоящих из частиц интерметаллида или его гидрида, связанных матрицей из пластичного не разрушающегося при гидрировании высокотеплопроводного металла. Таким образом, создание композиционных сорбирующих материалов преследует цель повышения теплопроводности материала и надежного закрепления дисперсных гидридных частиц в объеме сорбента.

© С. М. Солонин, Т. И. Братанич, 2008

В литературе описаны многочисленные попытки получить композиционные гидрирующиеся материалы [4—6], хотя создать неразрушающиеся композиты, отвечающие сложному комплексу предъявляемых к ним требований, не удалось.

В настоящей работе композиционные гидрирующиеся материалы получали прессованием смесей порошков интерметаллидов Ti_2Ni , $TiFe$ и $LaNi_5$ и металлов-связок (медь и никель) с последующим спеканием брикетов. Изучали характеристики гидрирования этих материалов при повышенном давлении водорода, а также объемные изменения и характер разрушения при гидрировании.

Кривые, представленные на рис. 1, характеризуют зависимость сорбционной емкости от температуры гидрирования при давлении водорода 0,1 МПа для синтезированного спеканием интерметаллида Ti_2Ni и композита 63% (мас.) Ti_2Ni —37% (мас.) Ni^* . В спеченном композиционном материале 63 Ti_2Ni —37 Ni с помощью рентгенографического анализа, помимо двух основных фаз, обнаружено присутствие фазы $TiNi$, образовавшейся в результате взаимодействия Ti_2Ni со связкой в процессе спекания.

В указанных условиях полное гидрирование чистого интерметаллида без связки не достигается, а композит поглощает водород очень активно и его сорбционная емкость в два раза превышает емкость исходного Ti_2Ni . Максимальная удельная водородоемкость композита в расчете на массу зашихтованного Ti_2Ni составила 300 мл/г, что указывает на полноту насыщения интерметаллида водородом. Пористый спеченный образец из исходного Ti_2Ni удалось прогидрировать до емкости 300 мл/г при комнатной температуре лишь при давлении водорода 6 МПа. Этот результат свидетельствует о сильном каталитическом воздействии никелевой связки на кинетику гидрирования Ti_2Ni . Можно, по-видимому,

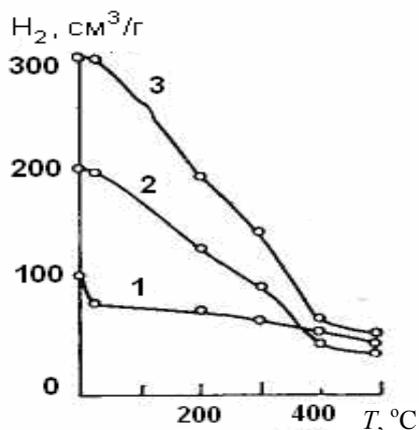


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости от температуры гидрирования при давлении водорода 0,1 МПа для спеченного интерметаллида Ti_2Ni (1) и композита 63 Ti_2Ni —37 Ni (2), а также водородоемкости Ti_2Ni в составе композита (3).

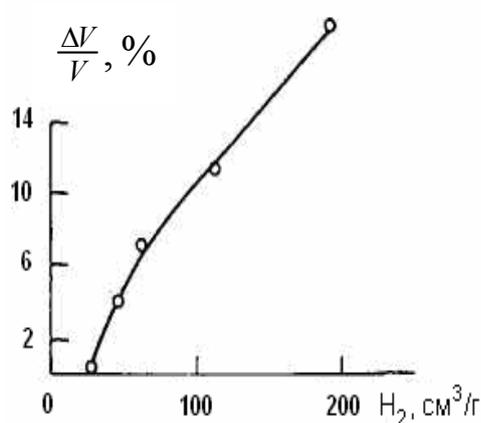


Рис. 2. Зависимость объемных изменений композита 63 Ti_2Ni —37 Ni от количества поглощенного водорода.

* Здесь и далее составы композитов приведены в % (мас.).

утверждать, что процесс гидрирования Ti_2Ni в композите существенно облегчается в сравнении с наводороживанием исходного Ti_2Ni .

Образцы композиционного материала увеличивались в объеме при гидрировании, причем увеличение объема почти пропорционально количеству поглощенного водорода при последовательном гидрировании (рис. 2). “Распухание” достигает 20% (об.) при гидрировании композита до максимального значения 200 мл/г. При последующих циклах гидрирования образцы композита уже практически не меняют своих размеров, поскольку при этом емкость уже не увеличивается.

Образцы композиционного материала $63Ti_2Ni—37Ni$ сохранили целостность при предельном гидрировании, хотя, как показало микроскопическое исследование, их поверхность была покрыта сетью микротрещин. В то же время образец спеченного исходного Ti_2Ni в процессе максимального гидрирования разрушился до состояния дисперсного порошка.

Таким образом, методом порошковой металлургии из смесей порошков интерметаллида и никелевой связки можно получить композит $63Ti_2Ni—37Ni$ с высокой водородоемкостью и не разрушающийся при гидрировании.

Композиционный материал $43TiFe—57Ni$, полученный прессованием и спеканием смесей порошков, подвергали активации по следующему режиму. Образцы вакуумировали с нагревом до $450\text{ }^\circ\text{C}$, затем на горячие образцы подавали водород под давлением 4 МПа. Количество поглощенного водорода определяли объемным методом при нагреве образцов до $150\text{ }^\circ\text{C}$. Исходный спеченный интерметаллид $TiFe$ имел водородоемкость $185\text{ см}^3/\text{г TiFe}$, а композит — $84\text{ см}^3/\text{г комп.}$ или $195\text{ см}^3/\text{г TiFe}$. Это свидетельствует о предельном гидрировании интерметаллида в составе композита. После шести циклов гидрирования объем композита увеличился на 10,5%, образцы не разрушились и сохранили высокую прочность. Как и в случае композита на основе Ti_2Ni , поверхность прогидрированных образцов была покрыта микротрещинами. На рис. 3 показан характер микрорастрескивания поверхности образца без разрушения его в целом для прогидрированного композиционного материала $43TiFe—57Ni$. Однако если композит $TiFe—Ni$ проигрывает чистому интерметаллиду по массовой удельной водородоемкости, то удельные объемные величины водородоемкости у них равны. Это объясняется тем, что пористость слоя насыпанного исходного интерметаллида составляет примерно 70, а пористость спеченных блоков композита — 30%, поэтому даже в составе композита в контейнер помещается столько же интерметаллида, сколько его помещается в этот же контейнер в свободно насыпанном состоянии.

Композиты $50LaNi_5—50Ni$ и $50LaNi_5—50Cu$ получали прессованием и спеканием смесей плавленного $LaNi_5$ с медью и никелем. Рентгенофазовый анализ спеченных образцов показал, что, если в композите на никелевой связке присутствуют две фазы (интерметаллид и чистый никель), в материалах на медной связке обнаружено присутствие оксида La_2O_3 , связующей же фазой оказалась не медь, а медно-никелевый твердый раствор. Это объясняется, по-видимому, тем, что при спекании лантан из интерметаллида частично окисляется кислородом, содержащимся в меди, а высвободившийся никель взаимодействует с медью, образуя твердый

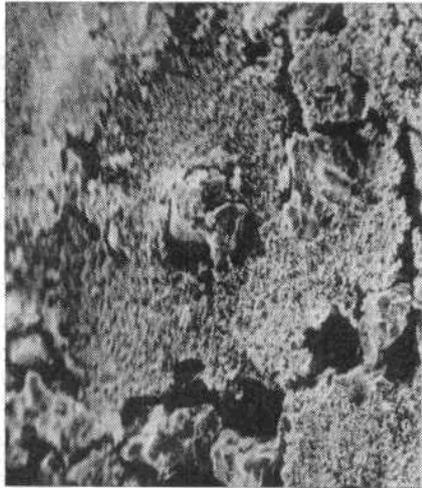


Рис. 3. Микрорастрескивание поверхности композита $43\text{TiFe}-57\text{Ni}$ после гидрирования, $\times 100$.

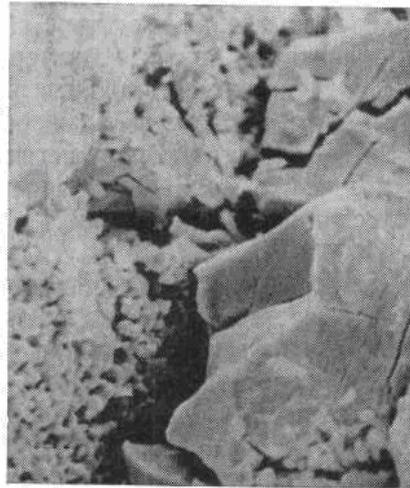


Рис. 4. Продукты разрушения при гидрировании образцов композита LaNi_5-Ni , $\times 750$.

раствор. Таким образом, если в композите LaNi_5-Ni нет взаимодействия между связкой и интерметаллидом, то в композите LaNi_5-Cu такое взаимодействие обнаружено.

Указанные материалы гидрировали под давлением водорода 2,5 МПа при комнатной температуре. Обнаружено существенное активирующее влияние связки: если исходный LaNi_5 начал поглощать водород через 22 ч, то композиты поглощали его через 2 ч после подачи водорода. Полная сорбция в расчете на массу LaNi_5 ($175 \text{ см}^3/\text{г}$) была достигнута за 48, а на композитах — за 18 ч. Образцы композита $50\text{LaNi}_5-50\text{Ni}$ при первом гидрировании разрушились и превратились в порошок. На рис. 4 представлена поверхность разрушения этого материала, хорошо видна растрескавшаяся и увеличившаяся в объеме частица LaNi_5 и не имеющая с ней адгезионной связи окружающая мелкозернистая никелевая связка. Образцы композита $50\text{LaNi}_5-50\text{Cu}$ и после 20 циклов не разрушились, сохранили высокую прочность при увеличении объема на 20%, их поверхность покрылась сетью трещин. Десорбция водорода для этих образцов составила $60 \text{ см}^3/\text{г}$, что в пересчете на LaNi_5 равно $120 \text{ см}^3/\text{г}$. Снижение емкости LaNi_5 в этом композите объясняется, по-видимому, частичным окислением лантана в процессе спекания. Таким образом, дозированное диффузионное межфазное взаимодействие, обеспечивающее возникновение диффузионных слоев при спекании композиционных гидрирующихся материалов, очевидно, может быть полезным с точки зрения повышения неразрушаемости композитов, поскольку диффузионные прослойки являются препятствием для магистральных трещин и разрушение ограничивается микрорастрескиванием. В наших экспериментах установлено, что композиты $\text{Ti}_2\text{Ni}-\text{Ni}$, $\text{TiFe}-\text{Ni}$ и LaNi_5-Cu , в которых при спекании произошло дозированное диффузионное межфазное взаимодействие, не разрушились при гидрировании, а композит LaNi_5-Ni , межфазное взаимодействие в котором отсутствует, полностью разрушился.

1. Мищенко А. И. Применение водорода для автомобильных двигателей. — К.: Наук. думка, 1984. — 141 с.
2. Ендржеевская С. Н., Лукьянчиков В. С., Шаблина А. Г. и др. Взаимодействие интерметаллидов на основе TiFe с водородом // Тез. докл. III Всесоюз. семинара “Водород в металлах”, Донецк, сент. 1982 г. — Донецк, 1982. — 66 с.
3. Ron M., Gruen D., Mendelson M., Sheft J. Preparation and properties of porous metal hydride compacts // J. Less-common Met. — 1980. — **74**, No. 2. — P. 445—448.
4. Eaton E. E., Olsen E., Sheinberg H., Steyert W. A. Mechanically stable hydride composites designed for rapid cycling // Int. J. Hydrogen Energy. — 1981. — **6**, No. 6. — P. 609—623.
5. Tuscher E., Weinzierl P., Eder O. J. Porous metal hydride compacts: preparation, properties and use // Ibid. — 1983. — **8**, No. 3. — P. 199—203.
6. Suda S., Komazaki Y., Kobashi N. Effective thermal conductivity of metal hydride beds // J. Less-Common Met. — 1983. — **89**, No. 2. — P. 317—324.