УДК 621.762.4.04

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-11-258-61-68

*А. В. Крохалев, д-р. техн. наук, В. О. Харламов, канд. техн. наук, Д. Р. Черников, аспирант,
О. О. Тужиков, д-р техн. наук, С. В. Кузьмин, д-р техн. наук, В. И. Лысак, академик РАН*

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЕРВИЧНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $\text{TiFe} + \text{Ti}_2\text{Fe}$, ПОЛУЧЕННОГО ПУТЕМ ВЗРЫВНОГО НАГРУЖЕНИЯ СМЕСИ ПОРОШКОВ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА

Волгоградский государственный технический университет, weld@vstu.ru

Исследована кинетика процессов первичного гидрирования материала на основе TiFe , полученных взрывным прессованием порошков титана и железа с последующей термической обработкой. С использованием полученных результатов и математической обработки кривых с помощью уравнения Авраами–Ерофеева выявлено, что механизм их насыщения водородом соответствует классическим представлениям о реакционной диффузии: процесс начинается с образования на поверхности материала слоя твердых растворов водорода в исходных фазах материала и по истечению латентного периода продолжается с формированием слоя гидридных фаз. Показано, что водород-аккумулирующий материал $\text{TiFe} + \text{Ti}_2\text{Fe}$ обладает существенно большей водородной емкостью, чем однофазный TiFe .

Ключевые слова: железо, титан, водород-аккумулирующий интерметаллид, уравнение Авраами–Ерофеева

A. V. Krokhalev, V. O. Kharlamov, D. R. Chernikov, O. O. Tuzhikov, S. V. Kuz'min, V. I. Lysak

RESEARCH OF THE KINETICS OF THE FIRST HYDRATION OF MATERIAL $\text{TiFe} + \text{Ti}_2\text{Fe}$, OBTAINED BY EXPLOSIVE LOADING OF MIXTURES OF TITANIUM AND IRON POWDERS

Volgograd State Technical University, weld@vstu.ru

The kinetics of the processes of primary hydrogenation of material based on TiFe obtained by explosive pressing of titanium and iron powders with subsequent heat treatment has been investigated. Using the results obtained and mathematical processing of the curves using the Avraami–Erofeev equation, it was revealed that the mechanism of their saturation with hydrogen corresponds to the classical concepts of reaction diffusion. The process begins with the formation of a layer of solid solutions of hydrogen on the surface of the material in the initial phases of the material and after the latent period continues with the formation of a layer of hydride phases. It is shown that the hydrogen storage material $\text{TiFe} + \text{Ti}_2\text{Fe}$ has a significantly higher hydrogen capacity than single-phase TiFe .

Keywords: iron, titanium, hydrogen-accumulating intermetallic compound, Avraami – Erofeev equation

Несмотря доминирование в настоящее время литий-ионных батарей [1], твердотельное хранение водорода, по-видимому, по-прежнему остается одним из перспективных вариантов для некоторых применений, таких как стационарное хранение или сжатие водорода [2, 3]. FeTi , интерметаллическое соединение типа АВ, очень хорошо известно, как материал для хранения водорода, а также очень популярно благодаря своей низкой стоимости, высокой емкости хранения H_2 (1,86 % по массе) и возможности использования при комнатной температуре.

Синтез однофазных сплавов на основе FeTi может проводиться различными мето-

дами, такими как механическое легирование [4], методы аддитивного производства [5], дуговая плавка [6] или реакционное спекание [7]. Обычно FeTi требует начального процесса активации для поглощения водорода [8]. Проблема активации может быть решена путем добавления небольшого избытка Ti к TiFe [9]. При этом в ряде случаев в структуре кроме $\beta\text{-Ti}$ появляется метастабильная фаза Ti_2Fe , которая также способна поглощать водород [10]. Поскольку гидриды данной интерметаллидной фазы в соответствии с «правилом обратной стабильности» [11] должны иметь меньшую энтальпию образования и содержать в своем составе больше Ti , чем гидриды на основе интерме-

таллида TiFe, то это гипотетически может повысить водородную емкость материала в целом.

Для проверки этой гипотезы нами был исследован сплав, содержащий 57 ат. % Ti и 43 ат. % Fe, полученный взрывным прессованием смеси порошков железа и титана с последующим реакционным спеканием при 1100°C. Для проведения взрывного прессования использовали схему нагружения, предусматривающую размещение порошка на поверхности стальной подложки и его нагружение нормально падающей детона-

ционной волной через стальную промежуточную прокладку (рис. 1, а). Режим прессования обеспечивал уплотнение исходной порошковой смеси до практически беспористого состояния (рис. 1, б).

Реакционное спекание проводилось в сваренной стальной ампуле с засыпкой порошка титана. При этом исходные компоненты прессовки прореагировали друг с другом, в результате чего сформировалась структура (рис. 2), состоящая из зерен TiFe, между которыми располагалась метастабильная фаза Ti_2Fe , содержание которой со-

Рис. 1. Схема нагружения (а) и микроструктура прессовок (б):

1 – электродетонатор; 2 – детонирующий шнур; 3 – заряд ВВ; 4 – промежуточная прокладка; 5 – порошок; 6 – стальное основание; 7 – песчаная подушка

Рис. 2. Структура (а) и распределение элементов между фазами (б) материала, полученного в результате реакционного спекания прессовок Ti и Fe

ставило 14,7 об. %.

Поглащенный в процессе спекания кислород и азот оказались связанными в оксикарбонитриды (рис. 3), равномерно распределенные в объеме материала (рис. 2, а).

Полученные хроноамперометрические кривые пересчитывались в количественное содержание водорода с использованием постоянной Фарадея по обычной методике [12] с отнесением результата к массе насы-

Рис. 3. Состав оксикарбонитридной фазы материала, полученного в результате реакционного спекания прессовок Ti и Fe

Таблица 1 – Результаты параметрической идентификации модели

Слагаемое	C_{max} , мг/г	n	τ_R , мин.	τ_0 , мин.
1	0,001790288	1,118823187	2,118669505	0
2	0,008319236	0,600367659	8,35849279	0,111289018

Водородсорбционные свойства образцов полученного материала определяли электрохимическим методом [12]. Гидрирование проводили при температуре 20°C и атмосферном давлении. Измерения осуществляли в трехэлектродной ячейке с 9 М водным раствором КОН в качестве электролита, Ni(OH)₂/NiOOH-противоэлектродом и Hg/HgO-электродом сравнения на потенциостате Electrochemical Instruments P-40X. Потенциал насыщения устанавливался равным -1,25 В, время испытания составляло 1

час. Полученные хроноамперометрические кривые пересчитывались в количественное содержание водорода с использованием постоянной Фарадея по обычной методике [12] с отнесением результата к массе насы-

щаемого образца или к площади поверхности насыщения (рис. 4, а). В полулогарифмических координатах кривая кинетики поглощения водорода (рис. 4, б) имеет характерную сигмоидальную форму с четкой тенденцией к затуханию скорости процесса. Для её количественного описания и выявления механизма сорбции водорода водород-аккумулирующими материалами различной природы в настоящее время активно применяется уравнение Авраами-Ерофеева [13-

15], записываемое в наиболее общем виде как:

$$\frac{C(\tau)}{C_{max}} = \begin{cases} 0, \tau \leq \tau_0 \\ 1 - \exp\left[-\left(\frac{\tau - \tau_0}{\tau_R}\right)^n\right], \tau > \tau_0 \end{cases} \quad (1)$$

где $C(\tau)$ и C_{max} – текущее и максимально возможное количество поглощенного водорода; τ – время; τ_0 – длительность инкубационного периода; τ_R – постоянная времени процесса; n – фактор Авраами.

Принято считать, что если $0.5 \leq n < 1.0$, то процесс насыщения контролируется только диффузией, если $2.5 \leq n \leq 4.0$, то лимитиру-

ющим звеном процесса является зарождение новых фаз и, если значение n находится в диапазоне от 1.0 до 2.5, то оба механизма, контролирующих скорость процесса, действуют параллельно. Например, при $n = 1$ имеет значение как диффузия, определяемая геометрией, так и зародышеобразование, которое происходит на границах зерен [16].

Процессы насыщения водородом интерметаллидных материалов, как правило отличаются достаточно сложной кинетикой, что связано как с образованием нескольких

Рис. 4. Зависимость тока, перенесенного заряда (а) и количества поглощенного водорода (б) от продолжительности гидрирования материала, полученного в результате реакционного спекания прессовок Ti и Fe

фаз (твердых растворов водорода в интерметаллиде и гидридов на их основе), так и с существенным торможением диффузии сжимающими напряжениями, возникающими за счет объемных эффектов фазовых превращений при гидрировании. В этой связи хорошей аппроксимации эксперимен-

тальных данных уравнением (1) можно ожидать только при использовании в его правой части как минимум двух слагаемых с различным набором параметров C_{max} , τ_0 , τ_R и n [15].

Для отыскания численных значений этих параметров (параметрической идентифика-

Рис. 5. Сопоставление результатов экспериментов с предсказанием модели на основе двух уравнений Авраами-Ерофеева (а) на начальном (б) и конечном этапах гидрирования (в)

ции модели) использовали алгоритм минимизации суммы квадратов разности между прогнозируемыми моделью результатами и опытными данными (МНК) методом обобщенного приведенного градиента (ОПГ) [17]. Результаты расчета представлены в табл. 1.

Вторая составляющая модели начинает работать лишь после инкубационного периода и может быть связана с ростом на поверхности материала гидридного слоя, обеспечивающего существенно большее значение C_{max} . Высокое значение τ_R указывает на низкую скорость этого процесса, а

Рис. 6. Количество водорода, связанное при гидрировании поверхности образца в твердых растворах и гидридах интерметаллидов

Найденные значения параметров математической модели обеспечивают её высокие аппроксимирующие свойства (рис. 5, а), причем как на начальном, так и на конечном этапах гидрирования (рис. 5, б, в).

Меньшее значение параметра C_{max} и $\tau_0 = 0$ для первой составляющей модели позволяет связать её с начальным этапом гидрирования – образованием и ростом на поверхности материала слоя твердых растворов водорода. Низкое значение τ_R свидетельствует об относительно высокой скорости протекания этого процесса.

близкое к 0,5 значение n позволяет объяснить этот эффект меньшим коэффициентом диффузии водорода в гидридах.

Предложенная математическая модель позволяет отдельно оценить количество водорода, связанное при гидрировании в твердом растворе и в гидридах интерметаллидных фаз (рис. 6).

Подобное разделение позволяет более подробно рассмотреть рост гидридного слоя и применить к его описанию известный параболический закон роста слоев химических соединений Таммана, который в наиболее

Таблица 2 – Результаты параметрической идентификации модели диффузионного роста гидридного слоя

$H_w, \%$	K	n	$\tau_0, \text{мин.}$
2,743188958	6,85797E-05	1,769790887	0,111289018

общем виде [18, 19] может быть записан как:

$$x = K(\tau - \tau_0)^{\frac{1}{n}}, \quad (2)$$

или

$$C_F(\tau) = \rho H_W K(\tau - \tau_0)^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

где x – толщина гидридного слоя; $C_F(\tau)$ – количество водорода, поглощенное единицей поверхности материала при гидрировании; K – константа скорости роста гидридного слоя; τ – время; τ_0 – длительность инкубационного периода; n – показатель сте-

увеличения длительности процесса роста слоя замедляется, что может быть связано с упомянутым ранее накоплением внутренних напряжений, препятствующих диффузии.

Результаты параметрической идентификации модели (3), выполненной для отрезка времени, на котором процесс гидрирования строго соответствует параболическому закону роста, приведены в табл. 2.

Рис. 7. Связь количества водорода в гидридном слое со временем его роста

пени ($n=2$ в случае строгого выполнения параболического закона роста слоев, отклонения возможны при небольших размерах образцов, неплоской их поверхности, в случае сильного влияния диффузии по границам зерна, наличия препятствий на пути диффузионного потока и т.п.); ρ – плотность гидридного слоя; H_W – массовая доля водорода в гидриде.

Уравнение (3) должно линеализоваться в логарифмических координатах:

$$\lg[C_F(\tau)] - \lg(\tau - \tau_0).$$

Проверка данного предположения показала, однако (рис. 7), что закон роста диффузионных слоев Таммана выполняется лишь на начальных этапах гидрирования. По мере

Из табл. 2 следует, что весовое содержание водорода в гидридном слое на поверхности исследованного материала превышает 2,7 мас. %, что заметно выше водородной емкости чистого FeTi. Это позволяет сделать вывод о положительном влиянии метастабильного интерметаллида Ti_2Fe на свойства материала в целом.

Библиографический список

1. Ghiyasiyan-Arani, M. Strategic design and electrochemical behaviors of Li-ion battery cathode nanocomposite materials based on AlV_3O_9 with carbon nanostructures / M. Ghiyasiyan-Arani, M. Salavati-Niasari // *Composites Part B-engineering*. – 2020. – Vol. 183. – P. 107734.
2. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation / J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, O. M. Popoola // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – Pp. 15072-15086.

3. Bhogilla, S. S. Design of a hydrogen compressor for hydrogen fueling stations / S. S. Bhogilla, H. Niyas // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – Pp. 29329-29337.
4. Synthesis of TiFe alloys by mechanical alloying / H. Hotta, M. Abe, T. Kuji, H. Uchida // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 439. – Pp. 221-226.
5. Combinatorial synthesis of alloy libraries with a progressive composition gradient using laser engineered net shaping (LENS): hydrogen storage alloys / M. Polanski, M. Kwiatkowska, I. Kunce, J. Bystrzycki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – Pp. 12159-12171.
6. Reilly, J. J. Formation and properties of iron titanium hydride / J. J. Reilly, R.H. Wiswall // *Inorganic Chemistry* 1974. – Vol. 13. – Pp. 218-222.
7. Hydriding combustion synthesis of TiFe / I. Saita, M. Sato, H. Uesugi, T. Akiyama // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 446-447. – Pp. 195-199.
8. Modi, P. Titanium-iron-manganese (TiFe_{0.85}Mn_{0.15}) alloy for hydrogen storage: reactivation upon oxidation / P. Modi, K.-F. Aguey-Zinsou // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – Pp. 16757-16764.
9. Guéguen, A. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds TiFe_{0.9}V_x and TiFe_{0.8}Mn_{0.1}V_x (x = 0, 0.05 and 0.1) / A. Guéguen, M. Latroche // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – Pp. 5562-5566.
10. Chetina, O. V. Hydrogen absorption by intermetallics M₂Fe (M = Zr, Hf, Ti) and their effect on the catalytic aromatization of ethane / O. V. Chetina, T. V. Vasina, V. V. Lunin // *Russian Chemical Bulletin*. – 1994. – Vol. 43. – Pp. 1630-1633.
11. Miedema, A. R. Which intermetallic compounds of transition metals form stable hydrides? / A. R. Miedema, K. H. J. Buschow, H. H. Van Mal // *Journal of the Less Common Metals*. – 1976. – Vol. 49. – Pp. 463-472.
12. Корреляция между характеристиками процессов газофазного и электрохимического гидрирования интерметаллических соединений / А. А. Володин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94. – № 5. – С. 796-802.
13. Magnesium-carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen / M. Lototsky, J. M. Sibanyoni, R. V. Denys, M. Williams, B. G. Pollet, V. A. Yartys // *Carbon*. – 2013. – Vol. 57. – Pp. 146-160.
14. Луданов, К. И. Аккумулирование водорода. Кинетика поглощения водорода в металлах / К. И. Луданов, Т. И. Братанич // *Відновлювана енергетика*. – 2016. – №1. – С. 5-12.
15. Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием / Б. П. Тарасов, С. А. Можжухин, А. А. Арбузов, А. А. Володин, Э. Э. Фокина, П. В. Фурсиков, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртыс // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94. – № 5. – С. 772-777.
16. Influence of intrinsic hydrogenation/dehydrogenation kinetics on the dynamic behaviour of metal hydrides: Asemi-empirical model and its verification / T. Forde, J. P. Maehlen, V. A. Yartys, M. V. Lototsky, H. Uchida // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32. – Pp. 1041 – 1049.
17. Шадрина, Н. И. Решение задач оптимизации в Microsoft Excel 2010 : учеб. пособие / Н. И. Шадрина, Н. Д. Берман ; [науч. ред. Э. М. Вихтенко]. – Хабаровск : Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2016. – 101 с.
18. Молохина, Л. А. Анализ и расчет параметров диффузии в двухкомпонентных многофазных системах при "ограниченном" поступлении компонента с меньшей температурой плавления / Л. А. Молохина, С. А. Филин // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2018. – Т. 20. – № 4. – С. 618-629.
19. Лобанов, М. Л. Методы определения коэффициентов диффузии : учеб. пособие / М. Л. Лобанов, М. А. Зорина. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 100 с.