



УКРАЇНА

(19) UA (11) 93331 (13) C2

(51) МПК (2011.01)

C22C 9/00

C22C 32/00

C22C 1/10

C01B 6/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) НЕРУЙНІВНИЙ ПРИ ГІДРУВАННІ ВОДНЕВМІСНИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ

1

(21) a201003615

(22) 29.03.2010

(24) 25.01.2011

(46) 25.01.2011, Бюл.№ 2, 2011 р.

(72) БРАТАНІЧ ТЕТЯНА ІВАНІВНА, СКОРОХОД  
ВАЛЕРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, КУЧЕРЯВИЙ ОЛЕГ  
ВІКТОРОВИЧ(73) ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ІМ. І.М.ФРАНЦЕВИЧА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ  
НАУК УКРАЇНИ

(56) RU 2109834 C1, 27.04.1998

2

RU 2117062 C1, 10.08.1998

RU 2117064 C1, 10.08.1998

(57) Неруйнівний при гідруванні водневмісний композиційний матеріал, який складається з пластичної матриці та водневмісних включень, який відрізняється тим, що пластична матриця сформована з безпористої міді, а водневмісні включення сформовані з безпористого гідриду титану, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

Cu	57-84
TiH <sub>2</sub>	решта.

Винахід стосується області водневого матеріалознавства, зокрема, композиційних матеріалів для застосування в акумуляторах водню.

Відомі численні спроби створення неруйнівних при гідруванні композиційних матеріалів, які складаються з пористої металевої матриці та рівномірно розташованих в ній безпористих інтерметалідних включень, що гідруються.

Аналогом даного винаходу є композиційний матеріал з пористою нікелевою матрицею та безпористими включеннями інтерметаліда LaNi<sub>5</sub>, описаний в роботі: E.E. Eaton, C.E. Olsen, H. Sheinberg, et all. Mechanically stable hydride composites designed for rapid cycling //Int. J. Hydrogen Energy. - 1981. - 6. - р. 609-623.

Істотним недоліком такого матеріалу є те, що при гідруванні інтерметалідні включення збільшуються в об'ємі, створюючи значні напруження в пористій металевій матриці. При циклічному гідруванні це спричиняє появу тріщин в матриці та руйнування композиційного матеріалу в цілому. Крім того, у порівнянні з воднеємністю інтерметалідних включень значно знижується питома масова та об'ємна воднева ємність композиційного матеріалу з урахуванням маси та об'єму пористої металевої матриці, яка не гідрується.

Прототипом винаходу, що заявляється, є неруйнівний при гідруванні композиційний матеріал,

описаний в авторському свідоцтві СРСР №1566650 від 22.01.90, МПК C01B6/00. Мікроструктура прогідрованого, водневмісного композиційного матеріалу являє собою пористу пластичну матрицю з розташованими в ній пористими включеннями гідрида інтерметаліда.

Суттєвим недоліком такого композиційного матеріалу є низька воднева ємність у розрахунку на одиницю його маси та об'єму. Це обумовлено, по-перше, використанням в якості включень, що гідруються, інтерметалідних сполук (IMC) на основі металів, що гідруються (La, Ti, Zr та інші), а не самих металів. В IMC базові метали, що гідруються, частково заміщені на інші метали, які не гідруються і призначені для досягнення певних термодинамічних та фізико-хімічних властивостей інтерметалідної сполуки. Це призводить до значного зниження воднеємності інтерметалідів у порівнянні з воднеємністю базових металів, що гідруються.

По-друге, металева матриця композиційного матеріалу-прототипу є пористою, її пористість складає приблизно 50%. Це також спричиняє зменшення питомої воднеємності композиційного матеріалу в розрахунку на об'єм.

Задачею винаходу є підвищення масової та об'ємної воднеємності неруйнівного водневмісного композиційного матеріалу.

(13) C2

(11) 93331

(19) UA

Поставлена задача досягається шляхом формування пластичної матриці з безпористої міді в кількості 57-99% мас. та безпористих включень з гідрида титану.

Запропонований спосіб можна охарактеризувати наступною сукупністю суттєвих ознак.

Пластична матриця сформована з безпористої міді, а водневмісні включення з безпористого гідрида титану при співвідношенні компонентів, мас. %:

Cu	57-84;
TiH <sub>2</sub>	решта.

Завдяки зазначеним ознакам мікроструктура запропонованого неруйнівного водневмісного композиційного матеріалу являє собою безпористу матрицю, виконану з міді, з розташованими в ній безпористими включеннями, виконаними з гідрида титану.

Запропонований матеріал виготовляли з литих безпористих сплавів титану з міддю з вмістом міді від 57 до 84% мас. Такому вмісту міді в сплавах згідно діаграми стану Ti - Cu (Fig.1) (Murray J. L. Binary Alloy Phase Diagrams, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. 2. - ASM International, Materials park, OH, USA. - 1990. - 1494p.) відповідають інтерметаліди TiCu, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, TiCu<sub>4</sub> або їх суміші. Вказані вихідні сплави піддавали деструктивному гідруванню за температури 773K під тиском водню 1.0МПа. Рентгенофазовими дослідженнями було встановлено, що в процесі деструктивного гідрування титан вибірково гідрувався зі складу інтерметалідів до TiH<sub>2</sub>, а також утворювалась металева мідь. Таким чином, одержували водневмісні композиційні матеріали TiH<sub>2</sub> - Cu.

Як показали мікроскопічні дослідження, одержані композити мали матричну структуру: в безпористій мідній матриці розподілені включення безпористого гідрида титану. Розміри включень гідрида титану змінювались в межах 0,1-0,35мкм.

Неруйнівність такого композиту забезпечується одночасною дією двох факторів. По-перше, хороша пластичність мідної матриці та концентрація міді в сплаві, більше від 57% мас, створюють передумови для її неруйнівності під дією напружень з боку включень гідрида титану. По-друге, включення гідрида титану є дисперсними (порядку 0,1-0,35мкм).

Як показано в статті Скорохода В.В., Солоніна С.М. та інших «Об'ємна деформація і зміна фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів TiFe - Cu (Ni) в процесі гідрування», Порошкова металургія, 1993р. №3 ст.69, в подібних композиціях навколо гідридних включень існують поля напружень, межі яких можуть перетинатись. Це призводить до утворення тріщин та руйнування матеріалу. Можливість перетину меж полів напружень залежить від відстані між включеннями та їх розмірів. Відсутність взаємодії полів напружень в композиті досягається збільшенням відстані між включеннями шляхом зниженням концентрації включень, та/або зменшенням розмірів включень.

В межах концентрації міді (57-84% мас.) в титано-мідних ІМС та з урахуванням розмірів включень гідрида титану на рівні 0,1-0,35мкм ми одержали неруйнівні водневмісні композиційні матеріали.

Таким чином, ми отримали неруйнівні водневмісні композиційні матеріали, які складались з безпористої мідної матриці та безпористих включень гідрида титану.

Критерієм неруйнівності запропонованого водневмісного композита TiH<sub>2</sub> - Cu та прототипу TiFeH<sub>1,84</sub> - Ni ми вважаємо відсутність тріщин, яку контролювали шляхом мікроскопічних досліджень.

Матеріал - прототип виготовляли з пористих гранул інтерметаліда TiFe і карбонільного нікелю, взятого в якості метала матриці, шляхом пресування і наступного спікання. Після цього одержаний композит наводнювали за температури 293K під тиском водню 6,0МПа. Пористість нікелевої матриці складала 50%, пористість водневмісних включень TiFeH<sub>1,84</sub> - 30%, що відповідає мінімальній, заявленій в прототипі пористості інтерметалідних гранул. Структура матеріалу-прототипу являла собою пористу нікелеву матрицю, в якій рівномірно розташовані пористі включення гідрида інтерметаліда TiFeH<sub>1,84</sub>.

Запропоновані композиційні матеріали TiH<sub>2</sub> - Cu одержували шляхом деструктивного гідрування інтерметалідів TiCu, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, TiCu<sub>4</sub> або їх сумішей за температури 773K під тиском водню 1,0МПа до досягнення максимального насичення титану воднем, що контролюється встановленням постійного тиску водню в робочому об'ємі. Кількість поглинутого водню розраховували за величиною падіння тиску в робочому об'ємі.

Дослідження показали, що неруйнівні зразки запропонованого матеріалу TiH<sub>2</sub> - Cu, який вміщує безпористу мідну матрицю і безпористі включення гідрида титану, має значно вищі питомі масову та об'ємну воднеємності у порівнянні з матеріалом - прототипом TiFeH<sub>1,84</sub> - Ni. Так, зразки-прототипи масових складів 43% TiFeH<sub>1,84</sub> - 57% Ni, 33% TiFeH<sub>1,84</sub> - 67% Ni та 16% TiFeH<sub>1,84</sub> - 84% Ni в умовах збереження цілісності при гідруванні мали питомі масові воднеємності відповідно 85, 66 та 32мл H<sub>2</sub>/г композиційного матеріалу. З урахуванням 50-процентної пористості їх матриць та 30-процентної пористості включень TiFeH<sub>1,84</sub> вказані композиції мали питомі об'ємні воднеємності відповідно 375, 288 та 140мл H<sub>2</sub>/см<sup>3</sup> композита.

Зразки запропонованого матеріалу масових складів 43% TiH<sub>2</sub> - 57% Cu, 33% TiH<sub>2</sub> - 67% Cu, 20% TiH<sub>2</sub> - 80% Cu та 16% TiH<sub>2</sub> - 84% Cu мали питомі масові воднеємності відповідно 201, 156, 94 та 74мл H<sub>2</sub>/г композиційного матеріалу. Їх питомі об'ємні воднеємності склали відповідно 1297, 1111, 731 та 579мл H<sub>2</sub>/см<sup>3</sup> композиційного матеріалу.

Результати дослідження властивостей запропонованого матеріалу та матеріалу - прототипу зведені в таблиці.

Таблиця

Властивості неруйнівних композиційних матеріалів  $\text{TiFeH}_{1,84}$  - Ni та  $\text{TiH}_2$  - Cu

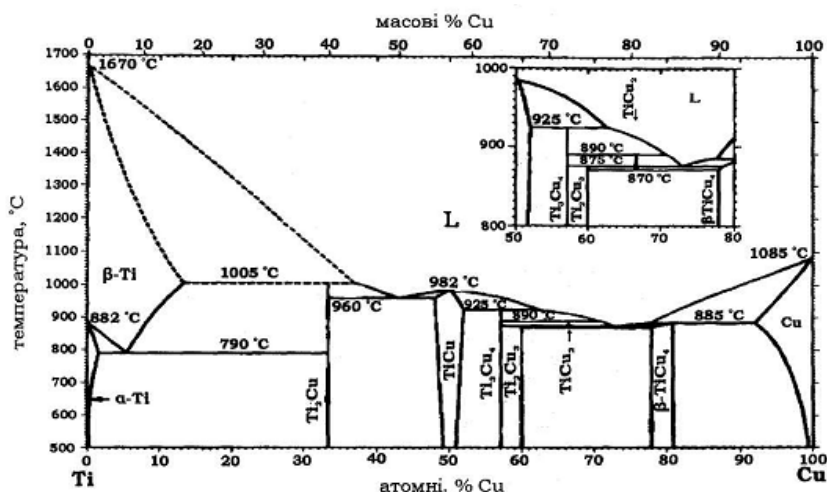
Фазовий склад матеріалу		Прототип $\text{TiFeH}_{1,84}$ - Ni			Запропонований матеріал $\text{TiH}_2$ - Cu			
Масова кон- центрація	матриці, % мас.	57	67	84	57	67	80	84
	включень, % мас.	43	33	16	43	33	20	16
Питома масова воднеємність, мл $\text{H}_2/\text{г}$ композиту		85	66	32	201	156	94	74
Питома об'ємна воднеємність, мл $\text{H}_2/\text{см}^3$ (композиту)		375	288	140	1297	1111	731	579
Ознаки руйнування 1 (тріщини)		нема	нема	нема	нема	нема	нема	нема

З таблиці видно, що запропонований композиційний матеріал  $\text{TiH}_2$  - Cu з безпориною мідною матрицею в кількості від 57 до 84% мас. та безпористими включеннями гідрида титану має більші питомі масову та об'ємну воднеємності у порівнянні з матеріалом-прототипом відповідно в 2,36 та 4 разів. Це досягається за рахунок підвищення воднеємності включень при заміщенні інтерметаліда на основі титану на гідрид титану та за рахунок формування в процесі деструктивного гідрування безпориної матриці та безпористих включень гідрида титану.

При концентрації міді, меншій від 57% мас, вихідний сплав згідно діаграми стану  $\text{Ti}$  - Cu (Фіг.1), вміщує інтерметалід  $\text{Ti}_2\text{Cu}$ , який деструктивно гідрується з утворенням тріщин. Це обумовлено перекриттям меж полів напружень навколо включень гідрида титану в зв'язку з пониженою концентраці-

єю міді. При концентраціях міді у вихідному титано-мідному сплаві, більших від 84% мас, згідно діаграми стану (Фіг.1) інтерметалідні фази відсутні. Деструктивне гідрування розчину титану в міді неможливе.

Підвищена воднеємність запропонованого композиційного матеріалу  $\text{TiH}_2$  - Cu із вмістом міді від 57 до 84% мас в сукупності з його неруйнівністю забезпечує збільшення воднеємності та коефіцієнта корисної дії сорбційного обладнання. Запропонований матеріал може використовуватись як акумулятор водню, матеріал біологічного захисту від  $\gamma$ -випромінювання, а також в якості покриттів мідних деталей для покращення механічних характеристик при незначних втратах електропровідності.

Діаграма стану системи  $\text{Ti}$  -  $\text{Cu}$ .

Фіг. 1