



УКРАЇНА

(19) UA (11) 71404 (13) C2
(51) МПК (2006)
C01B 6/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ, ЩО НЕ РУЙНУЄТЬСЯ ПРИ ГІДРУВАННІ

1

2

(21) 20031212701

(22) 29.12.2003

(24) 15.02.2006

(46) 15.02.2006, Бюл. № 2, 2006 р.

(72) Братаніч Тетяна Іванівна, Пермякова Тетяна Володимирівна, Скороход Валерій Володимирович, Крапівка Микола Олександрович

(73) ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) SU 1566650, 23.08.88, A1

SU 1743692, 30.06.92, A1

SU 1611965, 07.12.90, A1

US 4589919, 20.05.86, A

(57) Композиційний матеріал, що не руйнується при гідруванні, який складається з пластичної матриці та пористих включень, що гідруються, який відрізняється тим, що пластична матриця виконана з безпористих нікелю та / або Ni_3Ti , а включення, що гідруються, виконані з титану в кількості 42-46 % мас.

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 металічної 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 $LaNi_5$, описаний в роботі [Е.Е. Eaton, С.Е. Olsen, Н. Sheinberg, et all. Mechanically stable hydride composites designed for rapid cycling // Int. J. Hydrogen Energy. - 1981. - 6. - р.609-623].

Істотним недоліком такого матеріала є те, що при гідруванні інтерметалідні включення збільшуються в об'ємі, створюючи значні напруження в пористій металічній матриці. При циклічному гідруванні це спричиняє появу тріщин в матриці та руйнування композиційного матеріала в цілому. Крім того, у порівнянні з воднеємністю інтерметалідних включень значно знижується питома масова та об'ємна воднева ємність композиційного матеріала з урахуванням маси та об'єму пористої металічної 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]. Його мікроструктура являє собою пористу пластичну матрицю з розташованими в ній пористими інтерме-

талідними гранулами.

Суттєвим недоліком такого композиційного матеріала 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 (ІМС) на основі металів, що гідруються (La, Ti, Zr та інші), а не самих металів. В ІМС метали, що гідруються, часто заміщені на інші метали, які не гідруються, а призначені для досягнення певних термодинамічних та фізико-хімічних властивостей. Це призводить до значного зниження воднеємності інтерметалідів у порівнянні з воднеємністю вихідних металів, що гідруються.

По - друге, металічна матриця композиційного матеріала-прототипа є пористою, її пористість складає приблизно 50%. Це також спричиняє зменшення питомої воднеємності композиційного матеріала у розрахунку на об'єм.

Задачею винаходу є підвищення масової та об'ємної воднеємності композиційного матеріала, який не руйнується при гідруванні.

Поставлена задача досягається шляхом виконання пластичної матриці з безпористих нікелю та / або Ni_3Ti , а пористих включень - з титану в кількості 42-46%мас.

Запропонований спосіб можна охарактеризувати наступною сукупністю ознак:

1) матриця виконана з безпористих нікелю та/або Ni_3Ti ;

2) включення виконані з титану;

3) кількість титану становить 42-46%мас.

(13) C2

(11) 71404

(19) UA

Завдяки зазначеним ознакам мікроструктура композиційного матеріала являє собою безпористу матрицю із нікелю та/або Ni_3Ti з рівномірно розташованими в ній пористими включеннями титану. В такому композиційному матеріалі транспорт водню через матрицю відбувається по міжзеренним межах.

Запропонований матеріал виготовляли з литого безпористого інтерметаліда TiNi із вмістом титану від 42 до 46% мас. шляхом його деструктивного гідрування при температурі 773K і тиску водню 1,0МПа з наступним дегідруванням гідрида титану у вакуумі при 923K. Склад вихідного сплаву Ti-Ni знаходився в межах області гомогенності інтерметаліда TiNi згідно з діаграмою стану системи Ti-Ni [В.Н. Єременко. Титан і його сплави. - Видавн. АН УРСР, 1960. -с.436]. В процесі деструктивного гідрування титан вибірково гідрується із TiNi до TiH_2 , а також в залежності від умов утворюються металічний нікель та/або Ni_3Ti . В умовах нашого експеримента після деструктивного гідрування був одержаний композиційний матеріал $\text{TiH}_2\text{-Ni}$, а після дегідрування - композиційний матеріал Ti-Ni . В процесі нагрівання до температури деструктивного гідрування об'єм вихідного інтерметаліда TiNi збільшився на 10% внаслідок термopужного аустенітно-мартенситного перетворення. В процесі деструктивного гідрування TiNi до TiH_2 і Ni об'єм титану збільшився на 25% за рахунок проникнення водню в кристалічну ґратку титану. Цей об'ємний ріст титанових включень компенсувався попереднім збільшенням об'єму TiNi при мартенситному фазовому перетворенні.

Таким чином, ми отримали композиційний матеріал, який складався з безпористої нікелевої матриці, що не гідрується, і пористих включень титану з пористістю 25%, що гідруються.

Матеріал-прототип виготовляли з пористих гранул інтерметаліда TiFe і карбонільного нікелю, взятого в якості метала матриці, шляхом пресування і наступного спікання. Його склад: 44%мас. TiFe - 50%мас. Ni . Пористість нікелевої матриці складала 50%, пористість інтерметалідних включень - 30%, що відповідає мінімальній, заявленій в прототипі пористості інтерметалідних гранул. Структура матеріала-прототипу являла собою пористу нікелеву матрицю, в якій рівномірно розташовані пористи включення інтерметаліда TiFe .

Виготовлені таким чином запропонований матеріал та матеріал-прототип досліджували по відношенню до водню (масова та об'ємна питома воднеємності). Зразки гідрувались в наступних режимах, оптимальних для гідрування титану та TiFe . Запропонований композиційний матеріал Ti-Ni нагрівався у вакуумі до температури 773K з наступною подачею водню тиском 0,1МПа та витримкою в цих умовах до встановлення постійного тиску: досягнення максимального насичення титану воднем.

Композит-прототип TiFe-Ni нагрівався у вакуумі до 773K з наступною подачею водню тиском 6,0МПа, охолодженням до 293K та витримкою в цих умовах до встановлення постійного тиску і досягнення максимального насичення TiFe воднем.

Кількість поглинутого водню розраховували по

величині падіння тиску в робочому об'ємі, а також контролювали при дегідруванні об'ємним методом.

Неруйнівність запропонованого композита Ti-Ni та прототипу TiFe-Ni контролювали за відносним збільшенням об'єму композитів після дегідрування у порівнянні з вихідним об'ємом.

Дослідження показали, що зразки із запропонованого матеріала Ti-Ni , який має безпористу нікелеву матрицю і пористі титанові включення, має значно вищі питомі масову та об'ємну воднеємності у порівнянні з матеріалом-прототипом TiFe-Ni при умові відсутності об'ємного росту зразків і збереження їх цілісності, тобто при умові неруйнівного циклічного гідрування. Так, зразки-прототипи масових складів 42 TiFe - 58 Ni , 44 TiFe - 56 Ni та 46 TiFe - 54 Ni в умовах збереження цілісності при гідруванні - дегідруванні мали питомі масові воднеємності відповідно 84, 86 та 92мл $\text{H}_2/\text{г}$ композиційного матеріала. З урахуванням 50-процентної пористості їх матриці та 30-процентної пористості включень TiFe вказані композиції мали питомі об'ємні воднеємності відповідно 372, 379 та 404мл $\text{H}_2/\text{см}^3$ композита.

Зразки із запропонованого матеріала масових складів 42 Ti - 58 Ni , 44 Ti - 56 Ni та 46 Ti - 54 Ni мали питомі масові воднеємності відповідно 195, 206 та 217мл $\text{H}_2/\text{г}$ композиційного матеріала. З урахуванням безпористості нікелевої матриці та 25-процентної пористості титанових включень їх питомі об'ємні воднеємності склали відповідно 1077, 1120 та 1154мл $\text{H}_2/\text{см}^3$ композиційного матеріала. При цьому зразки збільшились в об'ємі на 8% за рахунок неруйнівного аустенітно-мартенситного перетворення, не мали тріщин, не руйнувались під час гідрування - дегідрування. Така стійкість зразків 42 Ti - 58 Ni , 44 Ti - 56 Ni та 46 Ti - 54 Ni проти руйнування при наводнюванні забезпечувалась тим, що пористі включення титану в процесі гідрування не створювали тиску на безпористу нікелеву матрицю, в якій не накопичувались руйнівні напруження. Цей ефект було досягнуто завдяки тому, що в процесі виготовлення композитів Ti-Ni вихідний інтерметалід TiNi у межах його гомогенності (від 42 до 46%мас. Ti) піддавався термopужному аустенітно-мартенситному фазовому перетворенню, що супроводжувався об'ємним ростом всього інтерметаліда на 8-10%. Це компенсувало у подальшому об'ємний ріст титану при його селективному гідруванні з TiNi та забезпечувало формування безпористої нікелевої матриці.

За межами області гомогенності TiNi при концентрації титану, меншій від 42%мас. або більшій від 46%мас., вихідний сплав, крім інтерметаліда TiNi , вміщує також відповідно інтерметаліди Ti_2Ni або Ni_3Ti , в яких термopужні аустенітно-мартенситні перетворення не відбуваються. Ці фази є баластними з точки зору компенсації об'ємного росту титанових включень. Тому досліджені зразки запропонованих композитів Ti - Ni з масовим вмістом титану 38 та 50%мас. в умовах високіх показників воднеємності після гідрування виростили в об'ємі відповідно на 13,3 та 15,2%, мали сіть тріщин, частково втратили міцність, тобто почали руйнуватись.

Результати дослідження властивостей запро-

понованого матеріала та матеріала-прототипа зведені в таблиці.

З таблиці видно, що запропонований композиційний матеріал Ti-Ni з безпористою нікелевою матрицею та пористими включеннями титану в кількості від 42 до 46%мас. має більші питомі масову та об'ємну воднеємності у порівнянні з матеріалом-прототипом відповідно в 2,3 та 2,8 разів. Це досягається за рахунок підвищення воднеємності включень при заміщенні інтерметаліда на основі титану на сам титан та за рахунок формування в процесі деструктивного гідрування безпористої матриці. Крім того, в процесі оборотного гідрування запропоновані композити із вмістом титану від 42 до 46%мас. не збільшувались в

об'ємі та не руйнувались, так як рівномірно розташований в нікелевій матриці титан збільшувався в об'ємі за рахунок пористості включень і не створював тиску на матрицю.

Підвищена воднеємність запропонованого композиційного матеріала Ti-Ni (Ni_3Ti) у сукупності з його неруйнівністю забезпечує збільшення енергоємності та коефіцієнта корисної дії сорбційного обладнання, в якому він використовується, зокрема екологічно чистих акумуляторів водню. Запропонований матеріал може також використовуватись як матеріал біологічного захисту від γ випромінювання.

Таблиця

Властивості композиційних матеріалів TiFe-Ni, Ti-Ni та Ti-Ni₃Ti

	Фазовий склад матеріала	Масова концентрація матриці, % мас.	Масова концентрація включень, % мас.	Питома масова воднеємність, млH ₂ /г комп. матеріала	Питома об'ємна воднеємність, мH ₂ /см ³ комп. матеріала	Відносне збільшення об'єму, %	Ознаки руйнування
прототип	TiFe-Ni	58	42	84	372	3,0	Немає
	TiFe-Ni	56	44	86	379	0	Немає
	TiFe-Ni	54	46	92	404	0	Немає
Запропонований матеріал	Ti-Ni	62	38	176	1006	0,3	Тріщини
	Ti-Ni	58	42	195	1077	0,3	Немає
	Ti-Ni	56	44	206	1120	7,8	Немає
	Ti-Ni	54	46	217	1154	8,8	Немає
	Ti-Ni	50	50	236	1211	15,2	Тріщини
	Ti-Ni ₃ Ti	71	29	143	711	9,7	Немає

*Пористість включень Ti в композиційному матеріалі Ti-Ni - 25%;
 пористість Ni - матриці в композиційному матеріалі Ti-Ni - 0%;
 пористість включень TiFe в композиційному матеріалі Ti-Ni - 30%;
 пористість Ni - матриці в композиційному матеріалі TiFe-Ni - 30%;
 питома вага TiFe - 5,5г/см³