



УКРАЇНА

(19) UA (11) 71816 (13) C2
(51) МПК (2006)
C01B 6/00
C01B 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО ГІДРИДОУТВОРЮЮЧОГО МАТЕРІАЛУ

1

(21) 20031212702

(22) 29.12.2003

(24) 15.09.2006

(46) 15.09.2006, Бюл. № 9, 2006 р.

(72) Братаніч Тетяна Іванівна, Пермякова Тетяна Володимирівна, Скороход Валерій Володимирович, Копилова Людмила Іларіонівна

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

(56) SU 1566650, A1, 23.08.88

SU 1743692, A1, 30.06.92

(57) Спосіб одержання композиційного гідридоутворюючого матеріалу, який включає гідрування інтерметаліду та дегідрування, який **відрізняється** тим, що здійснюють деструктивне гідрування

2

при зміні тиску водню заданої температури від рівноважного тиску утворення максимально насиченого гідриду металу до рівноважного тиску утворення гідриду інтерметаліду граничного (гран.) складу, який визначається кількістю атомів водню в молекулі гідриду інтерметаліду $n_{\text{гран}}$ за формулою:

$$n_{\text{гран}} = \frac{(\Delta H_{\text{гран.}} - T \cdot S_{\text{гран}})(\Delta H_{\text{RHk}} - T \cdot S_{\text{RHk}}) - \kappa(\Delta H_{\text{H}} - T \cdot S_{\text{H}})}{\Delta H_{\text{H}} - T \cdot S_{\text{H}}},$$

де: T - температура, ΔH - ентальпія, S - ентропія, κ - кількість атомів водню в молекулі гідриду металу; індекси гран., RHk та H стосуються відповідно гідриду інтерметаліду граничного складу, гідриду металу та атомарного водню.

Винахід стосується галузі водневого матеріалознавства, зокрема, способу одержання композиційного матеріалу, призначеного для оборотного поглинання водню.

Відомі численні спроби створення таких композиційних матеріалів шляхом поміщення гідридоутворюючих інтерметалічних включень в пластичну металеву матрицю. Аналогом запропонованого винаходу є спосіб, викладений [в патенті ФРН №3342264, опубл. 20.12.84р., B22F3/24, F16C11/00]. Цей спосіб включає виготовлення вихідної шихти з порошків інтерметаліду та металу - зв'язки, пресування, спікання, вільне гідрування до повного насичення інтерметаліду воднем та повторне спікання. Суттєвим недоліком цього способу є низька воднеємність одержаного композиційного матеріалу, пов'язана з використанням баластної щодо водне поглинання пористої металевої матриці та з невисокою воднеємністю інтерметалідів.

Прототипом запропонованого винаходу є спосіб, викладений [в дисертації В.М.Вербицького "Синтез та властивості багатокомпонентних гідридів металів", Москва, 1998р., с.38-42] у формі наукової доповіді на здобуття вченого ступеня доктора хімічних наук. Цей спосіб включає двостадійну взаємодію вихідного інтерметаліду з воднем та дегідрування. На першому етапі взаємодія інтер-

металічної сполуки (ГМС) з воднем відбувається шляхом прямого гідрування ГМС з утворенням його гідридів за реакцією: $RT + H_2 \rightarrow RTH_x$. Для переважної більшості досліджених інтерметалідів ця реакція відбувається в режимі нагріву при високих тисках водню. Так, для Ti_2Al і $TiAl$ ці тиски становлять 1500атм, для $TiFe$ - 1000атм, для $LaNi_5$ - 200-900атм.

На другому етапі одержаний насичений гідрид інтерметаліду підлягає диспропорціонуванню з утворенням гідриду металу, що входить до складу вихідного інтерметаліду і гідрується, та залишкової фази, що не гідрується, за реакцією: $RTH_x \rightarrow RH_k + M$, де RH_k - гідрид металу, M - фаза, що не гідрується. На етапі диспропорціонування інколи використовуються тиски водню ~30000-50000атм (Ti_4FeH_x , $ZrNiH_x$, $ZrCoH_x$). У подальшому одержаний композиційний матеріал дегідрується у вакуумі.

Структура композиційного матеріалу - прототипу являє собою безперервну матрицю із фази, що не гідрується, з рівномірно розташованими в ній дисперсними включеннями металу, що гідрується. Одержані за таким способом матеріали мають підвищену воднеємність за рахунок того, що включення можуть бути виконані не з інтерметалідів, а з самих гідридоутворюючих металів з високою воднеємністю.

(19) UA (11) 71816 (13) C2

Суттєвим недоліком способу-прототипу є необхідність використання високого тиску водню при прямому гідруванні та диспропорціонуванні вихідних інтерметалідів.

Задачею запропонованого способу є зниження тиску водню в процесі взаємодії вихідного інтерметаліду з воднем.

Поставлена задача досягається шляхом заміни двостадійної взаємодії вихідного інтерметаліду з воднем ($RT + H_2 \rightarrow RTH_k \rightarrow RH_k + M$ згідно з прототипом) на одностадійну взаємодію вихідного інтерметаліду з воднем за реакцією деструктивного гідрування ($RT + H_2 \rightarrow RH_k + M$) в межах зміни тиску водню за даної температури від рівноважного тиску утворення максимально насиченого гідрида металу до рівноважного тиску утворення гідрида інтерметаліду граничного складу, який визначається кількістю атомів водню в молекулі гідриду інтерметаліду $n_{\text{гран}}$ за формулою:

$$n_{\text{гран}} = \frac{(\Delta H_{\text{гран.}} - T \cdot S_{\text{гран.}}) - (\Delta H_{\text{RH}_k} - T \cdot S_{\text{RH}_k}) - k(\Delta H_H - T \cdot S_H)}{\Delta H_H - T \cdot S_H}$$

Між областями прямого та деструктивного гідрування існує межа розподілу, яка визначається за даної температури граничним складом гідриду інтерметаліду і відповідним йому граничним рівноважним тиском водню. При цьому область прямого гідрування знаходиться вище межі тиску, а область деструктивного гідрування - нижче межі тиску. Це означає, що верхньою

межею області деструктивного гідрування за рівнем тиску водню є рівноважний тиск утворення гідриду інтерметаліду граничного складу.

Крім того, реакція деструктивного гідрування може відбуватися за даної температури лише при тискові водню, не нижчому від рівноважного тиску утворення максимально насиченого гідриду металу, який і визначає нижню межу області деструктивного гідрування. Таким чином, за рівнем тиску водню при даній температурі область деструктивного гідрування знаходиться між рівноважним тиском утворення максимально насиченого гідриду металу та рівноважним тиском утворення гідриду інтерметаліду граничного складу.

Мінімальний тиск водню в області деструктивного гідрування визначається згідно з ізотермами гідрування чистих металів Ti, La, Zr та ін., які є основами багатьох інтерметалідів [Б.А.Колачев, А.А.Ильин, В.А.Лавренко, Ю.В.Левинский. Гидридные системы. Справочник.- М., "Металлургия", 1992].

Максимальний тиск водню в області деструктивного гідрування визначається згідно з ізотермами гідрування інтерметалідів для розрахованого за формулою (4) граничного складу гідриду інтерметаліду. В разі відсутності в літературі самих ізотерм рівноваги в системі інтерметалід - водень рівноважні тиски можна з деяким наближенням розраховувати за формулою Вант-Гоффа:

$$\lg p = A - B/T,$$

де коефіцієнти А та В для деяких гідридів інтерметалідів приводяться в довідниках [Б.А.Колачев, Р.Е.Шалин, А.А.Ильин. Сплавы - накопители водорода. Справочник.- М., "Металлургия", 1995].

Щодо граничного складу гідриду інтерметаліду. Він визначається числом атомів водню в одній молекулі гідриду інтерметаліду граничного складу.

Встановимо залежність цього параметра від температури та термодинамічних характеристик гідридної системи. Справедливо вважати, що на межі областей прямого та деструктивного гідрування вільні енергії Гіббса реакцій прямого ($\Delta G_{\text{пр}}$) та деструктивного гідрування ($\Delta G_{\text{др}}$) рівні, тобто:

$$\Delta G_{\text{пр}} = \Delta G_{\text{др}} \quad (1)$$

Запишемо значення вільних енергій Гіббса для реакції прямого та деструктивного гідрування.

$$\Delta G_{\text{пр}} = (\Delta H_{\text{гран.}} - \Delta H_{\text{IMC}} - n_{\text{гран.}} \Delta H_H) - T(S_{\text{гран.}} - S_{\text{IMC}} - n_{\text{гран.}} S_H) \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{др}} = (\Delta H_{\text{RH}_k} - \Delta H_{\text{IMC}} - k \Delta H_H) - T(S_{\text{RH}_k} - S_{\text{IMC}} - k S_H) \quad (3)$$

Тут Т - температура, ΔH - ентальпія, S - ентропія, k - кількість атомів водню в молекулі гідриду металу, $n_{\text{гран.}}$ - кількість атомів водню в молекулі гідриду інтерметаліду граничного складу. Індеси гран, IMC, RH_k та H стосуються відповідно гідриду інтерметаліду граничного складу, інтерметалічної сполуки, гідриду металу та атомарного водню.

Прирівняємо праві сторони залежностей (2) і (3) та вирішимо одержане рівняння відносно $n_{\text{гран.}}$:

$$n_{\text{гран.}} = \frac{(\Delta H_{\text{гран.}} - T \cdot S_{\text{гран.}}) - (\Delta H_{\text{RH}_k} - T \cdot S_{\text{RH}_k}) - k(\Delta H_H - T \cdot S_H)}{\Delta H_H - T \cdot S_H} \quad (4)$$

Таким чином, граничний склад гідриду інтерметаліду за даної температури визначається повністю термодинамічними характеристиками гідридної системи.

Пропонує мий спосіб характеризується наступною сукупністю ознак:

- деструктивне гідрування інтерметаліду;
- тиск водню в області деструктивного гідрування змінюється від рівноважного у тиску утворення максимально насиченого гідриду металу до рівноважного тиску утворення гідриду інтерметаліду граничного складу;
- кількість атомів водню в молекулі гідриду інтерметаліду граничного складу визначається за формулою:

$$n_{\text{гран.}} = \frac{(\Delta H_{\text{гран.}} - T \cdot S_{\text{гран.}}) - (\Delta H_{\text{RH}_k} - T \cdot S_{\text{RH}_k}) - k(\Delta H_H - T \cdot S_H)}{\Delta H_H - T \cdot S_H}$$

Структура композита, одержаного за запропонованим способом, являє собою металеву матрицю, яка не гідрується, з рівномірно розташованими в ній дисперсними пористими включеннями металу, що гідрується.

Винахід ілюструється такими прикладами виконання запропонованого способу одержання композиційного гідридоутворюючого матеріалу на прикладі композитів Ti-Ni, Ti-Fe.

Композиційний матеріал Ti-Ni одержували в процесі деструктивного гідрування вихідного інтерметаліду TiNi масового складу 44Ti-56Ni при температурах 523K, 623K та 773K з подальшим дегідруванням у вакуумі при температурі 923K. Режим деструктивного гідрування визначали так. Для даних температур спочатку розраховували граничні склади гідридів $TiFeH_{n_{\text{гран.}}}$ згідно з формулою (4), враховуючи, що $\Delta H_{\text{гран.}} = -14,3$ ккал/моль; $S_{\text{гран.}} = 0,0324$ ккал/моль·град; $\Delta H_{TiH_2} = -5,17$ ккал/моль; $S_{TiH_2} = 0,0071$ ккал/моль·град; $k=2$; $\Delta H_H = 52,084$ ккал/моль; $S_H = 0,027$ ккал/моль·град. Для температур 532K, 623K та 773K $n_{\text{гран.}}$ становили відповідно 2,6; 2,7; 2,9. Далі згідно ізотермам рівноваги в системі TiNi-H₂ визначали рівноважні

тиски водню, необхідні для утворення гідридів $\text{TiNiH}_{\text{гран.}}$. Ці рівноважні тиски одночасно є максимальними тисками деструктивного гідрування вихідного TiNi . Для температур 523K, 623K і 773K вони становлять відповідно 23,0; 90,0 та 300,0МПа.

Мінімальні тиски деструктивного гідрування TiNi дорівнюють рівноважним тискам максимального насичення титану до TiH_2 . Для температур 523K, 623K та 773K вони становлять відповідно 0,061, 0,115 та 0,423МПа згідно з ізотермами гідрування в системі Ti-H_2 .

Таким чином, області деструктивного гідрування TiNi при температур 523K, 623K та 773K за рівнем тиску водню відповідно лежать у межах: 0,061-23МПа; 0,115-90,0МПа; 0,423-300МПа.0

Композиційний матеріал Ti-Fe одержували в процесі деструктивного гідрування вихідного інтерметаліда TiFe атомного складу 50% ат. Ti - 50% ат. Fe при температурах 400K, 500K та 600K з подальшим дегідруванням у вакуумі при температурі 923K. Для встановлення меж областей деструктивного гідрування TiFe спочатку були розраховані $\rho_{\text{гран.}}$ ($H_{\text{гран.}} = -5,48 \text{ ккал/моль}$; $S_{\text{гран.}} = 0,027 \text{ ккал/моль}$), які для температур 400K, 500K і 600K становлять відповідно 2,16; 2,21; 2,27, і відповідають максимальному насиченню інтерметаліда TiFe воднем. Мінімальні тиски водню областей деструктивного гідрування TiFe згідно з ізотермами гідрування титану до TiH_2 дорівнюють для температур 400K, 500K, 600K відповідно 0,040; 0,058 та 0,0961МПа. Максимальні тиски областей деструктивного гідрування розраховували за формулою Вант-Гоффа ($\lg P = 5,55 - 1470/T$) у зв'язку з відсутністю ізотерм рівноваги TiFe-H_2 в області температур 400-600K. Для температур 400K, 500K та 600K вони становили відповідно 7,41МПа; 40,74МПа та 125,89МПа.

Таким чином, області деструктивного гідрування TiFe при температурах 400K, 500K та 600K за рівнем тиску водню відповідно лежать у межах 0,040-7,41МПа; 0,058-40,74МПа; 0,0961-125,89МПа.

В процесах деструктивного гідрування з метою одержання композиційних матеріалів добивались максимального насичення титану воднем до складу TiH_2 , тобто до $\sim 470 \text{ мл H}_2/\text{г Ti}$. Кількість поглинутого водню розраховували за падінням тиску водню в паралельно підключеному ресивері постійного об'єму, який підтримувався при постійній температурі 293K.

Приклад 1

Пластина плавленого інтерметаліду TiNi (44% мас. Ti - 56% мас. Ni) товщиною 1мм, шириною 12мм та довжиною 18мм розміщували в герметичному контейнері гідридної установки, нагрівали в аргоні до температури 523K. Потім об'єм контейнера продували воднем і витримували у водні тиском 0,061МПа протягом 92 годин. Поглинуто водню в кількості 465мл/г Ti . Після цього об'єм нагрівали до 923K з подальшим вакуумуванням при цій температурі протягом 45 хвилин. Одержали композиційний матеріал 44% мас. Ti - 56% мас. Ni з безпористою нікелевою матрицею та включеннями пористого Ti . Об'єм зразка після технологічної обробки збільшився на $\sim 10\%$ за рахунок фазового аустенітно-мартенситного перетворення TiNi

під час нагріву в аргоні. Рентгенографічно зафіксовано нікель та титан. Ознаки руйнування не виявлені.

Приклад 2

Круглу пластину литого інтерметаліду TiNi , масового складу 44 Ti - 56 Ni , товщиною 3мм і діаметром 20мм вільно розміщували у робочому об'ємі гідридної установки. Робочий об'єм вакуумували до $10^{-3} \text{ мм рт.ст.}$, нагрівали до температури 523K. Потім до робочого об'єму підводили водень тиском 0,5МПа. Відпал зразка у водні тривав 140 годин. За цей час зразок поглинув 460мл $\text{H}_2/\text{г Ti}$, що відповідає максимальному насиченню титана. Після цього робочий об'єм вакуумували з нагрівом до 923K, витримували при цій температурі 30 хвилин. Далі робочий об'єм повільно охолоджувався на повітрі до кімнатної температури. Після водневої обробки об'єм пластини збільшився на 7,5% за рахунок аустенітно-мартенситного перетворення в TiNi під час нагріву у вакуумі. Ознак руйнування немає. Рентгенівський аналіз продемонстрував присутність нікелю та титану.

Приклад 3

Із злитка TiNi (44 Ti - 56 Ni) вирізали призматичний зразок довжиною 15мм, у поперечнику 5×5мм. Його нагрівали у вакуумі $10^{-3} \text{ мм рт.ст.}$ до температури 523K. Потім підводили водень тиском 23,0МПа і витримували протягом 48 годин до насичення воднем 465мл/г Ti . Після цього робочий об'єм, в якому знаходився зразок, вакуумували з нагрівом до 923K, витримували 40 хвилин. Охолоджували до кімнатної температури під вакуумом. Рентгенівський аналіз показав, що одержаний матеріал складається із титану та нікелю. Пошарові мікроскопічні дослідження показали, що структура композита складається з безпористої нікелевої матриці та пористих включень титану.

Приклад 4

Із злитка TiNi складу 44% мас. Ti - 56% мас. Ni виготовили кільце товщиною 1,5мм із внутрішнім діаметром 5мм і зовнішнім діаметром 12мм. Одержаний зразок помістили в контейнер гідридної установки. Нагрівали у вакуумі до температури 623K, а потім відпалювали у водні тиском 1,0МПа протягом 100 годин. Зразок поглинув водень у кількості 470мл $\text{H}_2/\text{г Ti}$. Після відпалу у водні зразок вакуумували з нагрівом до 923K з метою дегідрування. Після обробки встановлено, що об'єм кільця збільшився на 6,3%. Це можна віднести на рахунок аустенітно-мартенситного перетворення TiNi під час нагріву у вакуумі. Ознак руйнування немає. Рентгенівський аналіз продемонстрував присутність нікелю та титану. Хімічний аналіз підтвердив масовий склад матеріалу.

Приклад 5

Плавлений інтерметалід TiNi (44% мас. Ti - 56% мас. Ni) подрібнювали, відбирали фракцію 1,0-2,0мм. Порошок TiNi розміщували в робочому об'ємі гідридної установки, який вакуумували з нагрівом до 773K. Потім в робочий об'єм подавали водень тиском 1,5МПа і витримували протягом 72 годин. За цей час зразок поглинув водень, кількістю якого визначали за зниженням тиску в паралельно підключеному ресивері. Воднеємність зразка становила 201мл $\text{H}_2/\text{г Ti-Ni}$, що відповідає 468мл $\text{H}_2/\text{г Ti}$, тобто максимальному насиченню гідриду

титану. Після відпалу у водні порошок дегідрували у вакуумі при 923К. Рентгенографічні дослідження підтвердили присутність титану та нікелю. Мікроскопічні дослідження не виявили ознак руйнування композиційного матеріалу.

Приклад 6

Із злитка інтерметаліду TiFe складу 50% ат. Ti - 50% ат. Fe вирізали пластину товщиною 0,4мм, довжиною 10мм, шириною 5мм. Її розміщували в контейнері гідридної установки, нагрівали в вакуумі 10^{-3} мм рт.ст. до температури 400К. Потім у контейнер підводили водень тиском 0,04МПа. В цих умовах пластину витримували протягом 268 годин. Зразок поглинув водень у кількості 463мл/г Ti. Після цього робочий об'єм відкачували з нагрівом до 923К протягом 1 години. Далі - охолоджували під вакуумом. Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу одержали композит Ti-Fe. З поверхні зразок покритий сітту дрібних тріщин, хоча й зберігає загальну цілісність.

Приклад 7

Призматичний зразок, виготовлений із злитка інтерметаліду TiFe еквіатомного складу, мав довжину 10мм, у поперечину 5×5мм. Його помістили в робочий об'єм гідридної установки, нагрівали у вакуумі 10^{-3} мм рт.ст. до температури 400К. Потім його при 400К витримували у водні тиском 1,0МПа протягом 153 годин до досягнення воднеємності титану 465мл/г Ti. Після цього робочий об'єм вакуумували з нагрівом до 923К протягом 1 години. Охолоджували до кімнатної температури під вакуумом. Рентгенографічно зафіксовано фази титану та заліза. Його об'єм збільшився за рахунок оборотного гідрування титану. Зразок має мілкі тріщини, хоча й зберігає загальну цілісність.

Приклад 8

Злиток інтерметаліду TiFe еквіатомного складу подрібнювали, відбирали фракцію порошку 1,0-2,0мм. Цей порошок клали в робочий об'єм гідридної установки, відкачували вакуум до 10^{-3} мм рт.ст. з нагрівом до 400К. Далі в робочий об'єм підводили водень тиском 7,4МПа. В цих умовах зразок витримували протягом 60 годин. За цей час зразок поглинув водень в кількості 468мл H_2 /г Ti. Потім робочий об'єм вакуумували до 10^{-3} мм рт.ст., нагрівали до 923К і витримували протягом 45 хвилин. Охолоджували під вакуумом до кімнатної температури. Після закінчення технологічної обробки проводили рентгенівські та мікроскопічні дослідження. Виявлені фази Ti та Fe. З поверхні частинки TiFe вкриті тріщинами за рахунок розширення - звуження титану під час його оборотного гідрування.

В таблиці наведені умови одержання композиційних матеріалів Ti-Ni та Ti-Fe, які отримані за способом - прототипом та згідно запропонованого способу. З таблиці видно, що згідно запропонованого способу композиційні гідридоутворюючі матеріали виготовляються з використанням значно нижчих тисків водню у порівнянні із способом - прототипом. Це приводить до значного зниження матеріалоемності гідридного обладнання та економічних затрат в цілому. Виготовлені згідно з запропонованим способом композиційні гідридоутворюючі матеріали використовуються в екологічно чистих гідридних акумуляторах водню, гідридних термокомпресорах, гідридних холодильних машинах та ін.

Таблиця

Умови одержання композиційних матеріалів Ti-Ni та Ti-Fe

№ досліду	Вихідний інтерметалід	Взаємодія з воднем		Температура дегідрування у вакуумі, К	Фазовий склад композиц. матеріалу
		Температура, К	Тиск водню, МПа		
спосіб	TiNi	523	25,0	923	Ti, Ni
прототип	TiNi	623	100,0	923	Ti, Ni
спосіб	TiNi	773	315,0	923	Ti, Ni
прототип	TiFe	400	100,0	923	Ti, Fe
спосіб	TiFe	500	100,0	923	Ti, Fe
прототип	TiFe	600	100,0	923	Ti, Fe
1.	TiNi	523	0,061	923	Ti, Ni
2.	TiNi	523	0,5	923	Ti, Ni
3.	TiNi	523	23,0	923	Ti, Ni
4.	TiNi	623	1,0	923	Ti, Ni
5.	TiNi	773	1,5	923	Ti, Ni
6.	TiFe	400	0,04	923	Ti, Fe
7.	TiFe	400	1,0	923	Ti, Fe
8.	TiFe	400	7,4	923	Ti, Fe
9.	TiFe	500	0,058	923	Ti, Fe
10.	TiFe	500	1,5	923	Ti, Fe
11.	TiFe	500	40,7	923	Ti, Fe
12.	TiFe	600	0,1	923	Ti, Fe
13.	TiFe	600	2,0	923	Ti, Fe
14.	TiNi	623	0,115	923	Ti, Ni
15.	TiNi	773	0,42	923	Ti, Ni