

## Зміна кінетики наводнення сплавів системи $Ti - Zr - Mn$

В.Г. Іванченко, доктор технічних наук, професор  
В.А. Дехтяренко, Т.В. Прядко

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

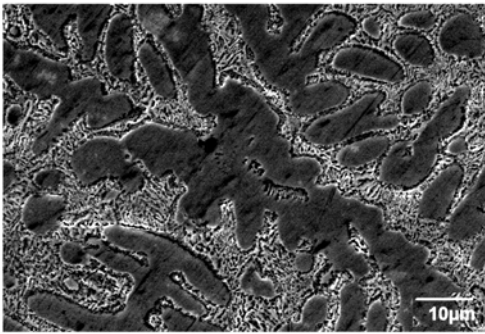
*Методом скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу вивчено мікроструктуру та склад структурних складових, які утворюються при кристалізації сплавів системи  $Ti - Zr - Mn$  з вмістом 20 ат. %  $Zr$ . Досліджено вплив структури на параметри наводнення сплавів у литому стані. Показано, що при переході від доевтектичного сплаву до заевтектичного має місце зміна кінетики поглинання водню.*

Система  $Ti - Zr - Mn$  має фундаментальне значення для практичного використання. По-перше, цирконій і марганець часто використовуються як легуючі елементи в індустрії титанових сплавів. По-друге, сплави цієї системи можуть розглядатися як багатообіцяючі кандидати для використання в якості матеріалів у реверсивних системах зберігання водню [1, 2] так само як і у якості батарей зберігання водню у технології виготовлення елементів живлення, що будуються на основі мембранної технології протонного обміну [3]. По-третє, існування евтектик у системах  $Ti - Mn$  і  $Zr - Mn$  з відносно невисокими температурами плавлення і наявність мінімуму на діаграмі плавкості системи  $Ti - Zr$  робить цю потрібну систему перспективною в якості базової для розробки нових матеріалів для припоїв у технології реакційної пайки матеріалів на основі алюмінідів титану [4].

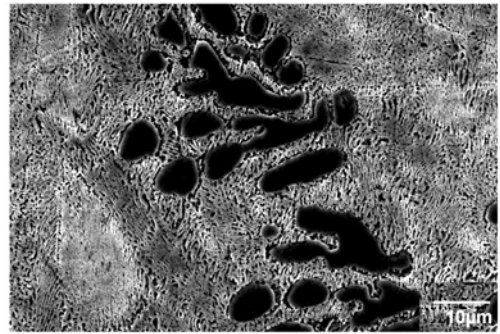
Мікроструктуру і фазовий склад литих сплавів трьох складів системи  $Ti - Zr - Mn$  з постійним вмістом цирконію (20 ат. %) та змінним вмістом марганцю (21,5, 25 та 28,5 ат. %) було досліджено методами скануючої електронної мікроскопії та локального енергодисперсійного аналізу на електронному мікроскопі JSM – 6490 LA. Поведінку сплавів у атмосфері водню вивчали за методом Сівертса на установці ІВГМ-2 [5] при надлишковому тиску водню 0,5 МПа на литих зразках, що мали форму дисків діаметром 11,6 мм та висотою 2,5 мм.

Сплав  $Ti - 20,0$  ат. %  $Zr - 21,5$  ат. %  $Mn$  (далі склад усіх фаз буде наведено в ат. %) є доевтектичним сплавом. Його мікроструктура (рис. 1 а) складається з первинних кристалів твердого розчину на основі  $\beta$ - $Ti$ , що мають форму дендритів, зі складом  $Ti - 18,86$  %  $Zr - 12,61$  %  $Mn$  та евтектики, яка має склад  $Ti - 24,03$  %  $Zr - 24,03$  %  $Mn$ .

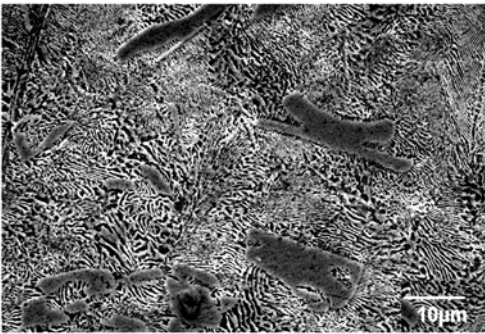
Сплав  $Ti - 20,0$  %  $Zr - 25$  %  $Mn$  є також доевтектичним сплавом, але з більшим ступенем евтектичності. Мікроструктура його (рис. 1 б) теж складається з первинних кристалів твердого розчину на основі  $\beta$ - $Ti$  зі складом  $Ti - 18,05$  %  $Zr - 10,59$  %  $Mn$ , які також мають форму дендритів. Другою структурною складовою є евтектика зі складом  $Ti - 22,15$  %  $Zr - 24,1$  %  $Mn$ .



а



б



в

Рис. 1. Мікроструктури литих сплавів. а – Ti – 20 % Zr – 21,5 % Mn, б – Ti – 20 % Zr – 25 % Mn, в – Ti – 20 % Zr – 28,5 % Mn.

Сплав Ti – 20,0 % Zr – 28,5 % Mn, структура якого наведена на (рис. 1 в), є заевтектичним і характеризується наявністю первинних кристалів інтерметаліду гранної форми зі складом Ti – 24,3 % Zr – 33,6 % Mn і евтектичної структурної складової, склад якої – Ti – 20,0 % Zr – 25,8 % Mn.

Було перевірено можливість гідрування сплавів при кімнатній температурі. Для цього сплави з 21,5 % Mn, 25,0 % Mn та 28,5 % Mn витримали при кімнатній температурі і абсолютному тиску водню 0,6 МПа впродовж 64, 19 та 92 годин, відповідно. Але вказані витримки не привели до активації поверхні зразків. Поглинання водню було зафіксовано тільки у процесі нагрівання зразків при тому ж тиску водню. Часові залежності температури і тиску у реакторі апарату Сівертса представлено на рис. 2 а – в.

З рис. 2 маємо, що температура початку поглинання водню для всіх трьох сплавів є приблизно однаковою і становить  $450 \pm 15$  °С, однак кінетика гідрування для кожного із сплавів є різною. Так у перших двох сплавах швидкість поглинання водню впродовж перших ~ 10 хв з моменту початку гідрування є невисокою, але подальша витримка у водні з поступовим підвищенням температури до ~ 520 °С призводить до її зростання і переходу до поглинання з приблизно однаковою швидкістю, яка для сплаву з 21,5 % Mn становить ~ 0,01 %/хв, а для сплаву з 25,0 % Mn – ~ 0,015 %/хв.

При досягненні концентрації водню 0,92 % у першому сплаві і 0,65 % у другому сплаві має місце перехід до лавиноподібного поглинання зі швидкостями 0,04 %/хв і 0,136 %/хв, і при параметрах гідрування 545 °С, 0,51 МПа сорбційна ємність становить 1,49 % і 1,33 %, відповідно. Кінетика сорбції водню сплавом з 28,5 % Mn суттєво відрізняється від перших двох лавиноподібним гідруванням з перших секунд від початку поглинання. Швидкість сорбції при цьому становить 0,36 %/хв і концентрація водню – 1,8 %. Подальше підвищення температури за рахунок інерційності

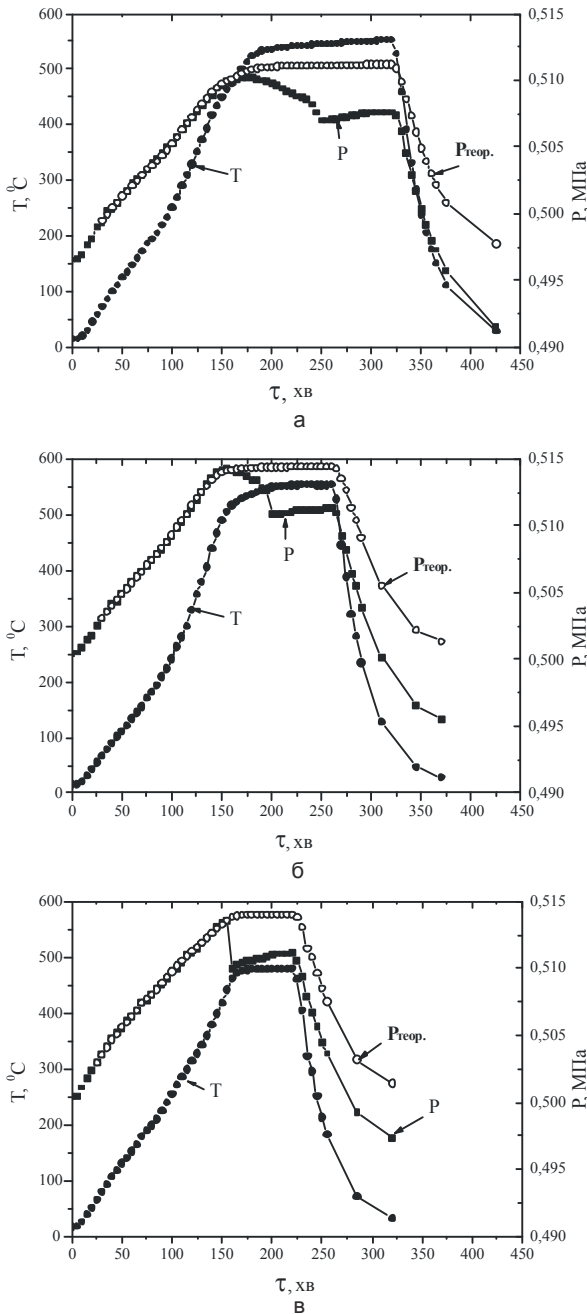


Рис. 2. Залежність зміни тиску та температури від часу при гідруванні сплаву. а – Ti – 20,0 % Zr – 21,5 % Mn, б – Ti – 20,0 % Zr – 25,0 % Mn, в – Ti – 20,0 % Zr – 28,5 % Mn.

фактично являє собою композит. У цьому випадку релаксація напружень, що виникають у первинних кристалах інтерметаліду при розчиненні водню, відбувається не за рахунок деформації більш пластичної матриці, а шляхом руйнування інтерметаліду з утворенням поверхні вільної від бар'єрного шару оксидної плівки уже на початковому етапі процесу гідрування. Це супроводжується різким підвищенням швидкості насичення.

печі спричинює часткову десорбцію, у результаті чого при параметрах гідрування 0,51 МПа та 550 °С для перших двох сплавів і 480 °С для третього, концентрація водню у зразках зменшується до 1,3 %, 1,15 %, 1,33 %, відповідно.

Під час охолодження до кімнатної температури для всіх трьох сплавів рівновага між розчином водню у фазових складових сплавів і газовою фазою зміщується у бік вищих концентрацій розчиненого водню. За рахунок цього має місце збільшення водневої ємності до 2,81, 2,59 і 2,49 %, відповідно.

Відмінності кінетики поглинання водню дослідженими сплавами добре корелюють з їх структурою, а саме з кількістю і природою первинних кристалів. Так початковий момент поглинання водню, який характеризується малою швидкістю на початковому етапі з поступовим збільшенням швидкості поглинання до сталої величини, є характерним для доєвтектичних сплавів. Причому, підвищення ступеню евтектичності сплавів – зменшення кількості первинних кристалів  $\beta$ -Ti – призводить до зменшення концентрації водню у зразку, при якій починається поглинання з високою швидкістю. Описаний вище початковий етап поглинання відсутній у заевтектичному сплаві. Вказаний ефект обумовлений появою на поверхні зразку заевтектичного складу первинних кристалів інтерметаліду, площа поверхні яких значно перевищує площу поверхні пластин і волокон інтерметаліду у евтектиці, яка

**Висновок** Суттєве підвищення швидкості поглинання водню, яке спостерігається при переході від доевтектичного сплаву до заевтектичного, обумовлене миттєвим руйнуванням первинних кристалів інтерметаліду з утворенням поверхні, вільної від бар'єрного шару оксидної плівки, яке, на відміну від доевтектичних сплавів, відбувається вже на початковому етапі процесу гідрування.

### Література

1. Oesterreicher H., Bittner, H. Studies of Hydride Formation in  $Ti_{1-x}Zr_xMn_2$  // Mat. Res. Bull. – 1978. – 13. – С. 83 – 88.
2. Bobet J.L., Chevalier B., Darrie T, B. Crystallographic and Hydrogen Sorption Properties of  $TiMn_2$  Based Alloys // Intermettalics. – 2000. – 8. – С. 359 – 363.
3. Taizhong H., Zhu W., Xuebin Y. Hydrogen Absorption-Desorption Behavior of Zirconium-Substituting Ti-Mn Based Hydrogen Storage Alloys // Intermettalics. – 2004. – 12. – С. 91 – 96.
4. Хорунов В.Ф., Максимова С.В., Иванченко В.Г. Получение соединений гамма - алюминиды титана и исследование его свойств // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2004. – № 37. – С. 88 – 95.
5. Кобзенко Г.Ф., Школа А.А., Иванченко В.Г. Реакторное устройство для исследования физико-химических процессов газонасыщения // Завод. лаб. – 1990. – № 7. – С. 41 – 45.

Одержано 12.01.10

**В.Г. Иванченко, В.А. Дехтяренко, Т.В. Прядко**

### **Изменение кинетики наводороживания сплавов системы Ti – Zr – Mn**

#### **Резюме**

Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа изучено микроструктуру и состав структурных составляющих, которые образуются в сплавах системы Ti – Zr – Mn содержащих 20,0 ат. % Zr. Исследовано влияние структуры на параметры наводороживания литых сплавов. Показано, что при переходе от доэвтектического сплава к заэвтектическому происходит изменение кинетики поглощения водорода.

**V.G. Ivanchenko, V.A. Dekhtyarenko, T.V. Pryadko**

### **The changes in the hydrogen saturation kinetics of the Ti – Zr – Mn alloys**

#### **Summary**

The microstructure and composition of structure constituents of alloys of the Ti – Zr – Mn system with 20,0 at. % Zr has been studied using SEM equipped with EDAX technique. The effect of microstructure on the hydrogenation parameters of the cast alloys has been investigated. It was shown that transition from the hypoeutectic structure to hypereutectic one leads to the changes of the hydrogen saturation kinetics of the alloys.