

УДК 536.24

**Синтез и аттестация сплавов титан-железо с частичным замещением
железа на марганец**Е.Д. Анжигатова, А.Е. Жданов

Научный руководитель: к.т.н., В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050E-mail: eda5@tpu.ru**Synthesis and certification of titanium-iron alloys with partial substitution
of iron for manganese**E.D. Anzhigatova, A.E. Zhdanov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D., V.N. Kudiyarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: eda5@tpu.ru

Abstract. *This paper examines the effect of partial replacement of iron by manganese in a titanium-iron intermetallic compound obtained by electron arc melting. It was observed that the partial substitution of iron for manganese leads to a decrease in the thermohydrogen activation temperature.*
Key words: *hydrogen storage materials, AB-type alloys, hydrogen power engineering.*

Введение

Водород уже давно используется в качестве сырья в нефтеперерабатывающей (для удаления серы из получаемой нефти), химической (для производства аммиака), также водород можно использовать как альтернативное топливо для получения электроэнергии в стационарных установках [1]. Однако, для его эффективного использования, необходима высокая объемная плотность, которую можно достичь с помощью накопления водорода в интерметаллических соединениях (ИМС). Чтобы использовать ИМС в качестве материала-накопителя, необходимо чтобы выбранный сплав обладал хорошими кинетическими характеристиками (сорбцией и десорбцией водорода) и большей водородной емкостью. Одним из таких ИМС является тип АВ, так как он способен обратимо поглощать и десорбировать водород в больших количествах (1,8 мас.%) даже при комнатной температуре [2]. Однако, данный сплав имеет недостатки, а именно: высокую температуру активации (около 400°C), загрязнение посторонними газами (кислород, азот и тд.), а также двойное плато гистерезиса. Эти недостатки можно устранить с помощью замещения атомов, одной из таких замен является марганец. Благодаря чему можно снизить давление сорбции водорода ИМС, снизить температуру активации и выровнять плато гистерезиса [3].

Экспериментальная часть

В качестве материала для синтеза соединений: TiFe , $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}$, $\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,05}$, использовались порошки титана, железа и марганца чистотой 99,9 мас. % полученные с помощью шаровой мельницы и электродуговой печи (режимы спекания были получены экспериментальным путем и составляли 240А для TiFe и 200А для $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}$, $\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,05}$). Для гомогенизации структуры был использован высокотемпературный отжиг в течении 48 часов при 1200 °С. Для изучения поверхности, фазового анализа и водородсорбционных свойств использовались: сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), рентгеновская дифракция и автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC) соответственно.

Результаты

На рисунке 1 показаны микрофотографии поверхности сплавов TiFe и $\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,05}$ полученных при 240А и 200А соответственно.

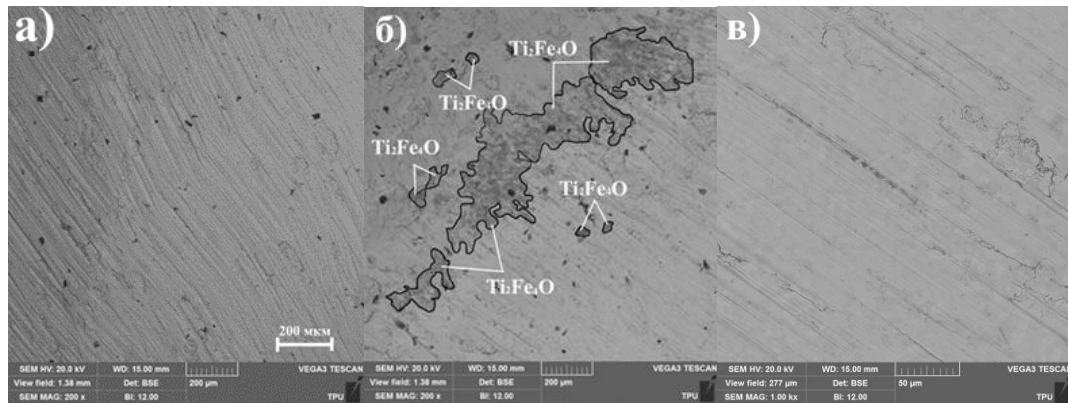


Рис. 1. Микроструктура сплавов до отжига: а) TiFe; б) $\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,05}$; в) $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}$

На рис. 1 показаны микроструктуры сплавов TiFe, $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}$, $\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,05}$. На каждом снимке можно заметить две области: с высоким содержанием титана (более темная область), и с высоким содержанием железа (более светлая область), также на поверхности всех образцов были обнаружены поверхностные дефекты полученные в результате шлифовки. На рис. 1б показаны островные оксидные области (составом $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$), что является следствием недостаточно высокого вакуума. Вследствие наличия оксидных фаз, был проведен высокотемпературный отжиг при температуре 1200 °С в течение 48 часов, микроструктура после отжига показана на рис. 2.

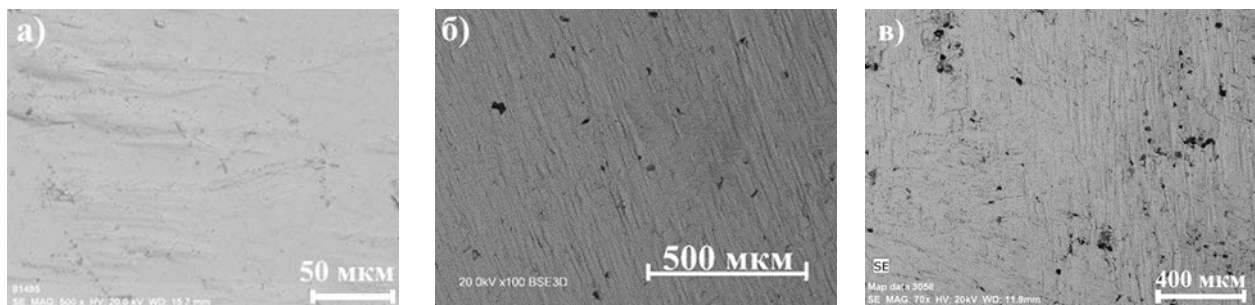
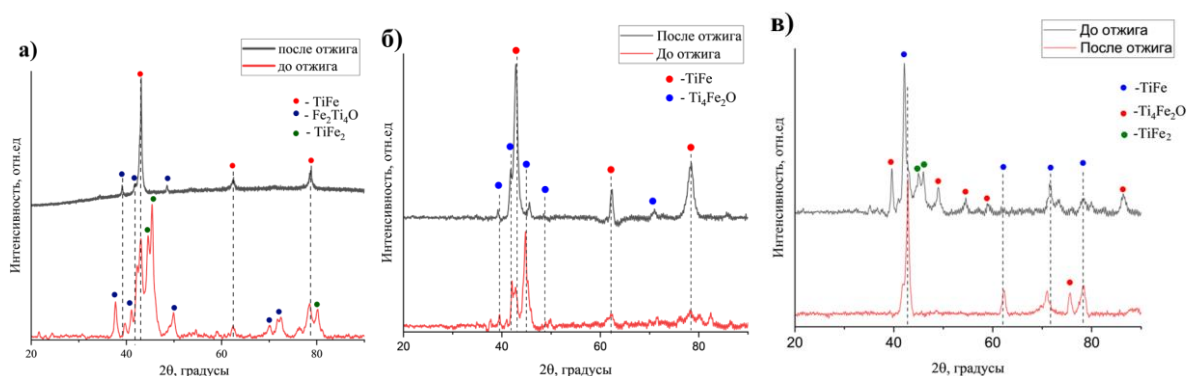


Рис. 2. Микроструктура сплавов после отжига: а) TiFe; б) $\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,05}$; в) $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}$

Рис. 2. а, б, в демонстрируют равномерную структуру, без каких-либо выделяющихся фрагментов, что указывает на получение однородной фазы, также на поверхности определяются дефектные области, которые были получены в результате грубой шлифовки. Таким образом, на поверхности данных образцов не было обнаружено оксидных областей. Для получения фазового состава до и после отжига был проведен рентгеноструктурный анализ, дифрактограммы до и после отжига показаны на рис. 3.

Рис. 3. Дифрактограмма сплавов: а) TiFe; б) TiFe_{0,85}Mn_{0,05}; в) TiFe_{0,9}Mn_{0,05}

Исходя из результатов рис. 3, можно сделать вывод о сохранении оксидной фазы Ti₄Fe₂O, однако её содержание значительно уменьшилось (таблица 1). Также после отжига удалось избавиться от фазы TiFe₂, наличие которой могло повлиять на водородную ёмкость образца, так как данная фаза инертна к водороду.

Таблица 1

Фазовый состав образцов до и после отжига

	До отжига, мас. %	После отжига мас. %
TiFe		
TiFe	35,1	80,3
Ti ₄ Fe ₂ O	31,9	19,7
TiFe ₂	33	-/-
TiFe _{0,85} Mn _{0,05}		
TiFe	46,7	87,3
Ti ₄ Fe ₂ O	53,3	12,7
TiFe _{0,9} Mn _{0,05}		
TiFe	38,8	87,6
Ti ₄ Fe ₂ O	46,1	12,4
TiFe ₂	15,1	-/-

Сравнивая все три образца, самым подходящим будет являться TiFe_{0,85}Mn_{0,05}, так как несмотря на наличие вторичных фаз, их количественное содержание заметно меньше, чем для остальных образцов.

Заключение

В данной работе были рассмотрены сплавы TiFe, TiFe_{0,9}Mn_{0,05}, TiFe_{0,85}Mn_{0,05} синтезированные в электродуговой печи. До и после отжига наблюдается наличие оксида Ti₄Fe₂O (31,9 мас. % для TiFe, 53,3 мас. % для TiFe_{0,85}Mn_{0,05} и 46,6 мас. % для TiFe_{0,9}Mn_{0,05}). После проведения высокотемпературного отжига количество оксидов уменьшилось до значений 19,7 мас. %, 12,7 мас. % и 12,4 мас. % для TiFe и TiFe_{0,85}Mn_{0,05} и TiFe_{0,9}Mn_{0,05} соответственно. Таким образом добавление марганца к сплаву TiFe способствует уменьшению оксидной фазы.

Список литературы

1. Ohi J. Hydrogen energy cycle: An overview // Journal of materials research. – 2005. – V. 20, № 12. – P. 3180–3187.
2. Zhang Y. et. al. Research progress of TiFe-based hydrogen storage alloys // Journal of Iron and Steel Research International. – 2022. – V. 29, № 4. – P. 537–551.
3. Dematteis E.M. et. al. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review // Materials Advances. – 2021. – V. 2, № 8. – P. 2524–2560.