

УДК 538.911

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТИПА С14 И С36 ФАЗ ЛАВЕСА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ-НАКОПИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ Ti–Cr

© 2019 г. Т. Л. Мурашкина^{1, *}, М. С. Сыртанов¹, А. С. Шабунин¹, Р. С. Лаптев¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

*E-mail: tanjuffka@tpu.ru

Поступила в редакцию 27.01.2018 г.

После доработки 25.02.2018 г.

Принята к публикации 27.02.2018 г.

Показана возможность получения материалов-накопителей водорода на основе интерметаллических соединений TiCr₂ методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавки. Использование метода плавления в плазме аномального тлеющего разряда приводит к формированию фазы Лавеса со структурным типом С36, в то время как электронно-лучевая плавка позволяет получить фазу Лавеса типа С14. Установлено, что формирование фаз Лавеса различного структурного типа связано с разными скоростями охлаждения, что обусловлено особенностями методов синтеза интерметаллических соединений.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, фазы Лавеса, материалы-накопители, аномальный тлеющий разряд, электронно-лучевая плавка, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.1134/S0207352819020100

ВВЕДЕНИЕ

Перспективными материалами-накопителями водорода являются интерметаллические соединения типа АВ₂, среди которых особо выделяются фазы Лавеса. Фазы Лавеса образуются при соотношении атомных радиусов элементов ~1.22. Согласно правилу Бернауэра, различают несколько структурных типов фаз Лавеса (С14, С15 и С36) в зависимости от числа внешних электронов. Многочисленные исследования соединений на основе титана показывают применимость данных материалов как гидридообразующего класса, обладающего необходимыми свойствами при взаимодействии с водородом, а именно низким давлением плато при температурах в диапазоне от –100 до 100°С. Наиболее перспективными являются псевдо-бинарные соединения на основе Ti–Cr с добавлением легирующих элементов Zr, V, Mn, Fe, Co, Ni [1–6], которые представлены преимущественно кубической структурой С15 или смесью кубической с гексагональными типами С14 и С36 [7–9]. Соединение TiCr₂ лежит на границе зон существования фаз С36 и С15, что делает его интересным для получения соединения с одним структурным типом и детального изучения кинетики и циклической стабильности при взаимодействии с водородом.

В зависимости от метода получения интерметаллические сплавы обладают совершенно раз-

ными свойствами из-за структуры, которая включает и кристаллические, и аморфные фазы. Такие структуры, разделенные на чрезвычайно мелкие зерна, ряд исследователей охарактеризовал как “стеклообразные” неупорядоченные границы зерен. Поколение новых метастабильных фаз или материалов с аморфными фазами по границам зерен имеет иной характер поведения водорода в материале, что обусловлено большим количеством дефектов, в которых может локализоваться водород [10].

Обычно интерметаллические соединения получают дуговой плавкой с последующим отжигом [1, 4–6, 11–13], а также индукционной плавкой, в том числе высокочастотной [14, 15] и во взвешенном состоянии (RF melting, RF levitation melting, magnetic levitation melting) [16–18]. Для синтеза высоко-активированных нанокристаллических порошков используют неравновесные методы обработки, такие как механическое сплавление или механосинтез с применением высокоэнергетических шаровых мельниц [2, 19–21]. Перечисленные методы синтеза интерметаллических соединений обладают рядом недостатков, таких как загрязнение сплава, материалом используемых электродов и неравномерный нагрев в объеме образца. С активным развитием аддитивных технологий электронно-лучевая плавка представляет интерес для получения интерметаллических

Таблица 1. Технологические параметры сплавления на установке “КВО”

Остаточное давление рабочей камеры	5×10^{-4} Па
Рабочее давление	3×10^{-1} Па
Рабочий газ	Аргон
Мощность	3 кВт
Ток магнетронного разряда	5.0–5.5 А
Напряжение питания магнетрона	550–600 В

сплавов благодаря высокой степени чистоты синтезируемых материалов [22, 23]. Более того, широко используемым методом получения интерметаллидных покрытий с незначительным содержанием примесей является плазма аномального тлеющего разряда. Потенциально данный метод является перспективным для получения фаз Лавеса за счет равномерного и контролируемого нагрева и охлаждения в процессе плавления [24]. В настоящее время отсутствуют литературные данные о формировании интерметаллического соединения $TiCr_2$ методами электронно-лучевой плавки и в плазме аномального тлеющего разряда.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов использовались металлические порошки титана (чистота 99%) и хрома (чистота 99.8%). Соотношение Ti/Cr было рассчитано для состава $TiCr_2$. Процесс получения смеси порошков исходных металлов проводили в высокоэнергетической шаровой мельнице Sample Prep 8000M-230 Mixer/Mill с использованием металлических барабанов из карбидовольфрама и металлических шаров диаметром 10 мм. Соотношение порошка и шаров составляло 3 : 1, смешивание осуществлялось в течение 60 мин при частоте вращения барабана 875 оборотов в минуту.

Получение интерметаллических сплавов осуществляли двумя способами. Метод плавления в плазме аномального тлеющего разряда был реализован на установке “КВО”, разработанной в Томском политехническом университете, с использованием графитовых тиглей в режимах, приведенных в табл. 1. Для гомогенизации образцов сплавы были подвергнуты переплавке несколько раз.

Метод электронно-лучевой плавки в вакууме был реализован с помощью установки ЭЛУ-5, разработанной (СО РАН ИФПМ), оборудованной электронно-лучевой пушкой с плазменным катодом [25]. Образцы для плавки предварительно консолидировали с помощью системы искрового плазменного спекания SPS10-4 [26] производства GT Advanced Technologies (США) путем прессования смешанных порошков в таблетки диаметром 10 мм и высотой 5 мм. Полученные

таблетки плавил на медной подложке в вакуумной камере при давлении 5×10^{-5} Торр расфокусированным электронным лучом при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе луча до 100 мА до образования капли расплавленного металла. Время выдержки расплавленной капли – до полного окончания процесса химической реакции между компонентами смеси.

Морфологию и элементный анализ исходных металлических порошков и полученных сплавов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа на основе системы с электронным и сфокусированным ионным пучками Quanta 200 3D (EDAX, Нидерланды) в высоком вакууме при ускоряющем напряжении 20 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводился путем анализа дифрактограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. В ходе проведения эксперимента использовались следующие параметры съемки: скорость сканирования – 2° в мин, шаг сканирования – 0.03° , диапазон углов составлял 20° – 90° , накопление в точке – $1.5''$. Средний размер кристаллитов по областям когерентного рассеяния определялся по уравнению Дебая–Шеррера с учетом инструментального уширения. Инструментальное уширение было рассчитано по стандартному образцу кремниевого порошка и составило 0.1. Анализ дифракционных картин был проведен при помощи использования базы данных PDF4+ и программы полного профильного анализа Powder Cell 2.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы проводилось исследование морфологии, элементного и фазового состава исходных металлических материалов. На рис. 1 представлены изображения исходных порошков титана и хрома при увеличениях $\times 1000$ и $\times 5000$.

Исходные металлические порошки титана и хрома имеют неправильную (иррегулярную) форму и развитую поверхность частиц, причем порошки представлены в виде цепочек зерен, восстановленных в процессе получения порошка. Средний размер частиц титана составляет 30 ± 10 мкм, хрома – 15 ± 5 мкм. Результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа,

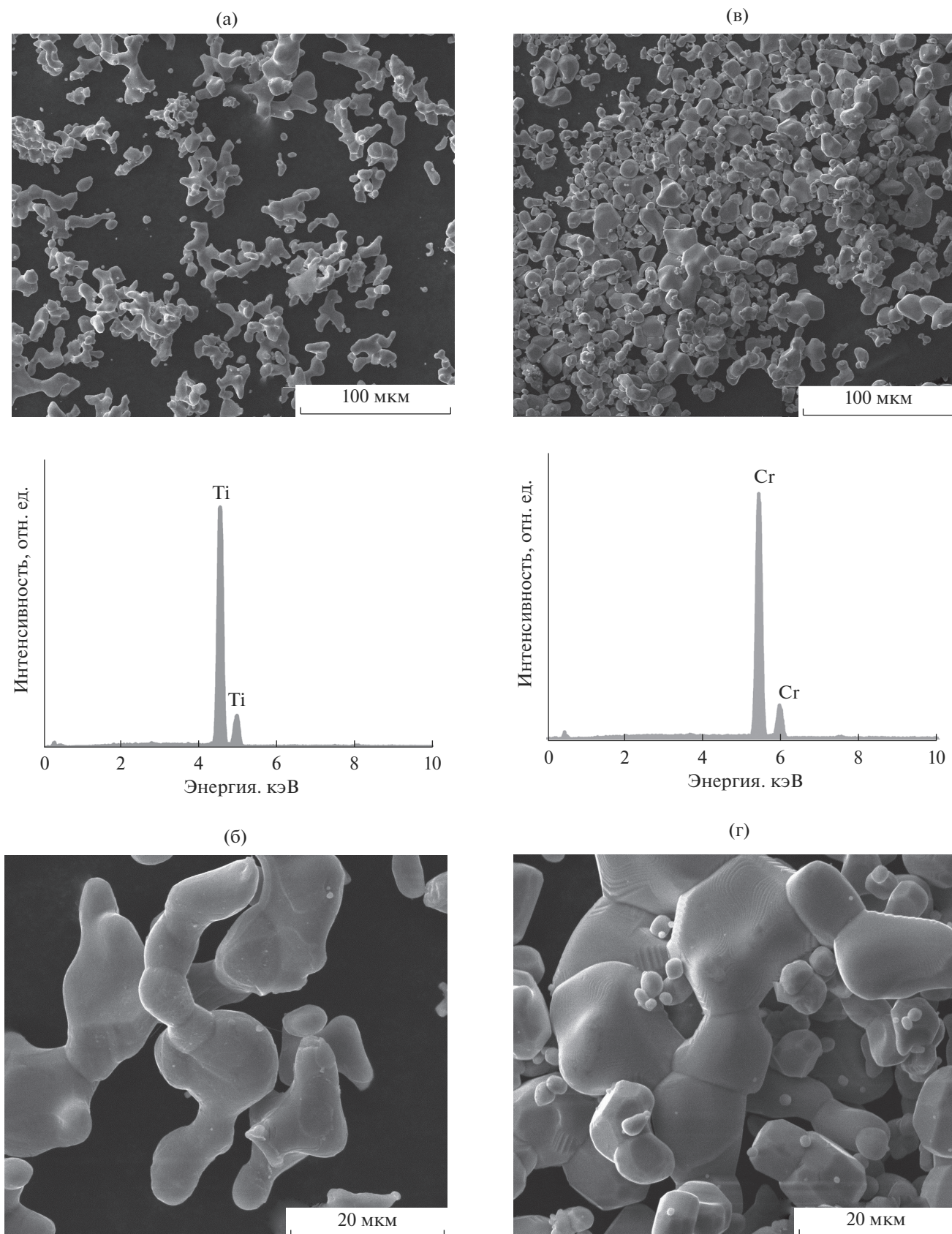


Рис. 1. РЭМ-изображения и энергодисперсионный анализ порошков Ti (а), (б), Cr (в), (г).

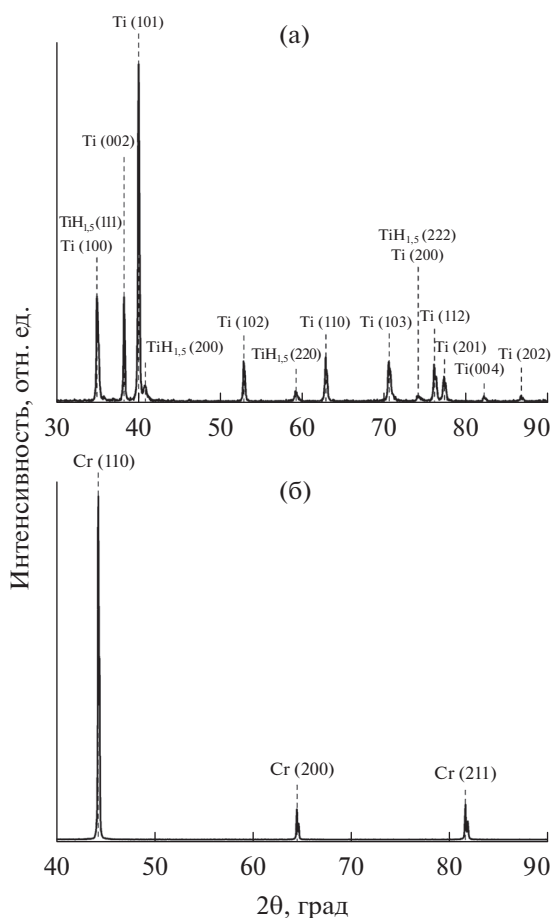


Рис. 2. Дифрактограммы исходных порошков титана (а) и хрома (б).

представленные на рис. 1, показывают наличие только титана и хрома в соответствующих порошках.

Для определения структурно-фазового состояния порошков титана и хрома был проведен рентгеноструктурный анализ, результаты которого представлены на рис. 2, откуда следует присутствие характерной кубической фазы (ОЦК) в исходном порошке хрома. Параметры решетки и размеры кристаллитов по областям когерентного

рассеяния представлены в табл. 2. В исходном титановом порошке, помимо гексагональной фазы α -Ti (ГПУ), установлено наличие примеси в виде δ -TiH (ГЦК) в количестве 14 об. %. Наличие гидридной фазы связано с технологией получения титанового порошка. Порошок титана получают восстановлением оксидов металлов гидридом кальция. В результате химической реакции получают титан, оксид кальция и водород. Так как процесс восстановления протекает при высоких температурах (свыше 800°C), может проходить взаимодействие титана с водородом с последующим образованием гидридной фазы.

После смешивания порошков в необходимом соотношении в мельнице был проведен морфологический анализ на предмет изменения формы и размеров частиц (рис. 3).

Анализ микрофотографий смешанных порошков свидетельствует о равномерном перемешивании, форма и размер частиц остались прежними (средний размер частиц составляет 20 ± 10 мкм), за исключением небольших растрескиваний по границам зерен в результате механического воздействия шарами высокоэнергетической мельницы и трением между крупными частицами порошка. Рентгеноспектральный микроанализ данных смесей также показал однородность и отсутствие примесей.

На следующем этапе работы проводилось сплавление порошковых материалов с целью формирования стехиометрической фазы TiCr_2 . Результаты исследования структурно-фазового состояния сплавов TiCr_2 , полученных в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавкой, представлены на рис. 4.

Фазовый анализ сплава, полученного в плазме аномального тлеющего разряда, показал наличие гексагональной фазы TiCr_2 соответствующей фазе Лавеса типа С36. На дифрактограмме сплава, сформированного методом электронно-лучевой плавки, наблюдаются рефлексы, принадлежащие фазе TiCr_2 , соответствующей фазе Лавеса типа

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного исследования исходных материалов

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å		Размер кристаллитов по ОКР, нм
			<i>a</i>	<i>c</i>	
Cr (исходный порошок)	Cr (ОЦК)	100	2.884		>300
Ti (исходный порошок)	Ti	86	2.948	4.681	79
	TiH _{1.5} (ГЦК)	14	4.399		71

С14. Параметры решетки и размер областей когерентного рассеяния представлены в табл. 3. В процессе получения сплава $TiCr_2$ в плазме аномального тлеющего разряда происходит образование фазы Лавеса гексагональной структуры типа С36, а при использовании электронно-лучевой плавки получается структура высокотемпературного типа С14 [27, 28], причем образованные фазы характеризуются наличием только одного структурного типа. Формирование различных структур С36 и С14 указанными методами связано со скоростью охлаждения расплава. Получение фазы Лавеса типа С36 связано с медленным теплоотводом от графитового тигля, обусловленное конструктивными особенностями установки “КВО” [24]. Формирование структуры С14 сопровождается большей скоростью охлаждения.

Для использования сплавов в качестве материалов-накопителей водорода необходимо проводить измельчение в порошок с целью повышения эффективности сорбционной емкости. Сплавы $TiCr_2$ были подвергнуты механическому измельчению, микроскопические изображения частиц представлены на рис. 5.

Результаты растровой электронной микроскопии свидетельствуют о полной переплавке образцов в объеме материала и отсутствии вкраплений порошка. В объеме и на поверхности частиц присутствуют микропоры. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа (рис. 5б), полученные сплавы на основе титан-хром имеют стехиометрический состав: Ti – 32.99 мас. %, Cr – 67.01 мас. %. Элементный анализ сплавов подтверждает получение необходимой фазы $TiCr_2$, что хорошо согласуется с результатами рентгеновской дифрактометрии. Не смотря на проведение процесса сплавления в графитовых тиглях, в образцах отсутствует углерод и другие примеси (в том числе кислород).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавки были получены интерметаллические соединения $TiCr_2$. Использование метода плавления в плазме аномального тлеющего разряда приводит к формированию фазы Лавеса со структурным типом С36 (параметры решетки $a = 4.928 \text{ \AA}$, $c = 15.983 \text{ \AA}$), в то время как электронно-лучевая плавка позволяет получить фазу Лавеса типа С14 (параметры решетки $a = 4.915 \text{ \AA}$, $c = 7.955 \text{ \AA}$). Формирование фаз Лавеса различного структурного типа связано с разными скоростями охлаждения, что обусловлено особенностями методов синтеза интерме-

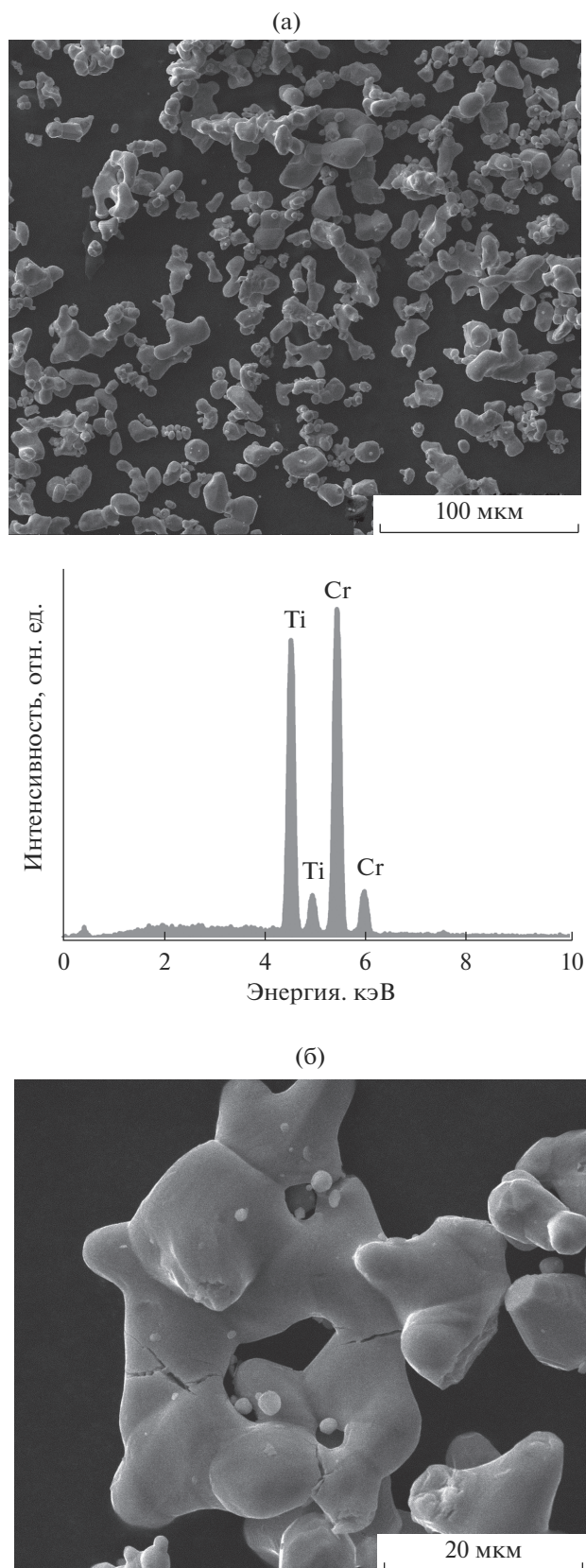


Рис. 3. РЭМ-изображения смеси порошков Ti–Cr.

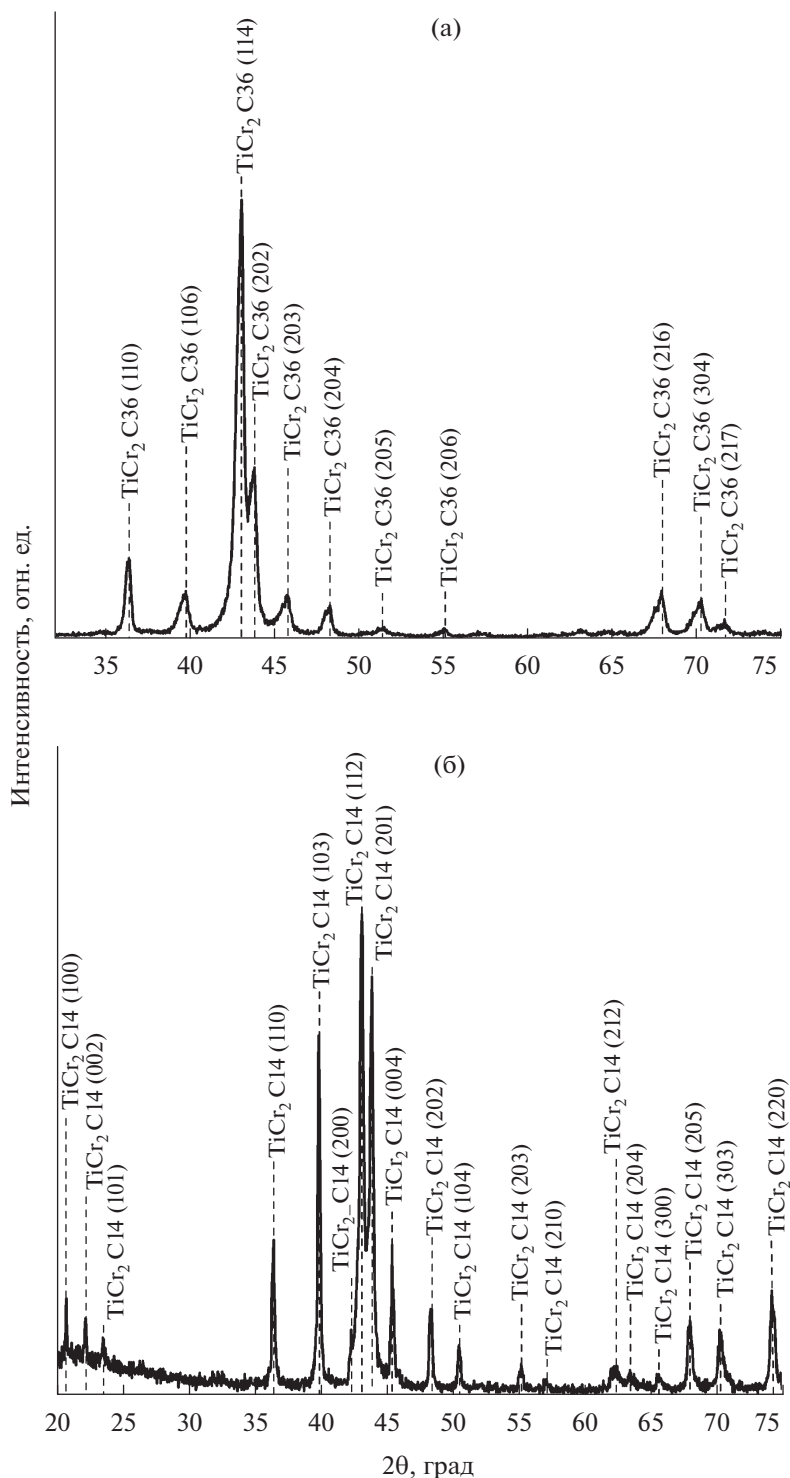


Рис. 4. Дифрактограммы сплавов $TiCr_2$, полученных в плазме аномально тлеющего разряда (а) и электронно-лучевой плавкой (б).

Таблица 3. Результаты рентгеноструктурного исследования сплавов $TiCr_2$

Метод	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å		Размер кристаллитов по ОКР, нм
			<i>a</i>	<i>c</i>	
Плазма аномально тлеющего разряда	$TiCr_2$ (C36)	100	4.928	15.983	28
Электронно-лучевая плавка	$TiCr_2$ (C14)	100	4.915	7.955	102

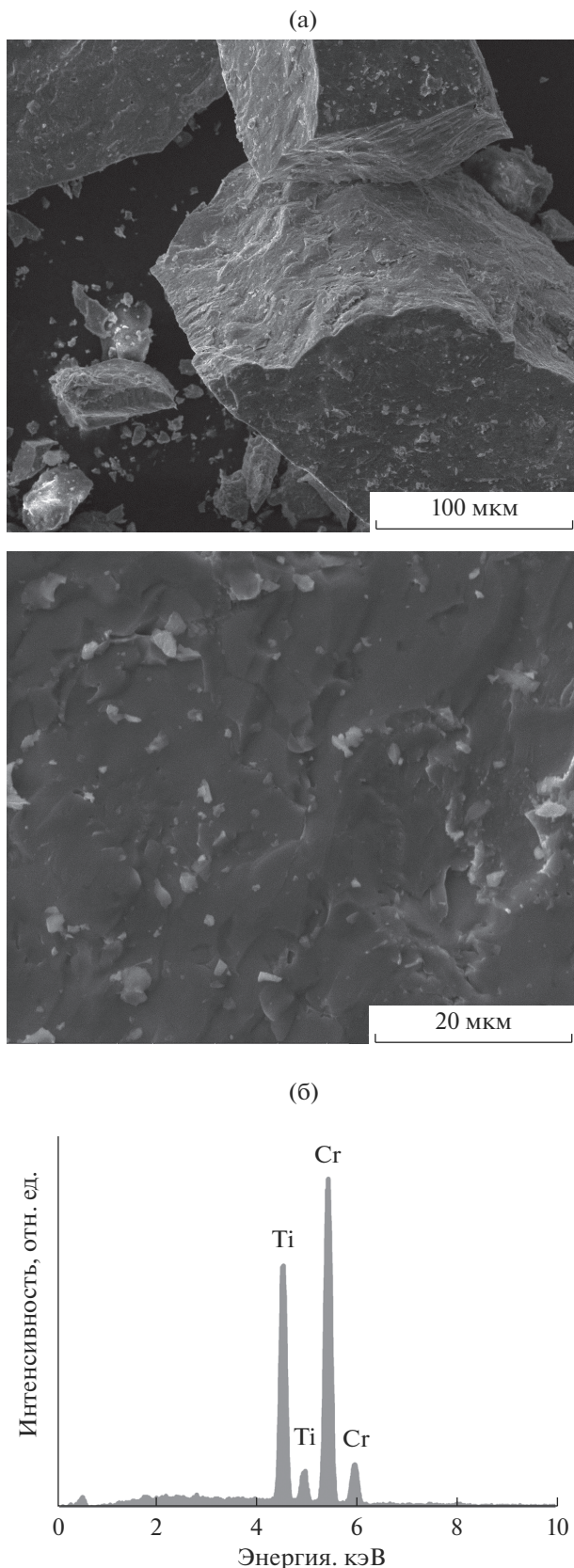


Рис. 5. РЭМ-изображения механически измельченных сплавов $TiCr_2$.

таллических соединений. Растровая электронная микроскопия указывает на полную переплавку порошков по всему объему исследуемых образцов. Рентгеноструктурный анализ и рентгено-спектральный микроанализ не показали наличие примесей в полученных сплавах, что свидетельствует о перспективе применения данных методов для получения интерметаллических материалов-накопителей водорода.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение эволюции дефектной структуры в процессе циклов многократного гидрирования/дегидрирования интерметаллических соединений на основе $Ti-Cr$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Дуракову В.Г. за подготовку экспериментальных образцов методом электронно-лучевой плавки. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания “Наука” в рамках проекта № 11.3683.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao Z., Ouyang L., Wang H. et al. // International J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 6. P. 2717. doi 10.1016/j.ijhydene.2014.12.093
2. Chen Z., Xiao X., Chen L. et al. // International J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 29. P. 12803. doi 10.1016/j.ijhydene.2013.07.073
3. Sato R., Tajima I., Nakagawa T. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 580. P. S21. doi 10.1016/j.jallcom.2013.02.019
4. Tsukahara M. // Materials Transactions. 2011. V. 52. № 1. P. 68. doi 10.2320/matertrans.M2010216
5. Kawasuso A., Arashima H., Maekawa M. et al. // J. Alloys Compd. 2009. V. 486. № 1. P. 278. doi 10.1016/j.jallcom.2009.06.125
6. Martinez A., dos Santos D.S. // Materials Research. 2012. V. 15. № 5. P. 809. doi 10.1590/S1516-14392012005000093
7. Takeichi N., Takeshita H.T., Tanaka H. et al. // Materials Letters. 2003. V. 57. № 8. P. 1395. doi 10.1016/S0167-577X(02)00995-3
8. Takeichi N., Takeshita H.T., Oishi T. et al. // Materials Transactions. 2002. V. 43. № 8. P. 2161.
9. Amira S., Santos S. F., Huot J. // Intermetallics. 2010. V. 18. № 1. P. 140. doi 10.1016/j.intermet.2009.07.004
10. Benjamin J.S. // Sc. American. 1976. V. 234. P. 40.
11. Okada M., Kuriwa T., Tamura T. et al. // J. Alloys Compd. 2002. V. 330. P. 511. doi 10.1016/S0925-8388(01)01647-4
12. Shashikala K., Banerjee S., Kumar A. et al. // International J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 16. P. 6684. doi 10.1016/j.ijhydene.2009.06.065
13. Hang Z., Xiao X., Li S. et al. // J. Alloys Compd. 2012. V. 529. P. 128. doi 10.1016/j.jallcom.2012.03.044

14. *Yadav T.P., Shahi R.R., Srivastava O.N.* // International J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 4. P. 3689. doi 10.1016/j.ijhydene.2011.04.210
15. *Kumar V., Pukazhselvan D., Tyagi A.K. et al.* // Materials for Renewable and Sustainable Energy. 2013. V. 2. № 2. P. 12. doi 10.1007/s40243-013-0012-3
16. *Qu H., Du J., Pu C. et al.* // International J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 6. P. 2729. doi 10.1016/j.ijhydene.2014.12.089
17. *Wang X., Chen R., Zhang Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2006. V. 420. № 1. P. 322. doi 10.1016/j.jallcom.2005.11.001
18. *Jurczyk M.* // J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2006. V. 8. № 2. P. 418.
19. *Liang G., Huot J., Schulz R.* // J. Alloys Compd. 2001. V. 320. P. 133. doi 10.1016/S0925-8388(01)00929-X
20. *Huot J., Ravnsbæk D.B., Zhang J. et al.* // Progress in Materials Science. 2013. V. 58. № 1. P. 30. doi 10.1016/j.pmatsci.2012.07.001
21. *Dos Santos D.S., Bououdina M., Fruchart D.* // International J. Hydrogen Energy. 2003. V. 28. № 11. P. 1237. doi 10.1016/S0360-3199(03)00006-5
22. *Valkov S., Petrov P., Lazarova R. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 389. P. 768. doi 10.1016/j.apsusc.2016.07.170
23. *Sakamoto K., Yoshikawa K., Kusamichi T. et al.* // ISIJ International. 1992. V. 32. № 5. P. 616.
24. *Sidelev D.V., Bleykher G.A., Bestetti M. et al.* // Vacuum. 2017. V. 143. P. 479. doi 10.1016/j.vacuum.2017.03.020
25. *Панин В.Е., Белюк С.И., Дураков В.Г. и др.* // Сварочное производство. 2000. № 2. С. 34.
26. *Nikulina A.A., Smirnov A.I., Bataev A.A. et al.* // Materials Characterization. 2017. V. 129. P. 252. doi 10.1016/j.matchar.2017.05.018
27. *Baumann W., Leineweber A., Mittemeijer E.J.* // Intermetallics. 2011. V. 19. № 4. P. 526. doi 10.1016/j.intermet.2010.11.027
28. *Baumann W., Leineweber A.* // J. Alloys Compd. 2010. V. 505. № 2. P. 492. doi 10.1016/j.jallcom.2010.06.117

The Synthesis Method of Intermetallic Alloys Based on Ti–Cr with C14 and C36 Laves Phases for Hydrogen Storage

T. L. Murashkina, M. S. Syrtanov, A. S. Shabunin, R. S. Laptev

The possibility of obtaining hydrogen storage materials based on TiCr₂ intermetallic compounds by melting in glow discharge plasma and electron beam melting is shown. Applying the glow discharge plasma method leads to the formation of the Laves phase with a C36 structural type, while electron beam melting allow to obtain the Laves phase with C14 type It has been established that the formation of Laves phases with different structural types is associated with different cooling rates, which is related to the synthesis methods peculiarities of intermetallic compounds.

Keywords: intermetallic compounds, Laves phases, storage materials, glow discharge plasma, electron beam melting, X-ray diffraction.