УДК 620.181.41

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Задорожный М. Ю., Олифиров Л. К., Бермешева О. В., Задорожный В. Ю.

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, Россия

Методом механохимической обработки в высокоэнергетической планетарной мельнице нанесено покрытие политетрафторэтилена (ПТФЭ) и полиметилметакрилата (ПММА) на порошок интерметаллического соединения TiFe. Полученные металлополимерные композиты изучены методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии. В работе установлена устойчивость к нагреву полученного метода обработки для защиты от окисления поверхностных слоев гидридообразующих сплавов. Показана возможность использования ПММА и ПТФЭ в качестве термоустойчивых защитных покрытий, способных предотвратить окисление активной поверхности металлов и выдержать температуры, необходимые для активации интерметаллического соединения TiFe.

Ключевые слова: нанесение покрытий, механическая активация, интерметаллическое соединение, водородсорбционные свойства, барьерные полимеры, окисление поверхности.

PROTECTIVE POLYMER COATINGS ON HYDRIDE FORMING ALLOYS OBTAINED BY MECHANICAL TREATMENT METHOD

Zadorozhnyy M. Y., Olifirov L. K., Bermesheva O. V., Zadorozhnyy V. Y.

National University of Science and Technology (MISIS), Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

TiFe intermetallic compound powder was coated by polymers polytetrafluoroethylene (PTFE) and polymethyl methacrylate (PMMA) using the mechanical treatment in high-energy planetary ball mill. The resulting metalpolymer composites have been studied by electron microscopy, differential scanningcalorimetry. and X-ray diffractometry. Has been shown the possibility thermogravimetry of using mechanical treatment method for the formation protectivecoatings, from the barrier polymers. These polymer coatings are good for protection of the surface layerson metals and alloysfrom oxidation. Was determined the heat resistance of the obtained polymer coatings. The possibility of the using PMMA and PTFE as a heat-resistant coatings was shown. Such kind of coatings could prevent oxidation of the active metal surface and withstand the heating to the temperatures usually required for the activation of the intermetallic compound TiFe.

Keywords: coating, mechanical activation, intermetallic compound, hydrogen sorption properties, barrier polymers, oxidation of the surface.

1. Введение

Одной из важнейших задач, успешное решение которой во многом будет способствовать дальнейшему прогрессу в области водородной энергетики, является технически и экономически эффективное хранение и транспортировка водорода. Среди гидридообразующих сплавов, применяемых в качестве материалов для обратимого хранения водорода, особого внимания заслуживает интерметаллическое соединение TiFe, сочетающее высокую водородсорбционную ёмкость (до 1,8 масс.%) и относительно низкую стоимость [11].

Интерметаллическое соединение TiFe способно накапливать и выделять водород при комнатной температуре и небольших давлениях 5–10 атмосфер [7, 9, 11]. Но из-за сильной

восприимчивости к окислению на воздухе и отравлению поверхности сплава примесями в водороде ему требуется сложная процедура активации (многократное циклическое вакуумирование при температуре 400–450 °C с последующей выдержкой в атмосфере водорода при давлении до 3–5 МПа) [11]. Данная процедура активации обеспечивает достижение максимальной абсорбции и десорбции водорода. Из-за этого существенного недостатка практическое использование TiFe в качестве сплава накопителя водорода проблематично. Большое значение для сплавов накопителей водорода имеет простота активации взаимодействия с водородом и температурный диапазон, в котором сплавы могут применяться.

Таким образом, основными недостатками интерметаллического соединения (ИМС) ТіFе являются: сложная процедура активации взаимодействия с водородом и высокая чувствительность к газовым примесям [5, 1]. В этой связи покрытие ИМС ТіFe барьерными полимерами (препятствующими окислению поверхности металла) смогло бы помочь в преодолении вышеуказанных недостатков.

В настоящей работе исследовано нанесение барьерного полимерного покрытия на порошок интерметаллического соединения TiFe методом механической активации в высокоэнергетическом планетарном активаторе.

2. Материал и методика эксперимента

В работе использовался порошок интерметаллического соединения TiFe (размер частиц 10–15 мкм), полученный из индивидуальных компонентов карбонильного железа (чистота 99.5 %, размер частиц 5–10 мкм) и иодидного титана (99.4 %, 50–100 мкм). Содержание титана к железу в атомном соотношении составляло Ti/Fe = 1/1. В качестве защитного полимера использованы: порошок политетрафторэтилена (ПТФЭ) и порошок полиметилметакрилата (ПММА) (размер частиц 180–250 мкм).

Процесс механической активации проводили в высокоэнергетическом шаровом планетарном активаторе типа АГО-2С. Обработку смеси порошков осуществляли в атмосфере аргона под давлением 0,3–0,5 МПа при скорости вращения водила 840 об/мин. Длительность механической активации составляла 1,5 мин. В качестве механо-реакторов использовали металлические барабаны из стали 40Х13, в качестве размольных тел – металлические шары диаметром 4 мм из стали ШХ15. Отношение масс, закладываемых в барабан шаров и порошка, составляло 10:1. Отношение масс порошка TiFe и полимера составляло 10:2.

Анализ фазового и структурного состояния исследуемых материалов на различных стадиях их обработки проводили на дифрактометре типа «ДРОН» с использованием СиКа

излучения. Точность определения параметров кристаллической решетки составляла ±0.0001 нм, погрешность определения фазового состава 1–5 отн. %.

Размер кристаллитов в частицах порошков определяли методом аппроксимации по уширению дифракционных линий. В качестве аппроксимирующей функции использовали функцию Коши. Погрешность определения размеров кристаллитов составляла ±5нм.

Прямые наблюдения микроструктуры проводили методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM 6610 высокого разрешения, фирмы JEOL с ускоряющим напряжением 20 кВ и 5 кВ.

Термический анализ приготовленных сплавов был проведён на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Нагрев проводили с продувкой аргоном со скоростью нагрева 10 град/мин до температуры 450 °C, масса навески около 10 мг.

Определение размера частиц, полученных металлополимерных порошков, проводили методом гранулометрии на лазерном анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette-22 Nanotech.

Тесты на окисление проводились методом термогравиметрического анализа при помощи системы для термогравиметрического анализа ТА Instruments Q600. При испытаниях в качестве тестового газа использовался поток воздуха 100 мл/мин. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Максимальная температура нагрева для образцов составляла 300 °С и 270 °С для образцов с ПТФЭ и ПММА соответственно, выдержка при максимальной температуре составляла 60 мин.

3. Результаты исследования и их обсуждение

Бинарное интерметаллическое соединение (ИМС) ТiFe, полученное в проделанной ранее работе [3] с использованием технологии механохимического синтеза (MXC) по отработанному режиму (МХС-120 мин, скорость обработки 840 об/мин), имеет кристаллическую структуру CsCl с параметрами элементарной ячейки а=0,2969 нм., что соответствует литературным данным [11, 5]. Особенностью полученного соединения является его наноструктурированное состояние: согласно результатам рентгеновского дифракционного анализа размер блоков кристаллитов (ОКР – областей когерентного рассеяния) механосинтезированной фазы TiFe соответствует 8–10 нм. Предполагается, что в ходе механоактивационной обработки порошка интерметаллического соединения TiFe в реакторе проходят постоянные соударения частиц порошка со стенками барабана и мелющими телами, в результате, под действием колоссальных напряжений происходит образование чистой не окисленной поверхности. Механоактивационная обработка осуществляется в атмосфере аргона, что защищает очищенную активированную поверхность от окисления.

На рисунке 1а представлены дифрактограммы порошка интерметаллического соединения TiFe, полученного МХС. Размер частиц порошка ИМС TiFe соответствует 10–15 мкм, согласно данным гранулометрии.



Рисунок 1. Дифрактограммы порошков: сплава ТіFе полученного МХС (a); ТіFе покрытого ПТФЭ (б); ТіFе покрытого ПММА (в)

После образования интерметаллической фазы TiFe (завершения процесса механохимического синтеза) барабаны открывались в атмосфере аргона, для того чтобы избежать окисления порошка. Затем в один барабан, к полученному интерметаллическому соединению TiFe, добавлялось два грамма политетрафторэтилена (ПТ Φ Э) на десять грамм порошка TiFe, а в другой барабан добавлялось два грамма полиметилметакрилата (ПММА) на 10 грамм порошка TiFe. Плотно закрытые барабаны вынимались из аргонового бокса и через специальные крышки со штуцером в них подавалось избыточное давление аргона (3-5 атмосфер). Данная методика создания избыточного давления инертного газа в барабане позволяет не только защитить активную поверхность TiFe от окисления, но и также препятствует попаданию влаги и воздуха в барабаны в ходе механоактивационной обработки. Дифрактограммы металлополимерного порошка TiFe, покрытого ПТФЭ (ТіFе/ПТФЭ), и металлополимерного порошка ТіFe, покрытого ПММА (ТіFe/ПММА), представлены на рисунке 16 и рисунке 1в соответственно.

По данным проведенной гранулометрии, размер частиц, полученных металлополимерных порошков, составил 8–12 мкм для ТiFe/ПMMA и 8–15 мкм для TiFe/ПTФЭ. Микрофотографии металлополимерных порошков приведены на рисунке 2, откуда видно, что в процессе механообработки достигается равномерное покрытие полимером частиц интерметаллического соединения TiFe.



Рисунок 2. Фотографии частиц интерметаллического соединения TiFe с нанесенным на него полимером: ПТФЕ (а) и (б); ПММА (в) и (г)

4. Термический анализ

Для выяснения термической устойчивости полимерного покрытия был проведен термический анализ полученных образцов. С этой целью в калориметре проводили нагрев как чистого полимера, так и интерметаллического соединения TiFe с полимерным покрытием. Результаты исследований представлены на рисунках 3 и 4.

Для чистого ПММА на кривой нагрева (рисунок 3) можно видеть «ступеньку» (смещение базовой линии), связанную с температурой стеклования ПММА в районе 95 °C, что согласуется с литературными данными [6]. Также виден скачок эндотермы в температурном интервале 317–450 °C с максимумом при 374,4 °C, что связано с прохождением окислительного и деградационного процессов в полимере [10].



Рисунок 3. ДСК кривые нагрева образцов чистого полиметилметакрилата (ПММА) и металлополимерного порошка TiFe, покрытого ПММА

Для смеси TiFe/ПММА температура стеклования на ДСК кривой не проявляется и интенсивность эффекта от деградационного процесса ПММА уменьшается, что связано с малой концентрацией ПММА в смеси TiFe/ПММА. Также видно смещение начала температуры деградации ПММА в интервал более низких температур (интервал 300-400 °C с максимумом при 352 °C), что может быть связано с влиянием механической обработки на ПММА в процессе перемешивания полимера с порошком TiFe в планетарной мельнице.

На кривой нагрева чистого ПТФЭ (рисунок 4) наблюдается эндотермический эффект в температурном интервале 320–350 °C с пиком при 342,7 °C, обусловленный плавлением полимера [2]. Для смеси ТіFe/ПТФЭ интенсивность эндотермического пика плавления ПТФЭ значительно уменьшается по той же причине, что и в случае ПММА/ТіFe (малая концентрация полимера). Также нужно отметить отсутствие каких-либо деградационных и других явлений ПТФЭ в температурном интервале 25–300 °C.



Рисунок 4. ДСК кривые нагрева образцов чистого ПТФЭ и металлополимерного порошка ТіFe, покрытого ПТФЭ

Из ДСК анализа можно заключить, что металлополимерные порошки смогут выдержать процедуру активации, описанную в работах [3, 4, 12] (однократный нагрев до 300 °C в атмосфере водорода) для наноструктурированных сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe.

5. Тесты на окисление

Результаты термогравиметрического (ТГ) анализа порошка интерметаллического соединения ТіFe, чистых полимеров ПММА, ПТФЭ и смесей ТіFe/ПТФЭ; ТіFe/ПММА представлены на рисунке 5, 6, 7.



Рисунок 5. ТГ-кривая интерметаллического соединения TiFe (атмосфера: воздух)

Можно видеть, что масса образца TiFe при нагреве выше 175 °C начинает заметно расти и продолжает увеличиваться при часовой выдержке при температуре 300 °C (см. рисунок 5), суммарно на 1,2 масс %, что объясняется прохождением процесса окисления.

ТГ-кривые чистого порошка ПММА и металлополимерного порошка TiFe/ПММА в координатных зависимостях «масса – температура – время» с выдержкой 60 минут при температуре 270 °C представлены на рисунке 6.



Рисунок 6. ТГ-кривые: чистого порошка ПММА; металлополимерного порошка ТiFe/ПММА Можно видеть, что после 20 минут выдержки при 270 °C начинается сильное падение массы ПММА, которое к 60 минутам выдержки составило около 80 % (масс.) от исходной. Наблюдаемое падение массы связано с термоокислительной деструкцией ПММА, тогда как по данным ДСК (см. рисунок 3) начало пика деградации полимера в атмосфере аргона начинается только в районе 300 °C. Похожее поведение ПММА наблюдалось в работе [8], где изучали деградационные процессы в различных атмосферах. Металлополимерный порошок TiFe/ПММА деградирует на 15 % (масс.) при 270 °C в течение 60 минут выдержки данное количество потерянной массы практически соответствует количеству полимера в порошке TiFe/ПММА. В то же время уменьшение массы образца TiFe/ПММА свидетельствует об отсутствии окисления. Таким образом, ПММА возможно использовать в качестве защитного покрытия на ИМС ТіFe при небольших температурах.

ТГ-кривые смесей чистого порошка ПТФЭ и металлополимерного порошка ТiFe/ПТФЭ в координатных зависимостях «масса – температура – время» с выдержкой при температуре 300 °C представлены на рисунке 7.



Рисунок 7. ТГ-кривые: чистого порошка ПТФЭ и металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ

Из приведенных кривых можно видеть, что при нагреве и последующей выдержке при $300 \,^{\circ}$ С наблюдается незначительное уменьшение массы. Это может свидетельствовать о том, что процессы окисления не происходят. Небольшая потеря массы 0,5–0,3 % (масс.) может быть связана с испарениями влаги. Результаты термического и гравиметрического анализа, полученные при измерениях в атмосфере аргона и воздуха, свидетельствуют о возможности применения ПТФЭ в качестве защитного покрытия на интерметаллическом соединении TiFe при температурах до 300 °C.

6. Выводы

Разработан экспериментальный метод нанесения покрытия из полиметилметакрилата (ПММА) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) на поверхность порошков интерметаллического соединения TiFe с применением механоактивационного метода.

Исследовано влияние температуры в атмосферах аргона и воздуха на интерметаллическое соединение TiFe с защитным полимерным покрытием. Максимальная температура, при которой возможна эксплуатация металлополимерных порошков без нарушения защитного полимерного покрытия, составила 300 °C. Потеря массы для металлополимерного порошка TiFe/ПММА при нагреве до 270 °C и часовой выдержке составила 15 % (масс.), для TiFe/ПТФЕ при нагреве до 300 °C и часовой выдержке потеря массы составила 0,5 % (масс.).

Показана возможность использования ПММА и ПТФЭ в качестве термоустойчивых защитных покрытий, способных предотвратить окисление активной поверхности металлов и выдержать температуры, необходимые для активации интерметаллического соединения TiFe.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Список литературы

1. Алефельда Г., Фелькля И. Водород в металлах: В 2 т. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1981.

2. Внутских Ж. А., Федоров А. А., Черкашин Ю. С. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т. 9. – № 5. – С. 621–623.

3. Задорожный В. Ю., Клямкин С. Н., Калошкин С. Д., Задорожный М. Ю., Бермешева О. В. Механохимический синтез и водородсорбционные свойства нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 10. – С. 1191–1196.

4. Задорожный М. Ю., Калошкин С. Д., Клямкин С. Н., Бермешева О. В., Задорожный В. Ю. Механохимический синтез нанокристаллического интерметаллического соединения ТіFе и механическое легирование его третьим компонентом // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – № 9. – С. 30–35.

 Колачев Б. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.

6. Brydson J. A. Plastics materials. – 1999. – 415 p.

7. Ivey D. G., Northwood D. O. // J. Mater. Sci. – 1983. – V. 18. – № 2. – P. 321–347.

8. Jeffery D. Peterson, Sergey Vyazovkin, Charles A. Wight. Stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly (methyl methacrylate) // J. Macromolecules 20. – 1999. – P. 480–483.

9. Mizuno T., Morusumi T. // J. Less-Common Metals. - 1982. - V. 84. - P. 237-244.

 Poomalai P., Varghese T. O., and Siddaramaiah Thermomechanical Behaviour of Poly (methylmethacrylate) / Copoly (ether-ester) Blends // ISRN Materials Science. – Vol. – 2011. – P.
5.

11. Reilly J. J., Wiswall R. H. Iron titanium hydride: its formation, properties and application // Inorg. Chem. – 1974. – V. 13. – P. 218.

12. Zadorozhnyy V., Klyamkin S., Zadorozhnyy M., Bermesheva O., Kaloshkin S. Hydrogen Storage Nanocrystalline TiFe Intermetallic Compound: Synthesis by Mechanical Alloying and Compacting // International Journal of Hydrogen Energy. – Vol. 37. – Issue 22, November 2012. – P. 17131–17136.

Рецензенты:

Томилин И. А., д.х.н., профессор, кафедра Физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Калошкин С. Д., д.ф.-м.н., профессор, директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г. Москва.