УДК 620.181.41

ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ TiFe С НАНЕСЕННЫМ ЗАЩИТНЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Задорожный М.Ю.[1], Стругова Д.В.[1], Геодакян К.В.[2], Олифиров Л.К.[1], Миловзоров Г.С.[1], Задорожный В.Ю.[1]

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4*
[2]*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

Методом механоактивационной обработки в высокоэнергетическом шаровом планетарном активаторе нанесено покрытие из барьерного полимера политетрафторэтилена (ПТФЭ) на порошок механосинтезированного нанокристаллического гидридообразующего интерметаллического соединения TiFe. Полученные металлополимерные композиты, на основе интерметаллического соединения TiFe, изучены методом сканирующей электронной микроскопии, проведены прецизионные p-V-T измерения при их взаимодействии с водородом. В работе установлены: емкостные характеристики полученных металлополимерных композитов (по количеству абсорбируемого и десорбируемого водорода) и режим активации взаимодействия с водородом изготовленного композита на основе TiFe, покрытого защитным слоем из ПТФЭ. Показана возможность использования ПТФЭ в качестве защитного, проницаемого для водорода, покрытия, способного предотвращать окисление активной поверхности металла, а также выдерживать процедуру активации взаимодействия с водородом, проведение которой необходимо для оптимальной работы интерметаллического соединения TiFe.

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

HYDROGEN SORPTION PROPERTIES OF INTERMETALLIC COMPOUNDS TiFe COATED BY PROTECTIVE COATING

Zadorozhnyy M.Y.[1], Strugova D.V.[1], Geodakyan K.V.[2], Olifirov L.K.[1], Milovzorov G.S.,[1] Zadorozhnyy V.Y.[1]

[1]*National University of Science and Technology (MISIS), Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia*
[2]*Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119992 Russia*

The method of mechanical alloying in a planetary ball mill was used for the deposition of the polytetrafluoroethylene (PTFE) coating on the powder of TiFe intermetallic compound, using for hydrogen storage application. The prepared metal-polymer composites were studied by the method of electron microscopy and were analyze their interaction with hydrogen. In the present work was determined the hydrogen storage capacity of the obtained metal-polymer powder TiFe coated with PTFE. Was shown the possibility of using the PTFE as hydrogen -permeable protective coating, which is good for the preventing oxidation of the active metal surface and capable of resist the activation process for the interaction with hydrogen.

Keywords: coating, mechanical alloying, intermetallic compound, hydrogen sorption properties, oxidation of the surface, TiFe intermetallic compound.

Введение

В предыдущей работе [3] мы рассматривали возможность использования метода механической обработки в шаровом планетарном активаторе для нанесения защитного полимерного покрытия на поверхность гидридообразующего интерметаллического соединения TiFe. Полученные результаты показали, что методом механообработки действительно можно капсулировать частицы металлического порошка в матрицу полимера. Также было обнаружено, что ПТФЭ можно применять в качестве термоустойчивого

защитного покрытия, способного предотвратить окисление активной поверхности металлов и выдержать температуры, необходимые для активации (взаимодействия с водородом) интерметаллического соединения TiFe.

В настоящей работе исследованы водородсорбционные свойства полученного металлополимерного композита на основе интерметаллического соединения TiFe.

Как уже было отмечено в предыдущих работах [1; 4; 5], полученное механохимическим синтезом из отдельных компонентов интерметаллическое соединение TiFe способно накапливать и выделять водород при комнатной температуре и небольших давлениях 1,5-2 МПа. Но из-за сильной восприимчивости к окислению на воздухе и отравлению поверхности сплава примесями в водороде ему требуется сложная процедура активации взаимодействия с водородом (нагрев в атмосфере водорода или вакууме до температуры 300 °С с выдержкой 30 мин) [1; 2; 6]. Данная процедура активации обеспечивает достижение максимальной абсорбции и десорбции водорода. Из-за этого существенного недостатка практическое использование TiFe в качестве сплава накопителя водорода проблематично.

В этой связи целью данного исследования является защита поверхности гидридообразующего интерметаллического соединения TiFe защитным покрытием из ПТФЭ и изучение водородсорбционных свойств полученных металлополимерных композитов.

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) марки фторопласт 4.

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 механореакторов 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. Количество порошка ПТФЭ составляло 15 об.% от объема порошка TiFe.

Консолидацию механообработанных порошков проводили при комнатной температуре на прессе АПВМ-904. При прессовании использовались цилиндрические пресс-формы с внутренним диаметром 8 мм, давление на образцы составляло 1100 МПа.

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

Водородсорбционные свойства материалов изучали на установке типа Сивертса для прецизионных p-V-T измерений в атмосфере высокочистого водорода (99.9999%), полученного десорбцией из гидридной фазы на основе сплава Ti-V-Fe. Для структурной характеристики продуктов гидрирования образцы закаливали под давлением водорода жидким азотом, а затем выдерживали при той же температуре на воздухе для пассивации поверхности и предотвращения разложения нестабильных, при нормальных условиях, гидридных фаз.

Результаты исследования и их обсуждение

Бинарное интерметаллическое соединение (ИМС) TiFe, полученное в проделанной ранее работе [1] с использованием технологии механохимического синтеза (МХС) по отработанному режиму (МХС-120 мин., скорость обработки 840 об/мин.), имеет кристаллическую структуру CsCl с параметрами элементарной ячейки a=0,2969 нм., что соответствует литературным данным [4; 5]. Особенностью полученного соединения является его наноструктурированное состояние: согласно результатам рентгеновского дифракционного анализа размер блоков кристаллитов (ОКР - областей когерентного рассеяния) механосинтезированной фазы TiFe соответствует 10-12 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.

После образования интерметаллической фазы TiFe (завершения процесса механохимического синтеза) барабаны открывали в атмосфере аргона, для того чтобы избежать окисления порошка. Затем в один из барабанов, к полученному интерметаллическому соединению TiFe, добавляли политетрафторэтилен (ПТФЭ) в количестве 15% объемных от объема, закладываемого в барабан порошка TiFe (к порошку интерметаллического соединения из второго барабана политетрафторэтилен не добавляли, для сравнения полученных данных по десорбции). Плотно закрытые барабаны вынимали из аргонового бокса и через специальные крышки со штуцером в них подавали избыточное давление аргона (0,3-0,5 МПа). 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 (TiFe/ПТФЭ), были представлены в работе [3].

Микрофотографии металлополимерных порошков приведены на рисунке 1, откуда видно, что в процессе механообработки достигается равномерное покрытие полимером частиц интерметаллического соединения TiFe.

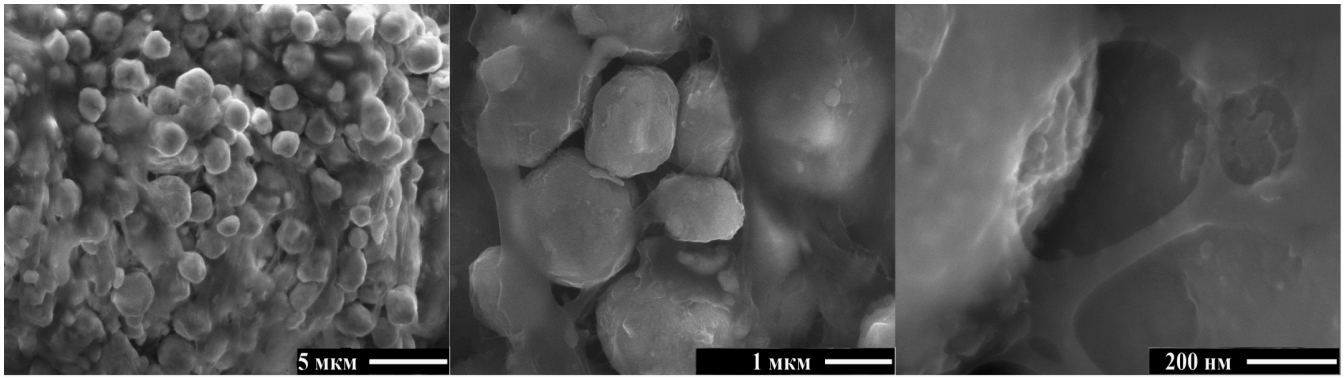

Рисунок 1. Микрофотографии частиц ИМС TiFe с нанесенным на него полимером ПТФЭ.

Полученный металлополимерный порошок затем прессовали в стальных пресс-формах с внутренним диаметром 8 мм. Для того чтобы посмотреть насколько хорошо частицы TiFe покрываются полимером, цилиндрические компактные образцы замораживали в жидком азоте и делали скол. Поверхность скола исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии, полученные фотографии скола приведены на рисунке 2.

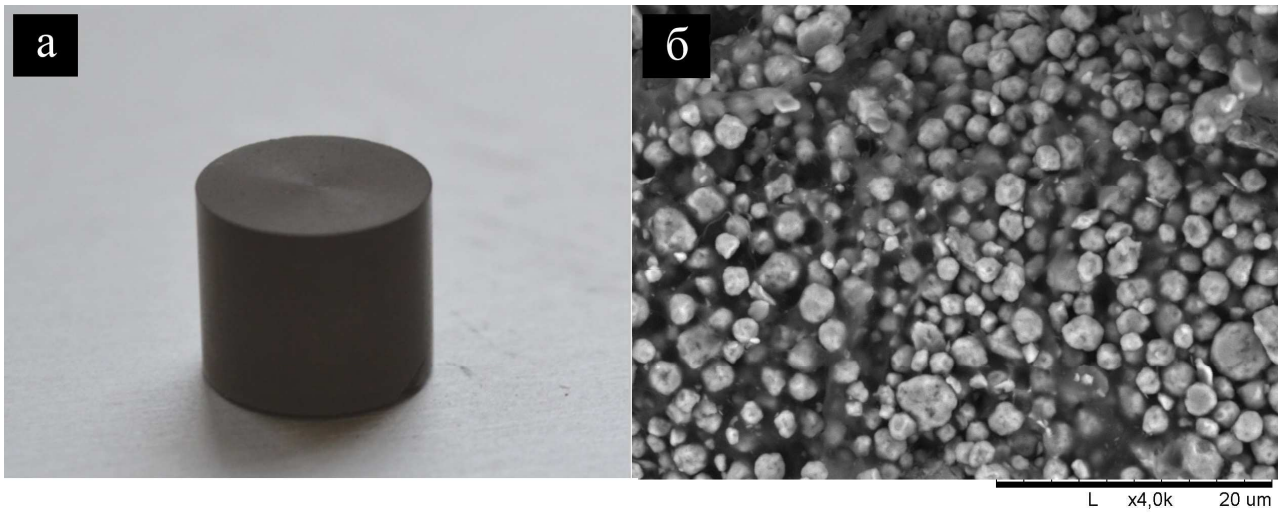

Рисунок 2. Фотографии компактного металлополимерного образца (а) и скола компактного образца интерметаллического соединения TiFe, покрытого ПТФЭ, при увеличении в 4000 раз (б).

Испытания на взаимодействие с водородом

Чтобы определить, проницаем ли защитный полимерный слой для водорода, и как он влияет на абсорбцию водорода интерметаллического соединения TiFe, были проведены водородсорбционные измерения. Полученное при помощи механохимического синтеза интерметаллическое соединение TiFe (из второго барабана) было помещено в автоклав установки для прецизионных P-V-T измерений. После вакуумирования объема ячейки проводилась необходимая, для взаимодействия с водородом, процедура активации TiFe, описанная ранее. По полученным результатам в ходе эксперимента были построены изотермы «давление – состав» при температуре 22 °C (рис. 3 – круглые символы), из которых можно видеть, что максимальная емкость абсорбированного водорода TiFe без защитного слоя ПТФЭ при давлении 3 МПа составляет 1,1 масс.%.

Сплав TiFe, покрытый защитным слоем ПТФЭ (из первого барабана), также исследовали на водородсорбционные свойства. Изотермы «давление – состав» абсорбции и десорбции при температуре 22 °C металлополимерного порошка TiFe/ПТФЭ представлены на рисунке 3 (квадратные символы). По сравнению с емкостью чистого МХС порошка TiFe максимальная водородсорбционная ёмкость металлополимерного порошка немного меньше и составляет около 0,9 масс.%. Снижение емкости абсорбируемого водорода может быть объяснено массовым содержанием полимера в образце, который сам по себе водород не накапливает. На давление плато абсорбции и десорбции водорода полимер не повлиял, оно практически полностью совпадает с давлением плато МХС TiFe, не покрытого полимером.

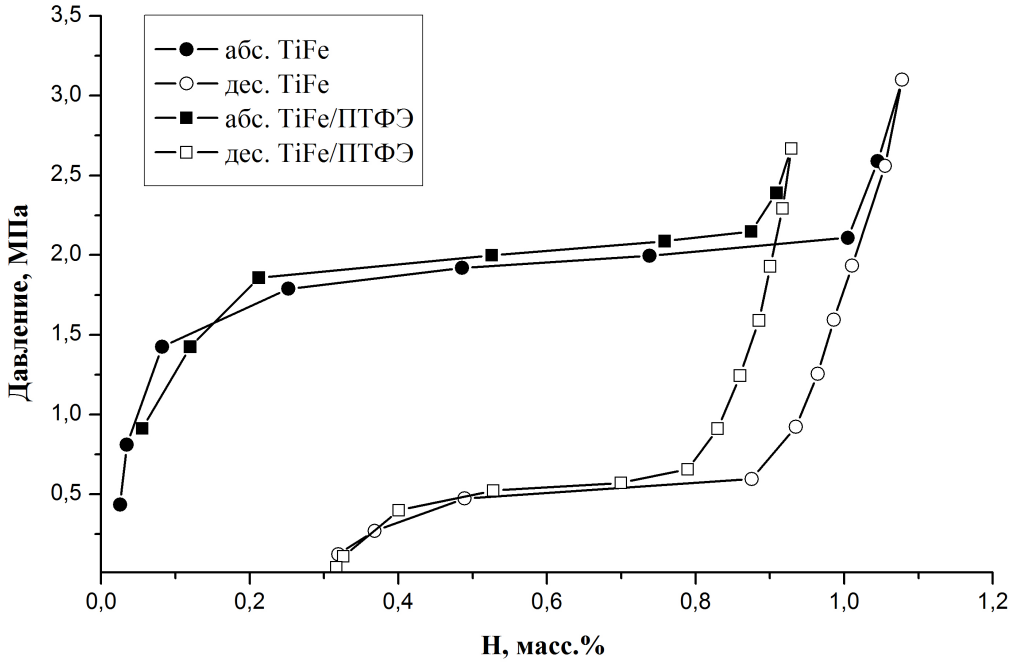

Рисунок 3. Изотермы «давление – состав» (при температуре 22 °С) нанокристаллического порошка ИМС TiFe, покрытого полимером. Абсорбция - черные символы; десорбция - белые.

Несмотря на то что определение устойчивости металлополимерных композитов к окислению исследовалась в предыдущей статье [3], в данной работе был проведен еще один опыт, подтверждающий, что поверхность интерметаллического соединения TiFe, капсулированного в защитный полимер, не окисляется после испытаний на взаимодействие с водородом.

Методом механохимического синтеза был изготовлен порошок интерметаллического соединения TiFe. Одну часть полученного порошка испытывали на взаимодействие с водородом, т.е. проводили один полный цикл абсорбции и десорбции водорода из образца. Затем данный образец вынимали из автоклава на воздух и оставляли на сутки, после чего проводили повторное исследование взаимодействия с водородом. Как оказалось, чистый порошок TiFe, после пребывания на воздухе в течение суток, нуждался в проведении повторного цикла активации взаимодействия с водородом в связи с тем, что его поверхность окислилась. Идентичный опыт был проведен с оставшейся частью порошка TiFe, которую перед испытанием покрыли слоем ПТФЭ и спрессовали в объемный металлополимерный компактный образец. Данный металлополимерный образец также испытывали на взаимодействие с водородом, проведя один цикл абсорбции и десорбции водорода. Затем образец, как и в первом случае, выдерживали в течение одних суток на воздухе. Проведенные спустя сутки на воздухе повторные испытания на взаимодействие с водородом показали, что данный металлополимерный образец не нуждался в проведении активации, абсорбция водорода беспрепятственно начала проходить, как только в автоклаве было создано необходимое давление водорода, для активации абсорбции интерметаллического соединения TiFe. Т.е. в образце TiFe, по всей видимости, не происходит окисления поверхности, и образец способен сорбировать и десорбировать водород без проведения сложной и трудоёмкой дополнительной процедуры активации. Это, в свою очередь, так же как проведенные высокотемпературные тесты на окисление в первой статье, может свидетельствовать о непроницаемости для воздуха полимерной оболочки и отсутствии окисления активной поверхности интерметаллического соединения TiFe.

Выводы

Разработан экспериментальный метод нанесения покрытия политетрафторэтилена (ПТФЭ) на поверхность порошков интерметаллического соединения TiFe при помощи

метода механообработки в шаровом планетарном активаторе. Показано, что полимерное покрытие защищает TiFe от окисления и не препятствует поглощению водорода.

Исследовано влияние защитного полимерного покрытия из ПТФЭ на водородсорбционную ёмкость интерметаллического соединения TiFe. Максимальная емкость абсорбированного водорода металлополимерным композитом составила 0,9 масс.%, при комнатной температуре и давлении 2,5 МПа.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.132.21.1743.

Список литературы

1. 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.
2. Задорожный М.Ю., Калошкин С.Д., Клямкин С.Н., Бермешева О.В., Задорожный В.Ю. Механохимический синтез нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe и механическое легирование его третьим компонентом // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. - № 9. - С. 30-35.
3. Задорожный М.Ю., Олифиров Л.К., Бермешева О.В., Задорожный В.Ю. Получение защитных полимерных покрытий для гидридообразующих сплавов методом механической обработки // Современные проблемы науки и образования. – 2012. - № 6.
4. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы-накопители водорода : справочник. - М. : Металлургия, 1995. - 384 с.
5. Reilly J.J., Wiswall R.H. Iron titanium hydride: its formation, properties and application // Inorg. Chem. – 1974. - V. 13. - P. 218.
6. 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. – 2012. - Vol. 37, Issue 22, November. - P. 17131-17136.

Рецензенты:

Томилин И.А., д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физической химии, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва.

Калошкин С.Д., д.ф.-м.н., профессор, директор Института новых материалов и нанотехнологий «ИНМиН», ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва.