

А.В. Копырина* , **А.С. Абдыр** 

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

*e-mail: nastya.kopyrina.nk@gmail.com

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ПОКРЫТИЯХ ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ НА СТАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКЕ КАТОДНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Основным направлением в области использования углеводородных ресурсов является создание металлгидридного аккумулятора водорода. Гидриды – твердые нелетучие вещества, которые образуются при соединении некоторых металлов с водородом. Принцип использования гидридов в качестве среды для хранения водорода прост: под давлением металл захватывает водород, который растворяется в металле, образуя новое химическое вещество, а при нагревании гидрида газ отдается обратно. Металлогидридный метод аккумуляирования водорода основан на способности ряда интерметаллических соединений, металлов, сплавов и композиционных материалов обратимо и селективно поглощать водород. Объектом исследования являются титановые покрытия, сформированные на образцах из нержавеющей стали 12Х18Н10Т катодно-дуговым методом. В процессе исследования проводилось ионно-плазменное осаждение покрытий. Также проводилась сканирующая электронная микроскопия. Оценивались фазовый состав и структура покрытия титана в исходном и наводороженном состоянии. Осуществлялось газозапасное наводороживание с последующей оценкой влияния водорода на структуру сплава. Осуществлялось осаждение титана катодно-дуговым методом. Осаждение покрытий титана осуществлялось на установке «Радуга-Спектр», анализ микроструктуры проводилось на СЭМ с использованием микроскопа Hitachi TM–2800 газозапасное насыщения водородом с использованием автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller, дифрактометр Shimadzu XRD-7000S, метод плавления в среде инертного газа с использованием анализатора водорода RHEN 602 фирмы LECO.

Ключевые слова: скорость сорбции, концентрация водорода, напыление, метод газозапасного наводороживания, титановый сплав.

A.V. Kopyrina *, A.S. Abdyr

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

*e-mail: nastya.kopyrina.nk@gmail.com

Regularities of hydrogen accumulation and distribution in titanium coatings formed on a steel substrate by the cathode-arc method

The main direction in the field of the use of hydrocarbon resources is the creation of a metal hydride hydrogen battery. Hydrides are solid non-volatile substances that are formed when certain metals are combined with hydrogen. The principle of using hydrides as a medium for storing hydrogen is simple: under pressure, the metal captures hydrogen, which dissolves in the metal, forming a new chemical, and when the hydride is heated, the gas is given back. The metal hydride method of hydrogen storage is based on the ability of a number of intermetallic compounds, metals, alloys and composite materials to reversibly and selectively absorb hydrogen. The object of the study is titanium coatings formed on samples of 12X18H10T stainless steel by the cathode-arc method. In the course of the study, ion-plasma deposition of coatings was carried out. Scanning electron microscopy was also performed. The phase composition and structure of the titanium coating in the initial and submerged state were evaluated. Gas-phase hydrogenation was carried out, followed by an assessment of the effect of hydrogen on the alloy structure. Titanium was deposited by the cathode-arc method. Deposition of titanium coatings was carried out on the Raduga-Spekt installation, microstructure analysis was carried out on SEM using a Hitachi TM–2800 gas-phase hydrogen saturation microscope using an automated Gas Reaction Controller complex, a Shimadzu XRD-7000S diffractometer, and an inert gas melting method using a LECO RHEN 602 hydrogen analyzer.

Key words: sorption rate, hydrogen concentration, sputtering, gas-phase hydrogenation method, titanium alloy.

А.В. Копырина*, А.С. Абдыр

Томск политехникалық ұлттық зерттеу университеті, Ресей, Томск қ.

*e-mail: nastya.kopyrina.nk@gmail.com

Катодтық-доғалық әдіспен болат субстратта қалыптасқан титан жабындыларында сутектің жинақталу және таралу заңдылықтары

Көмірсутек ресурстарын пайдалану саласындағы негізгі бағыт сутектің металл гидридті аккумуляторын жасау болып табылады. Гидридтер – кейбір металдар сутегімен байланысқан кезде пайда болатын қатты ұшпайтын заттар. Гидридтерді сутекті сақтау ортасы ретінде пайдалану принципі қарапайым: қысыммен металл металда еритін сутекті ұстап, жаңа химиялық зат түзеді, ал гидридті 16 қыздырғанда газ қайтадан беріледі. Сутекті жинақтаудың металл гидридті әдісі бірқатар интерметалл қосылыстардың, металдардың, қорытпалардың және композициялық материалдардың сутекті қайтымды және селективті сіңіру қабілетіне негізделген. Зерттеу нысаны 12Х18Н10Т тот баспайтын болаттан жасалған үлгілерде катодтық-доғалық әдіспен қалыптасқан титан жабындары болып табылады. Зерттеу барысында жабындарды ионды-плазмалық тұндыру жүргізілді. Сонымен қатар, сканерлеуші электронды микроскопия да жүргізілді. Бастапқы және мұздатылған күйдегі титан жабынының фазалық құрамы мен құрылымы бағаланды. Газофазалық үдеудің сутек қоспасының құрылымына әсері бағаланды. Титанды катодтық доға әдісімен тұндыру жүргізілді. Титан жабындарын тұндыру «Радуга-Спектр» қондырғысында жүзеге асырылды. Микроқұрылымды талдау үшін СЭМ-суреттері Hitachi ТМ–2800 микроскопы арқылы анықталды. Сутегімен газ фазалық қанықтыру gas Reaction Controller автоматтандырылған кешенін пайдалану арқылы жүргізілді. Shimadzu XRD-7000S дифрактометрі мен LECO фирмасының RHEN 602 сутегі анализаторын пайдалана отырып инертті газ ортасында балқыту әдісі пайдаланылды.

Түйін сөздер: сорбция жылдамдығы, сутек концентрациясы, тозандандыру, газ фазалық тасымалдау әдісі, титан қорытпасы.

Введение

В настоящее время использование углеводородных ресурсов (нефть, газ, дизель, бензин) в качестве топлива становится все менее выгодным. Данные ресурсы являются не возобновляемыми источниками энергии, производство и использование которых приводит к экологическим проблемам. Приоритетом современной науки в поиске альтернативных возобновляемых и экологически чистых источников является обеспечение человеческой энергией на ближайшие несколько сотен лет. Одним из наиболее вероятных заменителей органического топлива для транспорта и энергетики является водород. Использование водорода для выработки энергии приводит к резкому снижению загрязнения окружающей среды [1]. На пути к водородной энергетике стоит ряд проблем:

- Проблема получения и хранения водорода;
- Проблема накопления водорода на основе гидридных материалов;
- Проблема разработки автомобильных двигателей на водородном топливе.

Водородная энергетика – это направление производства и потребления энергии, которое основано на использовании водорода в качестве средства накопления, транспортировки. Проблема аккумуляции водорода или хранения

водорода является одной из главных проблем развития водородной энергетики [2]. Основное направление настоящего исследования посвящено разработке эффективных материалов накопителя водорода.

Водород, поглощенный металлом, может присутствовать в нем в различных состояниях: с образованием твердых растворов; сформировать сегрегацию на несовершенствах кристаллической структуры; адсорбируется на поверхности микрочастиц и частиц второй фазы; накапливается в микропорах в молекулярной форме; образует гидриды с основным металлом; взаимодействует с легирующими элементами и вторыми фазами [3].

Наличие даже малых примесей водорода приводит к пониженной пластичности, увеличению склонности к образованию трещин, высокой чувствительности к концентрациям напряжений в техническом титане и α -сплавах. $(\alpha+\beta)$ -сплавы при положительных результатах стандартных испытаний механических свойств на разрыв не выдерживают действия эксплуатационных нагрузок [4]. Совокупность явлений, связанных с вредным влиянием водорода на механические и технологические свойства титана и его сплавов, объединяется термином «водородная хрупкость титана».

Проблема получения водорода высокой чистоты, в том числе и из бедных по водороду

газовых смесей, может быть решена созданием абсорбционных установок, в которых масса дисперсного порошка или компактного материала на его основе, содержащего органическое или металлическое связующее, последовательно работает в режиме сорбции–десорбции. При этом газовая смесь может содержать очень мало водорода – до 10 – 15 об. % [5, 6, 7].

Зная энергию связи водорода в металле (используя метод TDS), можно оценить, в каком состоянии или в каком дефекте находился водород. Так, в некоторых работах [6, 7] было показано, что энергия связи водорода в форме гидридов находится в диапазоне значений от 100 кДж / моль до 110 кДж / моль, что зависит от способа включения водорода. Для краевой дислокации энергия связи составляет примерно 60 кДж / моль, и такая энергия связи будет верхним пределом для обратимых ловушек [8, 9].

Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов

В качестве материала исследования использовались плоские квадратные образцы размером 20x20x1 мм из нержавеющей стали 12X181810Т. Перед измерениями проводилась подготовка образцов, включая следующие этапы: 1 – шлифовка и полировка образцов с использованием карбидокремниевой шлифовальной бумаги с маркировкой по ISO от 160 до 4000, 2 – промывка в ультразвуковой ванне с ацетоном в течение 20 минут, 3 – дополнительная промывка в ацетоне непосредственно перед помещением образцов в камеру установку «Радуга–спектр» для проведения ионно–плазменного покрытия.

Распределение элементов в образцах титанового сплава исследовалось методом оптической спектроскопии радиочастотного тлеющего разряда [10]. Этот метод позволяет быстро анализировать поверхности и профиль глубины распределения элементов покрытия толщиной от нескольких микрометров до нескольких нанометров.

Осаждение покрытий титана (Ti) осуществлялось на установке «Радуга-Спектр» отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета. Осаждение покрытий осуществлялось катодно-дуговым методом (физический метод) [11, 12]. Принцип метода заключается в конденсации на подложку (изделие) материала покрытия из плазменных потоков, генерируемых на катоде в катодном пятне вакуумной дуги сильноточного низковольтного

разряда. Для реализации катодно-дугового метода использовался вакуумно-дуговой испаритель с титановым катодом. Использование дугового разряда обеспечивает формирование металлической плазмы с высокой степенью ионизации (свыше 90%). Среднее зарядовое состояние ионов титана составляло ~ 2. В качестве катода использовался титан марки ВТ1-0 (99,95%).

Результаты

Осаждение титана катодно-дуговым методом на образцы из нержавеющей стали 12X18Н10Т при различных параметрах позволяет сформировать пористые и плотные покрытия с толщинами 20 и 80 мкм. Осажденные покрытия содержат 100% α -фазы титана с гексагональной плотноупакованной решеткой. Во всех образцах наблюдается характерная текстура в направлении (002), обусловленная режимами напыления покрытий. В осажденных покрытиях титана содержание водорода не превышает значения 0,0013 масс. %, покрытие равномерное, переход покрытие-подложка четко выражен.

По линейным участкам кривых сорбции были определены значения скорости сорбции водорода для каждой серии образцов для каждой температуры наводороживания. Кроме того, было определено максимальное значение концентрации водорода, которое накапливается в образце. Данное значение концентрации водорода определяется волюметрическим способом при помощи специального программного обеспечения автоматизированного комплекса GasReactionController. Измерение содержания водорода двумя способами позволяет в целом повысить точность определения концентраций водорода.

Образцы I серии, покрытия титана толщиной 20 мкм накапливают 3,96 масс. % водорода при наводороживании при температуре 450 °С (рис. 1). Увеличение температуры наводороживания до 500 °С приводит к снижению емкости до 3,24 масс.%. Дальнейшее увеличение температуры до 550 °С приводит к еще большему снижению емкости до 2,84 масс.%. Образцы II серии, покрытия титана толщиной 80 мкм накапливают 3,98 масс. % водорода при наводороживании при температуре 450 °С (рис. 2). Увеличение температуры наводороживания до 500 °С приводит к снижению емкости до 1,29 масс.%. Дальнейшее увеличение температуры до 550 °С приводит к еще большему снижению емкости до 0,78 масс.%.

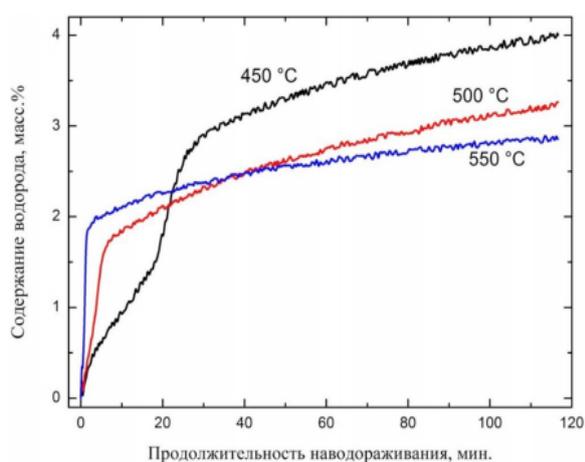


Рисунок 1 – Кривые сорбции водорода при различных температурах наводороживания образцов из I серии с покрытием толщиной 20 мкм

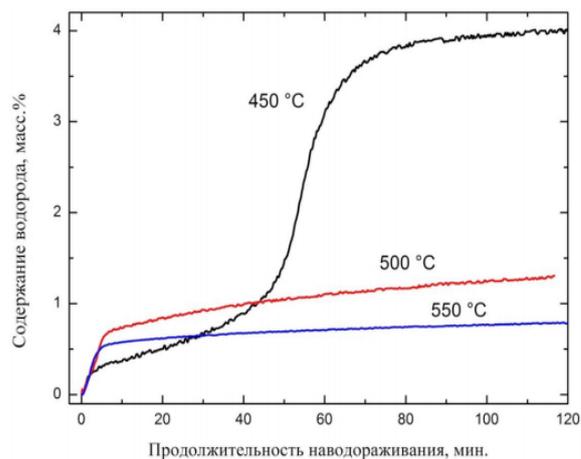


Рисунок 2 – Кривые сорбции водорода при различных температурах наводороживания образцов из II серии с покрытием толщиной 80 мкм

Заключение

Установлены закономерности накопления и распределения водорода в покрытиях титана, сформированных на стальной подложке катодно-дуговым методом. Особенности структурно-

фазового состояния покрытий титана после наводороживания коррелируют с закономерностями процесса наводороживания. Для всех серий образцов фазовый состав зависит от концентрации водорода: чем больше концентрация водорода, тем выше объемная доля гидридов в покрытии.

Литература

- 1 Ажажа В.М., Тихоновский М.А., Шепелев А.Г., Курило Ю.П., Пономаренко Т.А., Виноградов Д.В. Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках // Вопросы атомной науки и техники. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2006. – № 1. – С.145 – 152.
- 2 Звягинцева А.В., Артемьева А.О. Современные накопители водорода на основе гибридных функциональных материалов // Журнал Вестник воронежского государственного технического университета. – 2017. – №5 том 13. – С.133-152.
- 3 Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород и свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1988. 182 с.
- 4 Мордовин В.П., Куцев С.В. Получение водороднакапливающего сплава TiFe и его применение в гидридной холодильной установке // Журнал машиностроение и инженерное образование. – 2010. – С.31–39.
- 5 Lee S.M., Lee Y.L. Structural relaxation and hydrogen solubility in an amorphous Pd80Si20 alloy // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol.63. – No. 9. – P. 4758-4760.
- 6 Furuya Y., Takasaki A., Mizuno K., Yoshiie T. Hydrogen desorption from pure titanium with different concentration levels of hydrogen // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 446. – P. 447-450.
- 7 Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C. E., Boellinghaus T. Hydrogen trapping in β -21S titanium alloy // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Vol. 421. – No. 1. – С. 200-207.
- 8 Tal-Gutelmacher E., Eliezer D., Abramov E. Thermal desorption spectroscopy (TDS) – Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Vol. 445. – P. 625-631.
- 9 Pressouyre G.M., Bernstein I.M. An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement // Metallurgical Transactions A. – 1981. – Vol. 12. – No 5. – P. 835-844.
- 10 Nelis T., Pallosi J. Glow discharge as a tool for surface and interface analysis // Applied Spectroscopy Reviews. – 2006. – Vol. 41. – No. 3. – P. 227-258.
- 11 Yartys V.A., Lototsky M.V., Akiba E., and et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – No15. – P.7809–7859.
- 12 Галактионова Н.А. Водород в металлах. – М.: Metallurgizdat, 1985. – 157 с.

References

- 1 V. M. Ajazha, M.A. Tikhonovsky, A.G. Shepelev, Yu.P. Kurilo, T.A. Ponomarenko, D.V. Vinogradov, Issues of atomic science and technology. Vacuum, clean materials, supercomputers, 1, 145-152 (2006). (in Russ).
- 2 A.V. Zvyagintseva, A.O. Artemyeva, Journal Bulletin of Voronezh State Technical University, 5 (13), 133-152 (2017) (in Russ).

- 3 P.V. Geld and R.A. Ryabov, Water and its properties of metals and alloys, (Moscow, Nauka, 1988), 182 p.
- 4 V.P. Mordovin, S.V. Kutsev, Journal of Engineering and engineering education, 31-39 (2010). (in Russ).
- 5 S.M. Lee, Y.L. Lee, Journal of Applied Physics, 63 (9), 4758-4760 (1988).
- 6 Y. Furuya, A. Takasaki, K. Mizuno, T. Yoshiie, Journal of Alloys and Compounds, 446, 447-450 (2007).
- 7 D. Eliezer, E. Tal-Gutelmacher, C.E. Cross, T. Boellinghaus, Materials Science and Engineering: A, 421 (1), 200-207 (2006).
- 8 E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer, E. Abramov, Materials Science and Engineering: A 445, 625-631 (2007).
- 9 G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein, Metallurgical Transactions A 12 (5), 835-844 (1981).
- 10 T. Nelis and J. Pallosi, Applied Spectroscopy Reviews, 41 (3), 227-258 (2006).
- 11 V.A. Yartys, M.V. Lototsky, E. Akiba, and et al. International Journal of Hydrogen Energy 15, 7809-7859 (2019).
- 12 N.A. Galaktionova, Vodorod in metals (Moscow, Metallurgizdat, 1985), 157 p. (in Russ).