

Разработка материалов для накопителя водорода с использованием технологии искро-плазменного спекания

Н.М. Мухамедова^{1,2}, А.Ж. Миниязов^{1,}, О. Окен¹, А.А. Сабыртаева¹, К.С. Шайкиева¹,
Ж.Н. Оспанова^{1,3}*

¹Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

² Университет имени Шакарима, Семей, Казахстан

³ Восточно-Казахстанский университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

**artanminiyazov@gmail.com*

Аннотация. В настоящей работе показана роль искро-плазменного спекания в разработке материалов для хранения водорода. Выявлено, что метод ИПС обеспечивает однородность свойств по объему спекаемых изделий, равномерность распределения тугоплавких металлических частиц. Наглядно показано, что в процессе ИПС температура плавления значительно меньше по сравнению с традиционными методами, поэтому получение новых материалов при высоких температурах можно значительно снизить за счет протекания тока в процессе спекания.

Ключевые слова: искро-плазменное спекание, хранение водорода, магний.

1. Введение

Хранение водорода остается одним из наиболее сложных технологических барьеров на пути развития технологий водородных топливных элементов для мобильных приложений. Водород содержит больше химической энергии на вес, чем любой углеводород или альтернативное синтетическое топливо. Но он также является самым легким существующим веществом, и поэтому его проблематично эффективно хранить в небольших контейнерах. Водород имеет очень низкую температуру кипения и низкую критическую температуру, а в условиях окружающей среды он находится в состоянии газа с низкой плотностью [1–3].

Существует множество способов хранения водорода, а более традиционные методы включают сжатый газ и сжижение, где водород охлаждается до температуры кипения ниже 20 К. Однако эти варианты являются дорогостоящими и требуют чрезвычайно высокого давления или низких температур для достижения разумной плотности водорода. Для решения проблемы хранения водорода, среди методов, рассматриваемых в современной литературе, использование гидридов металлов в качестве твердотельных носителей водорода – является одним из самых оптимальных и перспективных методов для преодоления недостатков газовых и сжиженных методов хранения. Также стоит отметить и то, что водород активно взаимодействует с интерметаллидными соединениями (ИМС). Гидриды на основе ИМС могут содержать объемную долю активного и слабосвязанного водорода, и могут легко взаимодействовать с водородом. Согласно общим тенденциям, содержание водорода в ИМС 4–5 мас.% уже способствовало бы решению вопроса о его хранении и транспортировке [4, 5].

Одним из передовых методов получения сплавов является метод искро-плазменного спекания (SPS – spark plasma sintering). Метод ИПС обеспечивает однородность свойств по объему спекаемых изделий, равномерность распределения тугоплавких металлических частиц, минимальный рост зерна, высокую скорость и контроль процесса [6]. Применение данного метода позволяет сохранить наноразмерность зерен и высокую плотность кристаллических границ при спекании.

По сравнению с традиционными методами спекания в области порошковой металлургии, которые характеризуются длительной и высокотемпературной термообработкой, процесс ИПС проходит сравнительно быстрее. Это связано с тем, что тепло генерируется электротермическим эффектом и распределяется только внутри системы образец-пуансон, а не по всей камере печи. В филиале «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК реализуются

работы по получению материалов на уникальной установке искроплазменного спекания CY-SPS-T20, которая обеспечивает давление до 50 тонн и температуру до 2500 °С. На имеющейся установке интенсивно ведутся работы по получению материалов-накопителей водорода на основе магния, LaNi и т.д.

2. Методы исследования

Предварительная механоактивация (МА) порошковых смесей обеспечивает увеличение химической активности металлических частиц. Применение МА на стадии предварительной подготовки порошковых композиции приводит к увеличению удельной поверхности и реакционной способности металлических частиц, что в свою очередь в последующем приводит к снижению температуры спекания. Последующий механосинтез (МС) порошковых смесей позволяет образовывать новые фазы, способствующие сорбированию водорода.

На сегодняшний день ИПС является новейшим, инновационным методом для получения новых материалов и широко применяется в порошковой металлургии. Основным преимуществом данного метода заключается в том, что одновременно на порошковую смесь/компонент воздействуют температура, давление, а также электрический ток. За счет одновременных воздействий перечисленных факторов время консолидации порошков незначительное по сравнению с известными нами традиционными методами, и варьируется от 3 до 15 минут. Стоит отметить, что комбинирование всех воздействий одновременно при получении материалов, предотвращает рост зерен и способствует формированию однородной структуры, а как известно однородная структура материалов улучшает их эксплуатационные свойства [7–12].

Температура и длительность спекания, скорость нагрева и давление на получаемый материал контролируются с помощью контроллера управления. Оценка температуры осуществляется с помощью термопар и пирометров, а давление на засыпку контролируется при помощи электронного динамометра.

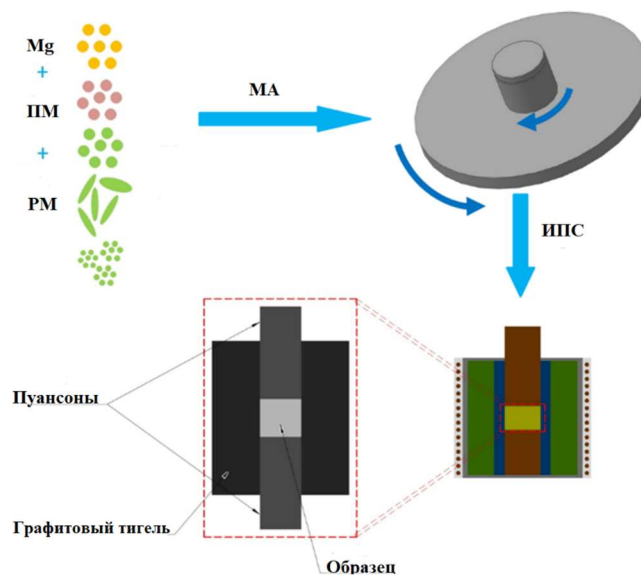


Рис. 1. Процедура получения образца.

ИПС порошковых смесей для последующего получения материалов накопителей водорода проводились на установке CY-SPS-T20.

Исследование структуры и элементного состава проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi TM4000plus приставкой энергодисперсионного спектрального анализа.

3. Результаты и обсуждение

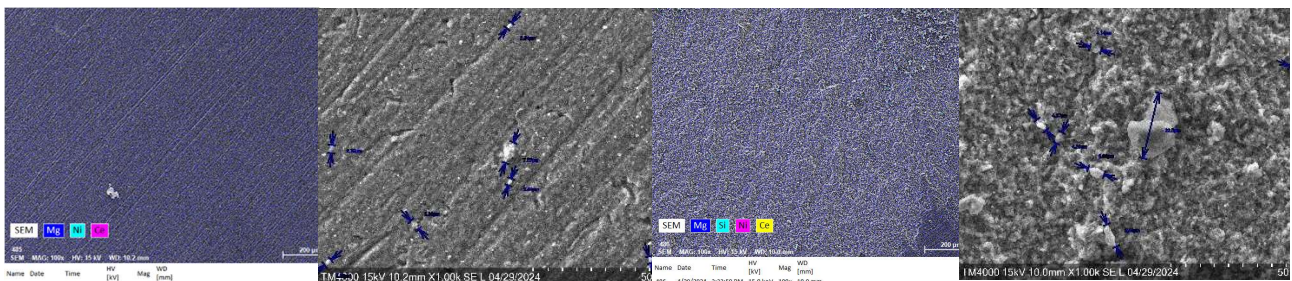
Для примера показано применение установки ИПС при получении материалов накопителей водорода на основе магния.

Условия проведения спекания приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения спекания.

№ п/п	Наименование образца	Температура, °С	Время выдержки, мин	Давление, МПа	Ток, А	Среда						
1	О-1	500	5	2	1750	Вакуум						
2	О-2	550	1	1750	Вакуум	3	О-3	580	5	2	1750	Вакуум
3	О-3	580	5	2	1750	Вакуум						

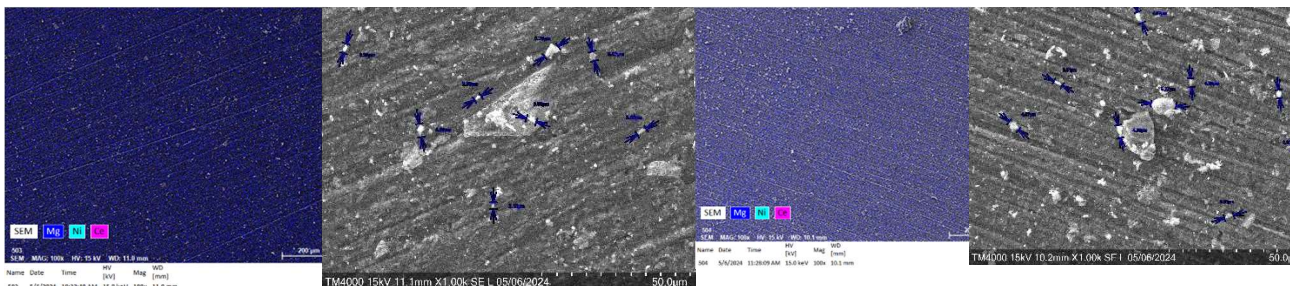
Полученные образцы были исследованы в режиме топографического и композиционного контраста с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM4000plus с приставкой энергодисперсионного спектрального анализа. На Рис. 2–4 представлены снимки микроструктуры материалов накопителей водорода системы Mg-Ni-Ce.



а) поверхность

б) поперечное сечение

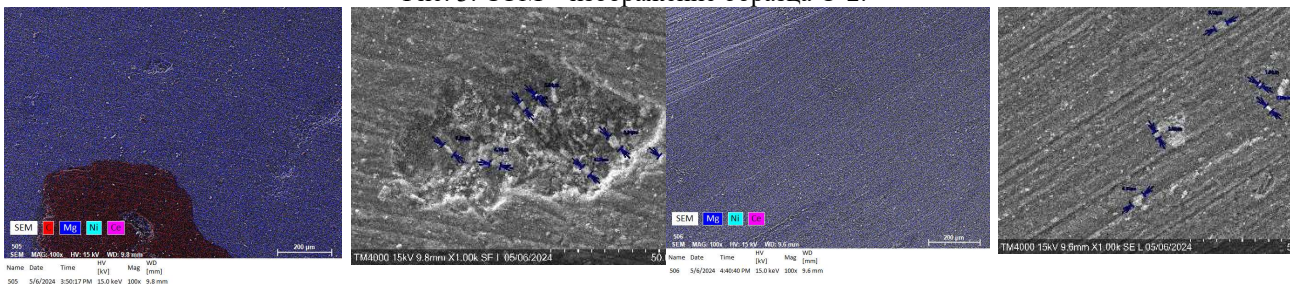
Рис. 2. СЭМ – изображение образца О-1.



а) поверхность

б) поперечное сечение

Рис. 3. СЭМ – изображение образца О-2.



а) поверхность

б) поперечное сечение

Рис. 4. СЭМ – изображение образца О-3.

По результатам электронно-микроскопических исследований видно, что все образцы имеют неоднородную многофазную структуру без пор и трещин с массивными выделениями

магния. Поперечное сечение образцов спеченных при 500 °С (Рис. 2) говорит о том, что материал не прореагировал в полной степени, о чем говорит большое количество пор в структуре материала. Присутствие Si в материале объясняется подготовкой материала, а именно абразив изготовлен из SiC.

При повышении температуры до 550 °С (Рис. 3) произошло полное растворение Ni и Ce, соответственно структура материала однородная, плотная. На Рис. 4 видно образование карбидного слоя. Это эффект объясняется тем, что графитовая бумага (используемая при спекании материала в качестве защитного барьера) наплавилась на материал в процессе спекания. Температура плавления магния составляет порядка 650 °С, а его плавление было достигнуто уже при температуре 580 °С. Полученные результаты наглядно показывают, что в процессе ИПС температура плавления меньше по сравнению с традиционными методами, поэтому получение новых материалов при высоких температурах можно значительно снизить. Также стоит отметить и то, что важную роль в получении материалов методом ИПС играет механосинтез, который активизирует частицы материала.

4. Заключение

Метод ИПС обеспечивает однородность свойств по объему спекаемых изделий, равномерность распределения тугоплавких металлических частиц, минимальный рост зерна, высокую скорость и контроль процесса.

По сравнению с традиционными методами спекания в области порошковой металлургии, которые характеризуются длительной и высокотемпературной термообработкой, процесс ИПС проходит сравнительно быстрее.

В процессе ИПС температура плавления значительно меньше по сравнению с традиционными методами, поэтому получение новых материалов при высоких температурах можно значительно снизить за счет протекания тока в процессе спекания.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Проект № AP19574566 «Разработка материалов-аккумуляторов водорода на основе Mg-Ni-Ce»).

5. Список литературы

- [1] Ye. Kozhakhmetov, M. Skakov, W. Wieleba, Sh. Kurbanbekov, N. Mukhamedova, Evolution of intermetallic compounds in Ti-Al-Nb system by the action of mechanoactivation and spark plasma sintering, *AIMS Materials Science*, vol. 7, 182, 2020; doi: 10.3934/matricsci.2020.2.182
- [2] M. Skakov, Ye. Kozhakhmetov, N. Mukhamedova, A. Miniyazov, I. Sokolov, A. Urkunbay, G. Zhanbolatova and T. Tulenbergenov, Effect of a High-Temperature Treatment on Structural-Phase State and Mechanical Properties of IMC of the Ti-25Al-25Nb at. % System, *Materials*, vol. 15, 2022; doi: 10.3390/ma15165560
- [3] Ye. Kozhakhmetov, M. Skakov, N. Mukhamedova, Sh. Kurbanbekov, Sh. Ramankulov, W. Wieleba, Changes in the microstructural state of Ti-Al-Nb-based alloys depending on the temperature cycle during spark plasma sintering, *Materials Testing*, vol. 63(2), 119, 2021; doi: 10.1515/mt-2020-0017
- [4] R. Karre, B.K. Kodli, A. Rajendran, J. Nivedhitha, D.K. Pattanayak, K. Ameyama, et al, Comparative study on Ti-Nb binary alloys fabricated through spark plasma sintering and conventional P/M routes for biomedical application, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 94, 619, 2019; doi: 10.1016/j.msec.2018.10.006

- [5] A. Maghsoudlou, A. Zarei-Hanzaki, H.R. Abedi, A. Barabi, F. Pilehva, D. Dietrich, T. Lampke, The room temperature tensile deformation behavior of thermomechanically processed β -metastable Ti-Nb-Ta-Zr bio-alloy: the role of deformation-induced martensite, *Materials Science and Engineering: A*, vol. **738**, 15, 2018; doi: 10.1016/j.msea.2018.09.038
- [6] V. Ayyavu, N Chandrasekar and K. Sinnaeruvadi, Can the degree of crystallinity of ball-milled Mg₂Ni intermetallic compound decide its electrochemical characteristics?, *Particulate Science and Technology: An International Journal*, vol. **34**, 549, 2016; doi: 10.1080/02726351.2015.105496982
- [7] M.V. Loginova, V.Yu. Filimonov, V.I. Yakovlev, A.A. Sytnikov, A.Z. Negodyaev, D.V. Shreifer, Analysis of the influence of high temperature synthesis parameters on the structure formation in the mechanically activated 3Ti+AL powder mixture, *Applied Mechanics and Materials*, vol. **788**, 117, 2015; doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.788.117
- [8] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, vol. **46**, 11, 2001; doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9
- [9] M.O. Lai, L. Lu, *Mechanical alloying*. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998, p. 100.
- [10] Y.F. Zhang, L. Lu, S.M. Yap, Prediction of the amount of PCA formechanical milling, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. **89–90**, 260, 1999; doi: 10.1016/S0924-0136(99)00042-4
- [11] H. Zhang, N. Yan, H. Liang, Y. Liu, Phase transformation and microstructure control of Ti₂AlNb-based alloys: A review, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. **80**, 203, July 2021; doi: 10.1016/j.jmst.2020.11.022
- [12] J. Kundu, A. Chakraborty, S. Kundu, Bonding pressure effects on characteristics of microstructure, mechanical properties, and mass diffusivity of Ti-6Al-4V and TiAlNb diffusion-bonded joints, *Welding in the World*, vol. **64**, 2129, 2020; doi: 10.1007/s40194-020-00989-x