

ВЛИЯНИЕ ПОМОЛА В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА Fe-Zr-Mn-Ti

Рогозинский А.А., Клочков Л.А., Рогозинская А.А., Щур Д.В.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

ВВЕДЕНИЕ

Энергетический кризис и проблема защиты окружающей среды стимулировали резкое возрастание интереса к возможности применения водорода не только в физико-химических процессах, но и в качестве топлива или энергоносителя в различных устройствах, непосредственно или косвенным путем использующих энергию, выделяющуюся при его окислении.

В качестве соединений, используемых для хранения водорода в химически связанном состоянии, могут быть использованы бинарные гидриды металлов и гидридные фазы на основе полиметаллических композиций.

Установлено (1), что аморфизация гидридообразующих сплавов, используемых в источниках питания приводит к улучшению их зарядно-разрядных характеристик. Так, гомогенный аморфный сплав Mg_2Ni с добавкой никеля, имеющий высокую разрядную емкость, получали размолом в планетарной шаровой мельнице в течение 36 часов. Электрохимические и микроструктурные характеристики сплава показали, что гомогенная аморфная структура сплава является важным фактором улучшения зарядно-разрядных характеристик сплава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перспективными накопителями водорода являются такие интерметаллиды, как Fe_2Zr , $Fe_{1-x}Mn_xTi$, $FeTi$, $ZrNi$ и др.

С целью получения гомогенного аморфного материала с высокой разрядной емкостью проводился шаровой размол сплава $Zr_{0,82}Mn_{0,7}Fe_{1,3}Ti_{0,2}$ в планетарной мельнице в течение 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 часов в среде инертного газа (аргона).

Изучался рентгенофазовый состав исходного материала до помола и после помола. Рентгеновские исследования образцов проводились на дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном медном излучении.

Установлено, что исходный материал состоит из следующих фаз: Fe_2Zr (основная фаза, кубическая решетка), Mn_2Zr (в небольшом количестве, гексагональная решетка) и $\beta-FeMn_4$ (в небольшом количестве кубическая структура).

После помола фазовый состав не менялся, но происходило интенсивное размытие линий на малых и больших углах отражения,

свидетельствующее о развитии субструктуры в материале после помола.

Для изучения развития субструктуры в материале выбрана фаза Fe_2Zr , поскольку она является основой изучаемого материала. Записывались отражения рентгеновских лучей от плоскости куба (220) первого и второго порядка, скорость записи 1/4 град/мин. Форма интегральной кривой аппроксимировалась Гауссовской функцией $y(x) = e^{-\alpha x^2}$. Согласно такому распределению, $\beta = (B_1^2 - b_1^2)^{1/2}$, где β - уширение рентгеновской линии вследствие развития субструктуры в процессе помола, т.е. измельчения областей когерентного рассеяния и возникновения микроискажений кристаллической решетки; B_1 - общая ширина изучаемой рентгеновской линии; b_1 - ширина рентгеновской линии эталона (I порядка). Аналогично вычисляются B_2 и b_2 - ширины линий второго порядка. Затем по формулам:

$$m_1 = \beta_1 \{ B^2 - (\beta_2 \beta_1)^2 / B^2 - A^2 \}^{1/2};$$

$$n_2 = \beta_2 \{ [A^{-2} - (\beta_1 \beta_2)^2] / [A^{-2} - B^{-2}] \}^{1/2}$$

$$\text{где } A^2 = (\cos \theta_1 / \cos \theta_2)^2; B^2 = (\text{tg} \theta_2 / \text{tg} \theta_1)^2$$

вычисляем m_1 и n_2 - части уширения рентгеновской линии, ответственные соответственно за уширение, вызванное измельчением блоков мозаики и появлением микроискажений решетки.

После этого по формулам $D = \lambda / m \cos \theta_1$ и $\Delta a/a = n / 4 \text{tg} \theta_2$ вычисляем D (размер областей когерентного рассеяния) и $\Delta a/a$ (микроискажения кристаллической решетки).

Полученные величины дают нам возможность вычислить плотность дислокаций, возникающих вследствие помола, на поверхности блока (ρ_D) и ρ_ξ - плотность дислокаций в объеме кристаллической решетки, а также $\rho_{\text{нет}} = (\rho_D \times \rho_\xi)^{1/2}$ (2).

Мы рассчитали также величину запасенной энергии решетки вследствие помола по формуле Фолкнера (3):

$$V = (15E \langle \epsilon^2 \rangle) / [2(3-4\nu + 8\nu^2)];$$

Полученные данные приведены в таблице:

| Характеристики субструктуры | Время помола | | | |
|---|--------------|----------|----------|-----------|
| | 10 часов | 30 часов | 50 часов | 100 часов |
| $D \times 10^6, \text{ см}$ | 5,29 | 5,02 | 4,81 | 4,13 |
| $\Delta a/a \times 10^3$ | 2,11 | 2,31 | 2,60 | 3,10 |
| $\rho_D \times 10^{11}, \text{ см}^{-2}$ | 1,0 | 1,2 | 1,3 | 1,8 |
| $\rho_\xi \times 10^{11}, \text{ см}^{-2}$ | 0,69 | 0,83 | 1,04 | 1,49 |
| $\rho_{\text{ист}} \times 10^{11}, \text{ см}^{-2}$ | 0,83 | 1,00 | 1,14 | 1,64 |
| $V, \text{ ккал/кг}$ | 0,14 | 0,17 | 0,21 | 0,30 |

Мы видим последовательное измельчение блоков мозаики и рост искажений кристаллической решетки, развитие дислокационной структуры, приводящие к дестабилизации и деструкции кристаллической структуры материала при помоле.

ВЫВОДЫ

Термомеханические воздействия при помоле приводят к значительному росту запасенной энергии, которая достигает значения 0,30 ккал/кг при помоле длительностью 100 часов. При этом уменьшается объем материала, сохраняющего правильную кристаллическую структуру. Эти эффекты составляют основу для перехода кристаллического вещества, пересыщенного дефектами, в аморфное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga NYu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD, IR and XPS, *Journal of alloys and compounds*, 314, 1, 296-300, 2001, Elsevier
2. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, *HYDROGEN ENERGY PROGRESS*, 2, 1221-1230, 1998
3. Schur DV, Lavrenko VA; Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, *Vacuum*, 44, 9, 897-898, 1993, Elsevier
4. Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SY, Adejev VM, Voitovich VB; Phase transformations in metals hydrides, *Hydrogen energy progress*, 2, 1235-1244, 1996, UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA
5. Shul'ga YuM, Martunenko VM, Baskakov SA, Skokan EV, Arkhangelskii IV, Schur DV, Pomytkin AP; Preparing of fullerites by the method of fullerenes precipitation by alcohols from toluene solutions, *Doklady AN*, 363, 494, 1998,
6. Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Schur DV; The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1073-1083, 1996, Pergamon
7. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SYu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, *Renewable energy*, 16, 1, 757-760, 1999, Elsevier
8. Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, Laboratory 67
9. Lytvynenko Yu M, Schur DV; Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal, *Renewable energy*, 16, 1, 753-756, 1999, Pergamon
10. Schur DV, Zaginaichenko SYu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase transformations in titanium hydrides, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1121-1124, 1996, Pergamon
11. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko SYu, Schur DV; The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
12. Isayev KB, Schur DV; Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1129-1132, 1996, Pergamon
13. Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals, *International journal of hydrogen energy*, 19, 3, 265-268, 1994, Elsevier
14. Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV; Hydrogen solubility in alloys under pressure, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon
15. Schur DV, Lyashenko AA, Adejev VM, Voitovich VB, Zaginaichenko S Yu; Niobium as a construction material for a hydrogen energy system, *International journal of hydrogen energy*, 20, 5, 405-407, 1995, Elsevier
16. Трефилов ВИ, Лавренко ВА, Щур ДВ, Нищенко ММ, Тикуш ВЛ, Морозова РА; Одно- и трехстадийное гидрирование сплавов цирконий-железо, Доклады АН УССР сер. А. физ-мат и техн. науки, 6, 21-24, 1987
17. Щур ДВ, Нищенко ММ, Лавренко ВА, Тикуш ВЛ; Исследование неоднородных гидрированных сплавов Zr-1% ат. % 5/Fe методом гамма резонансной спектроскопии, *Металлофизика*, 10, 21-24, 1988
18. Schur DV, Trefilov VI, Pishuk VK, Zaginaichenko SYu; Investigation of metal-hydrogen systems for the purpose of their use for hydrogen storage, *Proceedings of the Second int. Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems*, Montreal (Quebec), Canada, 601-609, 1997
19. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SYu; The behaviour of zirconium as a material for energy storage, *Proceedings of Florence World Energy Research Symposium (FLOWERS 97) Clean Energy for the New Century*, Florence, Italy, 487-494, 1997