

Diss. Nr. 6835

KINETIK UND KAPAZITAET DER WASSERSTOFFAUFNAHME  
IN  $\text{FeTi}$  UND  $\text{Mg}_2\text{Ni}$

ABHANDLUNG

ZUR ERLANGUNG DES TITELS EINES  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
DER

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

VORGELEGT VON

FRANZ STUCKI

DIPL. PHYSIKER ETH

GEBOREN AM 8. SEPTEMBER 1949

VON TÄGERTSCHI KT. BERN

ANGENOMMEN AUF ANTRAG VON

PROF. DR. H.C. SIEGMANN

REFERENT

PROF. DR. G. BUSCH

KORREFERENT

1981

KINETICS AND CAPACITY OF THE HYDROGEN ABSORPTION  
IN FeTi AND Mg<sub>2</sub>Ni

---

Surface composition and chemistry of binary compounds are studied by means of magnetic susceptibility measurements. It is shown that surface magnetism is a fine tool to understand the process of hydrogenation.

The susceptibility was measured as a function of field, temperature and the number of hydrogenation cycles for the intermetallic compounds FeTi and Mg<sub>2</sub>Ni in the form of bulk material and of activated powder in the hydrogenated and dehydrogenated states.

FeTi and Mg<sub>2</sub>Ni are Pauli paramagnets with bulk susceptibilities of  $3.4 \times 10^{-6}$  and  $0.9 \times 10^{-6}$  emu/g respectively. The two compounds show segregation of titanium and magnesium respectively in a surface layer and the formation of superparamagnetic particles of iron or nickel. Because the bulk is only weakly magnetic and the specific surface area of the powders is large, surface precipitation of iron and nickel dominates the magnetic properties. Plotting  $\chi$  vs  $1/T$  yields the Curie temperatures of iron and nickel in FeTi and Mg<sub>2</sub>Ni respectively, which proves the occurrence of the pure metals at the surface. The size of the iron and nickel particles can thus be determined from the field dependence of the magnetization. One obtains roughly 2000 atoms in the iron clusters at the surface of FeTi, and 10'000 atoms in the nickel particles at Mg<sub>2</sub>Ni.

Subtracting the surface effects, it is shown that hydrogenation increases the bulk susceptibility of FeTi but reduces it in Mg<sub>2</sub>Ni.

Magnetic measurements on Fe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.15</sub>Ti and FeTi show that FeTi is more susceptible to poisoning by impurities because of the smaller segregation rate and the higher reactivity of manganese compared to titanium.

The structure of FeTi and its hydrides was investigated by means of neutron diffraction. The cubic cell of FeTi is deformed by hydrogenation and becomes orthorhombic in the  $\beta$ -phase and monoclinic in the  $\gamma$ -phase.  $Mg_2NiH_4$  shows a phase transition at 508 K. The high temperature phase is cubic.

Absorption and desorption isotherms of  $FeTiD_x$  ( $H_x$ ) and  $Mg_2NiD_x$  ( $H_x$ ) and the kinetics of the absorption and desorption of hydrogen are measured at different temperatures.

In hydrogenated/dehydrogenated FeTi and  $ErFe_2$  efficient positronium formation is observed after annealing. These effects can be interpreted on the basis of defect annealing and the formation of particles of iron at the surface of FeTi and  $ErFe_2$ .

### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass es möglich ist mittels magnetischer Messungen Auskunft über den Zustand und die Beschaffenheit der Oberfläche von binären Verbindungen zu erhalten.

Untersucht wurde die Suszeptibilität in Funktion des Magnetfeldes, der Temperatur und der Anzahl Hydrierzyklen der Wasserstoffspeicher FeTi und Mg<sub>2</sub>Ni im hydrierten wie im dehydrierten Zustand.

FeTi und Mg<sub>2</sub>Ni sind Pauli-Paramagnete mit einer Suszeptibilität des Volumens von  $3.4 \times 10^{-6}$  und  $0.9 \times 10^{-6}$  emu/g. Die Oberfläche beider intermetallischer Verbindungen zersetzt sich. Titan, respektive Magnesium diffundiert zur Oberfläche und in einer zirka 100 Å dicken Oberflächenschicht bilden sich superparamagnetische Eisen- oder Nickelteilchen. Durch das Hydrieren zerfallen beide Verbindungen in ein feines Pulver. Da die Magnetisierung des Volumens nur schwach und die Oberfläche des Pulvers gross ist, bilden die superparamagnetischen Ausscheidungen den Hauptbeitrag der Magnetisierung. Die Curie-Temperatur der magnetischen Ausscheidungen stimmt gut mit der Curie-Temperatur von Eisen, respektive Nickel überein. Die Grösse der Teilchen kann aus der Feldabhängigkeit der Magnetisierung bestimmt werden. Die Abschätzung ergibt 2000 Eisenatome pro Teilchen bei FeTi und 10'000 Nickelatome pro Teilchen bei Mg<sub>2</sub>Ni.

Das Hydrieren vergrössert die Suszeptibilität des Volumens bei FeTi und reduziert sie bei Mg<sub>2</sub>Ni.

Magnetische Messungen zeigen, dass Fe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.15</sub>Ti verglichen mit FeTi, dank der grösseren Segregationsrate und der grösseren Reaktivität von Mangan gegenüber Titan, widerstandsfähiger ist gegenüber Verunreinigungen.

Die Struktur von FeTi und seinen Hydriden wurde mit Neutronenstreuung untersucht. Die kubische Einheitszelle des Ausgangsmaterials deformiert sich durch das Hydrieren in der β-Phase

orthorhombisch und in der  $\gamma$ -Phase monoklin.  $Mg_2NiH_4$  macht bei 508 K eine Phasenumwandlung. Die Hochtemperaturphase ist kubisch.

Für beide Verbindungen wurden Absorptions- und Desorptionsisothermen ausgemessen und die Kinetik für das Beladen und Entladen mit Wasserstoff bestimmt.

An mehrmals hydriertem FeTi und  $ErFe_2$  wurde nach dem Ausheilen eine starke Positroniumbildung beobachtet. Dieser Effekt hängt mit den an der Oberfläche gebildeten Eisenteilchen und dem Ausheilen von Defekten zusammen.