

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

INTERNATIONAL WORKSHOP

**«Multiscale Biomechanics and Tribology
of Inorganic and Organic Systems»**

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ**

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

DOI: 10.17223/9785946218412/227

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ПОРОШКОВОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА

^{1,2}Абдульменова Е.В., ^{1,2}Кульков С.Н.

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

Никелид титана имеет сложный фазовый состав с образованием фаз с ОЦК, ГЦК и ГПУ структурами [1]. Это представляет интерес с точки зрения их взаимодействия с водородом [2], поскольку различные фазы взаимодействуют с водородом по-разному. Например, $TiNi_3$ не способно накапливать водород [3], в то время как фазы Ti_2Ni [4] и $TiNi$ [5] поглощают водород уже при комнатной температуре. Наличие в материале дефектов кристаллической структуры [6] может оказывать влияние на взаимодействие материала с водородом. В порошковом состоянии увеличить плотность дефектов достаточно легко, например, методами высокоэнергетической механической активации [7]. В связи с этим, цель работы – изучить влияние механической активации порошкового $TiNi$ на его взаимодействие с водородом.

Порошок никелида титана марки ПН55Т45 производства АО «Полема» со средним размером частиц 11,1 мкм, стандартное отклонение которого составляет 7,5 мкм, подвергался механической активации (МА) в планетарной шаровой мельнице «АГО-2». Скорость вращения барабана составляла 1820 об./мин, что обеспечило ускорение 60g. Гидрирование реализовано электрохимическим методом по методике, описанной в [8]. Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов установлено, что исходный порошок состоит из нескольких фаз - $TiNi$ (B2) и $NiTi_2$ (E9₃) с кубической сингонией; $TiNi$ (B19') с моноклинной сингонией и Ni_3Ti (D0₂₄) с гексагональной сингонией. Параметры решёток: для $TiNi$ (B2) составляет 0,30074 нм, для $TiNi_3$ составляет 5,0989 нм, для $TiNi$ (B19') составляет 0,26902 нм, для $TiNi_3$ а – 0,50989 нм, с – 0,83077 нм.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что МА приводит к немономонному изменению среднего размера частиц, при этом до 30 с МА размер уменьшается (7,8 мкм; sd=6,6 мкм), а после, только возрастает (33,2 мкм; sd=28,8 мкм), что свидетельствует о первоначальном разрушении частиц и последующей их агломерации.

С увеличением времени МА угловые положения линий различных фаз начинают смещаться, что обусловлено изменениями параметров решёток. Так для $TiNi$ (B2) параметр уменьшается на 0,3 %, для Ni_3Ti параметры уменьшаются на 0,8 %, для Ti_2Ni такое изменение составляет 0,5 %. Так же происходит значительное увеличение полуширин дифракционных максимумов всех фаз с увеличением времени МА, и при больших временах МА разделение линий уже невозможно (рис. 1, а).

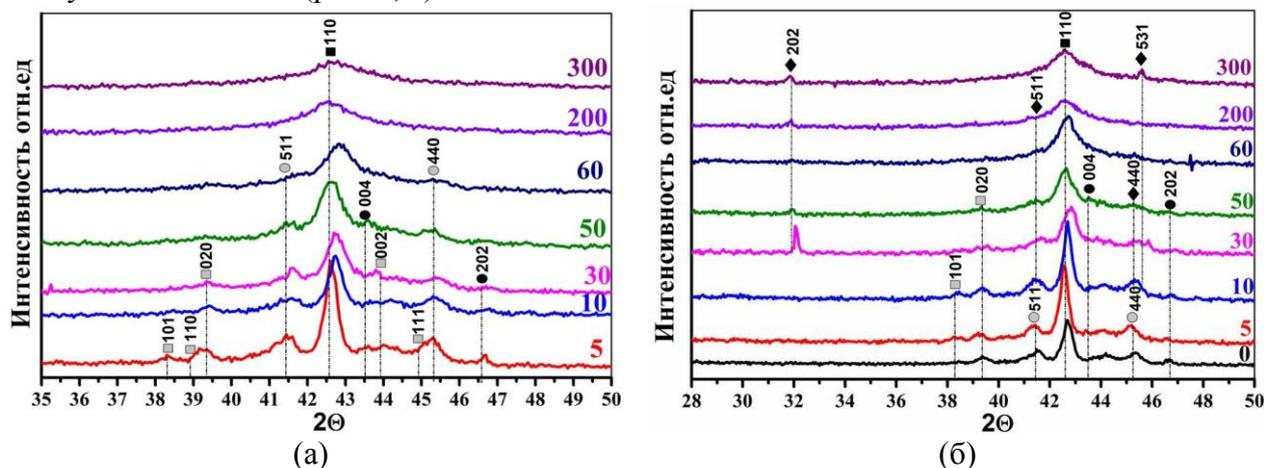


Рис. 1. Рентгенограммы порошков при разном времени механической активации (а) – до, (б) – после гидрирования: ■ – $TiNi$ (B2); ■ – $TiNi$ (B19'); ● – Ti_2Ni (E9₃); ● – Ni_3Ti (D0₂₄); ◆ – Ti_2NiH_x (E9₃)

Секция 4. Научные основы разработки материалов с многоуровневой иерархической структурой, в том числе для экстремальных условий эксплуатации

После гидрирования в течение 90 минут видно, что до 30 с МА изменений, как угловых положений, так и их полуширин не происходит (рис. 1, б). Параметры решёток TiNi (B2) и Ni₃Ti (D0₂₄) в пределах ошибки не меняются и соответствуют изменениям параметров решёток до гидрирования. Параметр решётки Ti₂Ni, увеличивается с 1,133 нм до 1,162 нм (2,5 %), причем после МА в течение 30 с появляются дополнительные пики, которые идентифицируются как принадлежащие гидридной фазе Ti₂NiH_x.

Из зависимости параметра решётки фазы Ti₂Ni после наводраживания при разном времени МА (рис. 2), видно, что до 10 с МА параметр решётки в пределах ошибки не изменяется. При 10 с параметр решётки увеличивается, а при 30 с он соответствует параметру решётки [pdf2 №27-0346], с составом гидрида Ti₂NiH_{0,5},

а при 300 с параметр решётки соответствует составу Ti₂NiH_{0,8}. Экстраполяция зависимости параметра решетки, показала, что для получения состава Ti₂NiH₁, т.е. параметра 1,179 нм [9] необходимо проведение МА в течение 3,5 часов, что не представляется возможным.

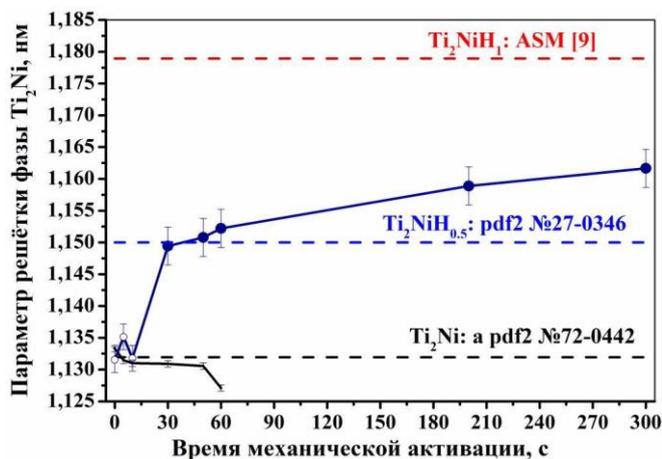


Рис. 2. Параметр решётки фазы Ti₂Ni при разном времени механической активации после наводраживания t = 90 мин:

— — — Ti₂Ni pdf2 №72-0442; — — — Ti₂NiH_{0,5} pdf2 №27-0346; — — — Ti₂NiH₁ ASM [9]; —●—
—●— -Ti₂Ni до наводраживания; —○— -Ti₂Ni после наводраживания; —●— -Ti₂NiH_x после наводраживания

Работа выполнена в соответствии с Программой III.23 Фундаментальных научных исследований Государственных академий наук на 2013-2020 годы.

1. Massalski T.B. et al. Binary Alloy Phase Diagrams // ASM International. 1990. Volume 3. P. 2874 – 2876.
2. Drenchev B, Spassov T. Electrochemical hydriding of amorphous and nanocrystalline TiNi-based alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2007. 441. P. 197 – 201.
3. Justi E.W., Ewe H.H., Kalberlah A.W. et al. Electrocatalysis in the nickel-titanium system // Energy Conv. 1970. 10. P. 183 – 187.
4. Van Rijswijk M.H.J. Metal hydride electrodes for electrochemical energy storage. 1978. London: Pergamon Press. Oxford. P. 261 – 271.
5. Buchner H, Gutjahr MA, Beccu KD et al. Wasserstoff in Intermetallischen Phasen am Beispiel des Systems Titan-Nickel Wasserstoff // Zeitschrift Fur Metallkunde. 63. 1972. – P. 497 – 500.
6. Yao X, Wu C, Du A et al. Metallic and carbon nanotube-catalyzed coupling of hydrogenation in magnesium // Chem. Soc. 2007. №129. P. 15650 – 15654.
7. Prochazka I., Cizek J., Havranek V., Anwand W., Defect studies of H implanted niobium // J. Alloys Compd. 645. 2015. P. 69 – 71.
8. Abdulmenova E, Vaulina O, Kulkov S. Electrochemical hydrogenation after mechanical activated near equiatomic Ti-Ni powder // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. 511. 012009
9. Luan B., Cui N., Zhao H., Liu H.K., Dou S.X.. Mechanism of early capacity loss of Ti₂Ni hydrogen-storage alloy electrode // Journal of Power Sources. 55. 1995. P. 101-106.