

ВЛИЯНИЕ МЕХАКТИВАЦИИ НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ НАВОДОРАЖИВАНИЕ ПОРОШКА НИКЕЛИДА ТИТАНА

Е.В. АБДУЛЬМЕНОВА¹, О.Ю. ВАУЛИНА¹, С.Н. КУЛЬКОВ^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: eva5@tpu.ru

Проблема хранения водорода существует давно и актуальна по настоящее время. Известно, что в качестве носителя водорода может служить никелид титана, который показывает хорошую аккумулирующую способность для его хранения, высокую электрохимическую активность, устойчивость к коррозии и имеет относительно небольшой удельный вес. В связи с этим существует немало работ, посвящённых изучению системы TiNi - H [1, 2], однако, информация о механизме процесса наводороживания ограничена, особенно для порошкового никелида титана, что затрудняет управление процессом адсорбции / десорбции водорода.

Известно, что механическая активация порошков, в том числе TiNi, увеличивает запасенную энергию системы, что может благоприятно сказаться на увеличении адсорбции / десорбции водорода в процессе гидрирования за счёт дефектов решётки [3, 4, 5].

В работе исследовано влияние механической активации на процесс электролитического наводороживания порошкового никелида титана.

Изучен порошок никелида титана марки ПН55Т45 производства АО «Полема» со средним размером частиц 22.5 мкм (sd=10 мкм). Механическую активацию проводили в планетарной шаровой мельнице «АГО-2». Наводороживание проводили в электрохимической ячейке с графитовым анодом. Электролитом служил 20%-ый водный раствор NaCl с добавкой 1,5 г/л декстрина. Плотность катодного тока в течение всего эксперимента составляла 40-70 мА/см². Фазовый состав изучен с помощью дифрактометра с излучением CuK_α в режиме сканирования по точкам в интервале углов 2θ от 10° до 130° с шагом 0.05°.

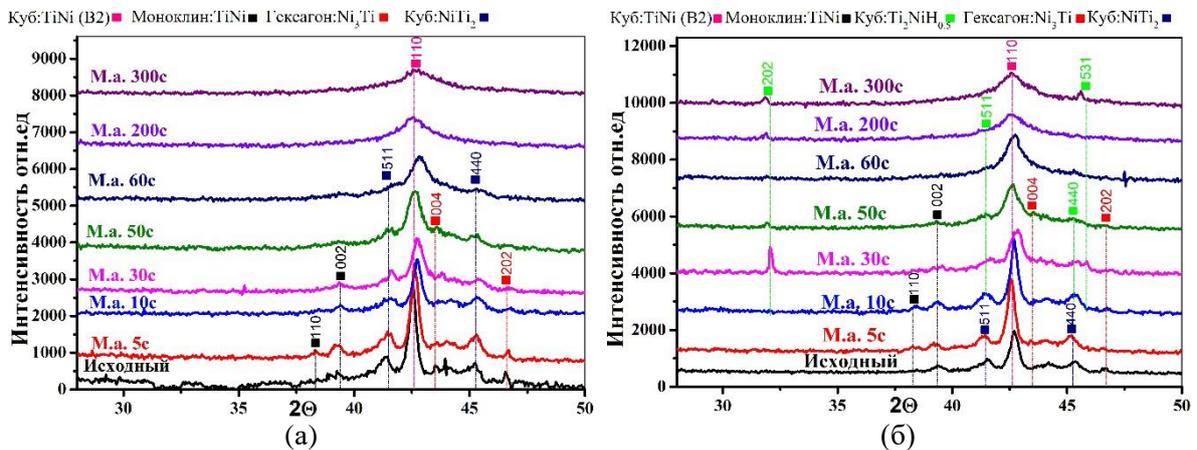


Рисунок 1 – Фрагменты рентгенограмм порошка ПН55Т45 до (а) и после (б) наводороживания в среде 20% водный раствор NaCl с декстрином: в исходном состоянии — и после механической активации: 5 с —, 10 с —, 30 с —, 50 с —, 60 с —, 200 с —, 300 с —

После механической активации порошок никелида титана состоит из TiNi (B2) и NiTi₂ (кубическая сингония); TiNi (моноклинная сингония B19') и Ni₃Ti (гексагональная сингония). В процессе механической активации пики рентгенограмм испытывают уширение вследствие накопления дефектов, рисунок 1 а. После наводороживания фазовый состав исходного порошка не изменился. В процессе увеличения времени механической активации

более 10 с начинает образовываться новая фаза Ti_2NiH_x (кубическая сингония) на основе фазы $NiTi_2$, рисунок 1 б.

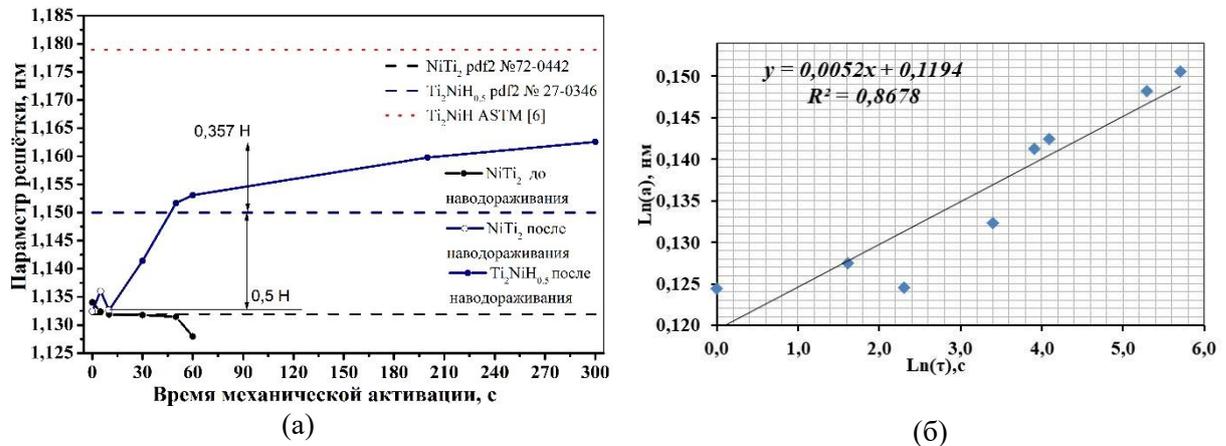


Рисунок 2 – Зависимость параметра решётки (а) фазы $NiTi_2$ от времени механической активации порошка ПН55Т45 до и после наводороживания (а); аппроксимация зависимости параметра решётки фазы $NiTi_2$ от времени мехактивации порошка после наводороживания (б)

На рисунке 2 а представлено изменение параметров кристаллической решётки от времени механической активации до и после наводороживания. Из графика видно, существует «мёртвое время», когда процесс гидрирования не протекает. Механическая активация порошка до 50 с приводит к образованию фазы Ti_2NiH_x на основе фазы Ti_2Ni , при этом времени 50 сек достаточно для формирования стехиометрии $Ti_2NiH_{0.5}$. В этом случае значения параметра решётки после наводороживания соответствует литературным данным [pdf2 №27-0346]. Аппроксимация зависимости параметра решетки от времени активации, рисунок 2 б, позволило получить уравнение $y=0,1194\tau^{0,0052}$, с помощью которого было определено содержание водорода, достигнутого в процессе наводороживания – 0,857 H. Соответственно в процессе наводороживания формируется фаза $Ti_2NiH_{0,857}$. Экстраполяция этой зависимости показала, что для получения стехиометрии Ti_2NiH_1 с параметром кристаллической решётки [6], необходимо провести мехактивацию в течение 4,5 часов.

Список литературы

1. Boris Drenchev, Tony Spassov. Electrochemical hydriding of amorphous and nanocrystallineTiNi-based alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 441. – 2007 – p. 197–201.
2. Xiangyu Zhao, Liqun Ma, Meng Yang, Yi Ding, Xiaodong Shen. Electrochemical properties of Ti–Ni–H powders prepared by milling titanium hydride and nickel // international journal of hydrogen energy. – №35. – 2010. – p. 3076 – 3079.
3. D.R. Arantes, X.Y. Huang, C. Marte, R. Kirchheim, Hydrogen diffusion and permeation in micro- and nanocrystalline nickel, Acta Metall. Mater. 41 (1993) 3215–3222.
4. I. Prochazka, J. Cízek, V. Havranek, W. Anwand, Defect studies of H implanted niobium, J. Alloys Compd. 645 (2015) S69-S71, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.197>.
5. F. Jambon, L. Marchetti, M. Sennour, F. Jomard, J. Chene, SIMS and TEM investigation of hydrogen trapping on implantation defects in a nickel-based superalloy, J. Nucl. Mater. 466 (2015) 120-133, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.045>.
6. B. Luan, N. Cui, H. Zhao, H.K. Liu, S.X. Dou. Mechanism of early capacity loss of Ti_2Ni hydrogen-storage alloy electrode // Journal of Power Sources 55 (1995) 101-106.