

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА НАВОДОРАЖИВАНИЕ ПОРОШКА Ti-Ni

Е.В. Абдульменова, С.Н. Кульков

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

Томский политехнический университет, ИФПМ СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050; пр. Академический, 2/4,

E-mail: eva5@tpu.ru

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION OF HYDROGENATION OF Ti-Ni POWDER

E.V. Abdulmenova, S.N. Kulkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

National Research Tomsk Polytechnic University, ISPMS SB RAS

Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050; Academic str., 2/4

E-mail: eva5@tpu.ru

Abstract. *It has been studied an effect of mechanical activation in a planetary ball milling on the electrochemical hydrogenation of Ti-Ni powder. With an increase in the time of mechanical activation was formed state with small the coherently diffracting domain which correspond to quasi-amorphous state of material. There is an incubation time hydrogenation for mechanical activation, when hydrogenation is not occurring. Mechanical activation for more than 30 s leads to the formation of the Ti_2NiH_x phase based on the Ti_2Ni and 50 s activation is sufficient to form the $Ti_2NiH_{0.5}$ stoichiometry. For a longer mechanical activation a phase with the stoichiometry $Ti_2NiH_{0.85}$ was formed.*

Введение. Титан-никелевые сплавы являются перспективными материалами для применения в никель-металлогидридных батареях [1]. Известно, что при взаимодействии водорода с металлами наблюдается изменение параметра решетки [2], в частности в [3] показано, что водород увеличивает параметр решетки фазы В2-TiNi с 0,3025 нм до 0,3047 нм, а в [4] обнаружили, что он увеличивается с 0,301 нм до 0,31 нм. Известно [5], что увеличение дефектности материала способствует росту диффузии водорода [6], при этом для увеличения плотности дефектов используют высокоэнергетическую механическую активацию [7-10], которая особенно эффективна для порошковых материалов. Однако подобных исследований для системы Ti-Ni вблизи эквиатомного состава не проводились.

Цель работы – изучить влияние механической активации на наводороживание порошка Ti-Ni.

Материалы и методы исследования. В работе исследовался промышленный порошок ПН55Т45, производства АО «Полема». Механическая активация (МА) проводилась в планетарной шаровой мельнице «АГО-2». Наводороживание проводили электролитическим методом [11]. Исследование распределения частиц по размерам выполняли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (TESCAN VEGA 3SBH) и лазерной дифракции (ЛД) (SALD-7101). Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры порошка проводился методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре с Cu-K α излучением. Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) порошка измеряли методом БЭТ на приборе серии Sorbi.

Результаты и их обсуждение. В таблице 1 представлен средний размер частиц и размер области когерентного рассеяния (ОКР) порошка Ti-Ni в исходном состоянии и после МА. По данным СЭМ видно, что МА происходит в две стадии: на первой стадии до 30 с МА происходит уменьшение среднего диаметра частиц, по сравнению с исходным состоянием порошка, на второй стадии от 30 с до 300 с наблюдается агломерации частиц, по-видимому, связанная с избыточной поверхностной энергией. Размер ОКР значительно меньше, чем размеры полученные методами ЛД и БЭТ, т.е. частицы имеют поликристаллическую структуру, при этом при максимальном времени МА размер ОКР составляет порядка 5 нм, что соответствует рентгеноаморфному состоянию порошка.

Таблица 1

Средний размер и размер области когерентного рассеяния (ОКР) порошка никелида титана

Время механической активации, с	$\langle d_{СЭМ} \rangle$ (мкм) / St.dev. (мкм)	$\langle d_{ЛД} \rangle$ (мкм) / St.dev. (мкм)	$S_{уд}$ (м ² ·г ⁻¹) / St.dev.	$\langle d_{БЭТ} \rangle$ (мкм)	ОКР (нм)
0	11,1 / 7,5	7,9 / 0,2	0,24 / 0,43	3,9	43
10	11,0 / 7,6	7,6 / 0,3	0,28 / 0,20	3,3	21
30	7,8 / 6,6	6,1 / 0,2	0,37 / 0,01	2,5	17
60	13,8 / 9,8	6,0 / 0,2	0,49 / 0,04	1,9	8
300	33,2 / 25,7	0,5 / 0,2	0,54 / 0,09	1,7	5

Исходный порошок Ti-Ni имеет сложный фазовый состав: TiNi в кубической и моноклинной структуре, Ti₂Ni (кубическая сингония), TiNi₃ (гексагональная сингония). На рисунке 1 показана зависимость средних значений полуширин дифракционных максимумов (FWHM) от времени механической активации.

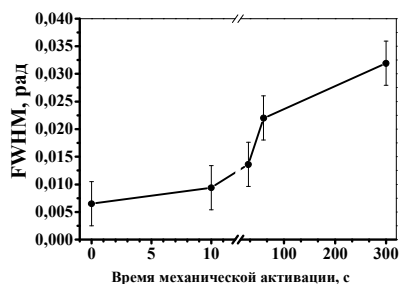
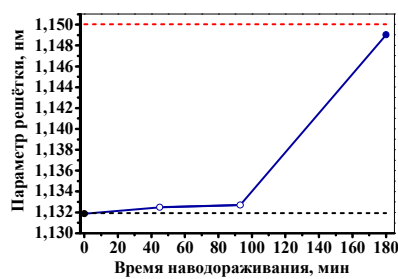
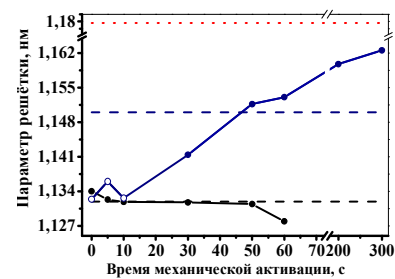


Рис. 1. Зависимость средних значений полуширин дифракционных максимумов (FWHM) от времени механической активации



(а)



(б)

Рис. 2. Зависимость параметра решетки фазы Ti₂Ni: от времени наводораживания (МА порошка 10 с) (а) и от времени механической активации до и после наводораживания (время наводораживания 90 мин)

— — - Ti₂Ni pdf2 №72-0442; — — - Ti₂NiH_{0,5} pdf2 №27-0346; ···· - Ti₂NiH₁ pdf2 ASTM [12]; —●— - Ti₂Ni до наводораживания; —○— - Ti₂Ni после наводораживания; —●— - Ti₂NiH_x после наводораживания

Видно, что при МА до 10 с FWHM изменяется не значительно, более длительное время МА приводит к резкому увеличению ширины линий, что свидетельствует о начале накопления дефектности.

Определение параметров решётки фаз показало, что такие изменения происходят только для фазы Ti_2Ni , рис.2 а, при этом до 90 мин наводороживания, ее параметр решётки не меняется, а при более длительном времени наблюдается резкое увеличение параметра. Анализ влияния наводороживания при изменении времени МА, рис.2 б, показал, что параметр решетки Ti_2Ni до 10 с МА не изменяется, однако при большем времени МА в процессе наводороживания, он заметно увеличивается и при МА 50 с соответствует параметру фазы $Ti_2NiH_{0,5}$ [1,15 нм из pdf2 №27-0346], а при МА 300 с соответствует параметру фазы $Ti_2NiH_{0,857}$ в соответствии с [12].

Заключение. С увеличением времени механической активации формируется рентгеноаморфное состояние материала. Показано, что при электрохимическом наводороживании системы Ni-Ti вблизи эквиатомного состава происходит изменение параметров только фазы Ti_2Ni , при этом ее параметр монотонно возрастает и при 300с активации соответствует стехиометрии $Ti_2NiH_{0,85}$.

Работа выполнена в рамках Программы III.23 РАН на 2013-2020 годы, проект III.23.2.3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiangyu Zhao, Xiangyu Zhao et al. Ti_2Ni alloy: a potential candidate for hydrogen storage in nickel/metal hydride secondary batteries // *Energy Environ. Sci.* – 2010. – 3. – p. 1316–1321.
2. Xifeng Li, Jun Jiang et al. Effect of hydrogen on the microstructure and superplasticity of Ti-55 alloy // *International Journal of Hydrogen Energy.* – № 42 – 2017. – p.6338-6349.
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. Pelton A, Trépanier C Structural and diffusional effects of Hydrogen in $TiNi$ 2009 Menlo Park CA: SMST Society 480 p. 2 – 9.
5. Shan X, Payer J H and Jennings W D. Mechanism of increased performance and durability of Pd-treated metal hydriding alloys// *Int. J Hydrog. Energy.* – 2009. – 34. – p. 363-369.
6. Buchner H, Gutjahr M A, BeccuK-D et al. *Zeitschrift Fur Metallkunde* 1972 63 497 – 500.
7. 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.
8. Bratanich T I, Getman O I et al. Phase transformations and change in $TiNi$ intermetallic compound structure during destructive hydrogenation and recombination // *Powder Metall. Metal Ceram.* – 2006. – 45. – p. 582 – 587.
9. Shan X, Payer J H and Jennings W D. Mechanism of increased performance and durability of Pd-treated metal hydriding alloys // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2009. – 34. – p. 363-369.
10. Burch R, Mason N B and Chem J 1979 *Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 75 561 – 577.
11. Абдульменова Е.В., Ваулина О.Ю., Кульков С.Н. Влияние мехактивации на электролитическое наводороживание порошка никелида титана // *Высокие технологии в современной науке и технике (ВТЧТ-2018): сборник научных трудов VII Междунар. научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов.* – Томск. – 2018. – с. 165-166.
12. В. 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. – p. 101-106.