ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ TiFe МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПЛАВЛЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПОРОШКОВ Fe И Ti

М.Ю. МИХНЯ¹, Е.В. АБДУЛЬМЕНОВА² ¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет ²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН E-mail: mym9@tpu.ru

Дисперсные системы за счёт высокой поверхностной энергии, полученные в результате механической активации, имеют большую значимость при создании высокоэффективных сплавов для обратимого хранения водорода [1].

Потенциальным кандидатом для хранения и транспортировки водорода может служить сплав на основе интерметаллического соединения TiFe. Данное соединение имеет высокую емкость хранения водорода (1,86 % масс.) по сравнению с выпускаемыми сплавами на рынке (1,4 % масс.), а мировые запасы железа и титана обильны и недороги [2, 3]. Интерметаллид ТіFе получают разными способами, один из них высокотемпературное сплавление компонентов железа и титана в инертной атмосфере с последующим продолжительным гомогенизирующим отжигом при температуре 800-900 °С [3]. Измельчение в шаровой мельнице интерметаллида TiFe, полученного данным способом, значительно облегчает его взаимодействие с водородом [4].

Альтернативным способом получения высокоактивного дисперсного носителя водорода может являться механохимическое сплавление элементарных порошков Fe и Ti. Однако, существуют противоречивые данные, связанные с аморфизацией системы при получении интерметаллида TiFe из отдельных порошков. Также остаётся открытым вопрос, связанный с получением монофазного порошка TiFe, так как в результате синтеза часто остаются α -Fe, α -Ti, a также формируется интерметаллическое соединение Fe₂Ti, которое не способно поглощать водород [5, 6]. Таким образом, целью работы являлось исследование структуры и фазового состава интерметаллического соединения TiFe, полученного методом механохимического сплавления элементарных порошков Fe и Ti.

Механохимическое сплавление порошков железа (Fe) марки ПЖРВ 2 и титана (Ті) марки ПТОМ-1 состояло из двух этапов. Первый этап заключался в высокоинтенсивной механической обработке порошковых смесей Ті-Fe в планетарно шаровой мельнице «АГО-2» в течение 10, 60 и 300 секунд в атмосфере аргона (1820 об/мин). Соотношение порошков Fe:Ti составляло 1:1. На втором этапе была проведена гомогенизирующая термическая обработка порошковых смесей Ті-Fe при температурах 400 °C, 600 °C со скоростью нагрева 5 °С/мин, длительность изотермической выдержки составляла 30 минут. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (TESCAN VEGA 3SBH) исследовали средний размер частиц. На дифрактометре с в исходном состоянии и порошко-СиК*α* излучением изучали фазовый состав порошков.

На рисунке 1 представлена зависимости среднего размера частиц от длительности механической обработки. Порошок Fe в исходном состоянии имел средний размер



частиц 185,1 мкм (дисперсия по размеру составляла 152,7 мкм), средний размер частиц порошка Ті составил 11,2 мкм (дисперсия по размеру составляла 6,1 мкм). В результате механической обработки порошковой смеси Ті-Fe в течение 10 секунд средний размер частиц уменьшился до 5,7 мкм (дисперсия по размеру составляла 4,6 мкм) по сравнению со средним размером порошков Fe и Ti в исходном состоянии. При дальнейшем увеличение длительности механической обработки до 60 и 300 секунд средний размер частиц увеличился и составил 8,4 и 238,4 мкм соответственно.

На рисунке 2 представлены рентгенограммы порошков Fe, Ti в исходном состоянии и порошковых смесей Ti-Fe после механической обработки. Порошок Fe в исходном состоянии состоял из фазы α -Fe с объёмно-центрированной кубической структурой. Порошок Ti в исходном состоянии состоял из фазы α -Ti с гексагональной ячейкой. После механической обработки порошковые смеси Ti-Fe состояли из смеси фаз α -Ti и α -Fe. Параметры решёток оценивались по межплоскостным расстояниям в диапазоне углов от 10 до 120°, так параметр решётки a фазы α -Fe не зависел от длительности механической обработки и составлял 0,2867 \pm 5 \cdot 10⁻⁴ нм, в то время как отношение c/a фазы α -Ti уменьшилось от 1,5854 до 1,5479, параметр решётки c уменьшился от 0,4696 \pm 5 \cdot 10⁻⁴ нм до 0,4667 \pm 5 \cdot 10⁻⁴ нм. Увеличение длительности механической обработки порошковых смесей привело к уширению дифракционных отражений всех фаз, по-видимому, в результате накопления дефектов [7]. Из литературных данных [5] известно, что коэффициент диффузии Fe в Ti при 300 K составляет 6,8 \cdot 10⁻³⁴ см²/с, а Ti в Fe при 300 K 1,1 \cdot 10⁻⁴¹ см²/с. Можно полагать, что Fe в процессе термической обработки диффундирует в кристаллическую решётку Ti, тем самым нарушая его симметрию, что видно из уменьшения соотношения c/a.

При угловом положении ~ 44,7° наблюдается расщепление дифракционного отражения фазы α -Fe (110). В соответствии с [7] данный факт может быть связан с формированием рентгеноаморфного состояния в результате высокоинтенсивной механической обработки. Величина отношения интегральной интенсивности $I_{Fe\,(110)}/I_{peнtr.am}$. при увеличении длительности механической обработки порошковых смесей с 10 до 60 секунд уменьшилась с 15 до 3. При 300 секундах механической обработки отношение $I_{Fe\,(110)}/I_{peнtr.am}$. возросло до 8, а угловое положение дифракционного отражения сместилось в левую сторону, что соответствует формированию фазы TiFe в рентгеноаморфном состоянии, что согласуется с [5].



Рисунок 2. Рентгенограммы порошков Fe (1), Ti (2) в исходном состоянии, порошковой смеси Ti-Fe (3,4) (а) и зависимость отношения интегральной интенсивности I_{Fe (110)} / I_{peнтг.ам} (б) от длительности механической обработки

На рисунке 3 представлены рентгенограммы порошковых смесей Тi-Fe после термической обработки при разной температуре, которые были подвергнуты предварительной механической обработке в течение 300 секунд. Для сопоставления результатов, также приведена рентгенограмма порошковой смеси Ti-Fe после механической обработки в течение 300 секунд. После термической обработки все порошковые смеси Ti-Fe, подвергнутые предварительной механической обработке, содержали дифракционные отражения фаз *a*-Ti и *a*-Fe. Полуширина всех дифракционных отражений фаз *a*-Ti и *a*-Fe при термической обработке уменьшается, по-

видимому, в результате снятия внутренних напряжение после высокоинтенсивной механической обработки. Например, полуширина дифракционного отражения фазы α-Fe (110) уменьшилась с 0,3475 до 0,2430°, а полуширина фазы α-Ті (101) уменьшилась с 0,4924 до 0,2164°. Кроме того, на рентгенограмме порошковой смеси Ті-Fе после термической обработки 600 °С присутствуют интенсивные дифракционные отражения, характерные интерметаллическому соединению FeTi с объемно-центрированной кубической решеткой. Поскольку эти же дифракционные отражения малой интенсивности, присутствовали в порошковой смеси Ti-Fe до термической обработки, то, по-видимому, интерметаллическое соединение FeTi формируется в малом количестве на стадии механической обработки.



600 °С (в)

По-видимому, этот факт связан с локальным нагревом, где диффузия железа в титане ещё выше, чем при 300 К в [5], это и является движущей силой формирования фаза TiFe в рентгеноаморфном состоянии. Нагрева при 400 °С недостаточно для формирования большого количества интерметаллида FeTi, поскольку при данной температуре снимаются внутренние напряжения.

Примечательным является отсутствие на всех рентгенограммах дифракционных отражений фазы Fe₂Ti не способной сорбировать водород, которая может формироваться в результате похожей обработки как показано в работе [6].

Таким образом, показано, что механохимическое сплавление элементарных порошков Fe и Ті приводит к формированию фаза FeTi, без формирования фазы Fe₂Ti не способной сорбировать водород.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН проекта FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Delogu F., Cocco G. Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe–Ti and Cu–Ti amorphous alloys by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 352. – P. 92–98.

2. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // Journal of Alloys and Compounds. –1999. – Vol. 293-295. – P. 877–888.

3. Li C., Gao X., Liu B.J. Effects of Zr doping on activation capability and hydrogen storage performances of TiFe based alloy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Vol. 48. – P. 2256–2270.

4. Morris S., Dodd S.B. The effect of novel processing on hydrogen uptake in FeTi and magnesiumbased alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 458–462.

5. Adelfar R., Mirzadeh H. Amorphization and mechano-crystallization of high-energy ball milled Fe-Ti alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 520. – P. 119466.

6. Прибытков Г., Барановский А.Б. Синтез интерметаллидов системы Ті–Fe из смесей элементарных порошков // Обработка металлов. – 2023. – Т. 25. – № 3. – С. 126–136.

7. Shan, X. Mechanism of increased performance and durability of Pd-treated metal hydriding alloys / X. Shan, J. H. Payer, W. D. Jennings // International Jour-nal of Hydrogen Energy. $-2009. - T. 34. - N_{\text{D}} 1. - C.363-369.$