

На правах рукописи



Абдульменова Екатерина Владимировна

**МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ПОЛИФАЗНОЙ
СИСТЕМЫ Ti-Ni И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СЕЛЕКТИВНОЕ
ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДОРОДА**

Специальность 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор, **Кульков Сергей Николаевич**

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор, **Буякова Светлана Петровна**

Официальные оппоненты:

Михайлов Михаил Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

Соловьева Юлия Владимировна – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Защита диссертации состоится « 25 » ноября 2022 г., в 14:30 на заседании диссертационного совета 24.1.135.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) по адресу: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4.

e-mail: ovs@ispms.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФПМ СО РАН, а также на официальном сайте ИФПМ СО РАН: <http://www.ispms.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



О.В. Сизова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Развитие водородной энергетики обусловлено высокой эффективностью использования водорода в качестве источника энергии. Однако, внедрение водородных технологий в энергетику сталкивается с рядом трудностей, связанных с хранением и транспортировкой водорода. Известно, что хранение и транспортировка водорода в твёрдых носителях, гидридах металлов (Ti-Ni, Fe-Ti, фазы Лавеса и др.) более безопасно, по сравнению с хранением водорода в сжатом или жидком виде. Подход по хранению и транспортировке водорода в гидридах металлов характеризуется высоким массовым содержанием и высоким качеством водорода, как топливного газа. Хорошо изученным с позиции сорбции водорода является сплав железа и титана (FeTi), в котором при взаимодействии с водородом формируется два гидрида TiFeH и TiFeH₂. Коэффициент диффузии водорода в FeTi при 300 К достигает $1,2 \pm 0,8 \cdot 10^{-16}$ м²/с. Тем не менее сплав FeTi окисляется при получении и транспортировке до TiO₂ и Fe₂O₃, а образовавшиеся оксидные слои нарушают диссоциацию водорода и затрудняют его сорбцию. Сплав Ti-Ni обладает наибольшей стойкостью к окислению среди металлических материалов, способных обратимо адсорбировать водород. Ti-Ni имеет низкий удельный вес среди потенциально пригодных носителей водорода, что позволяет его использовать в портативных металлгидридных батареях. Коэффициент диффузии водорода в TiNi (B19') при 300 К составляет $3 \pm 0,2 \cdot 10^{-15}$ м²/с, в TiNi (B2) составляет $9 \pm 0,2 \cdot 10^{-15}$ м²/с, что существенно больше по сравнению с хорошо изученной системой Fe-Ti. Вблизи экваторного состава система Ti-Ni состоит из смеси нескольких фаз, TiNi в форме B2 и B19', Ti₂Ni и Ni₃Ti. В системе Ti-Ni соединение Ni₃Ti, не способно сорбировать водород, при этом существует шесть гидридных соединений для фазы Ti₂Ni - Ti₂NiH_{0,5}, Ti₂NiH, Ti₂NiH₂, Ti₂NiH_{2,5}, Ti₂NiH_{3,3}, Ti₂NiH_{3,6} и одно гидридное соединение для фазы TiNi (TiNiH). Наибольшей сорбционной ёмкостью водорода среди всех фаз системы Ti-Ni обладает фаза Ti₂Ni. Интерметаллид Ti₂Ni получают разными методами, при этом способ получения фазы Ti₂Ni определяет его аккумулялирующую способность к водороду. Большими сорбционными характеристиками обладают дисперсные системы на основе интерметаллида Ti₂Ni, кроме того, в порошковом состоянии материал легче подвергается увеличению числа дефектов. С точки зрения формирования дефектной структуры в дисперсных системах особое внимание привлекает процесс механохимического легирования. Механохимическое легирование позволяет получать сложные порошковые системы в энергонасыщенном состоянии.

Степень разработанности темы исследования. Вопросам гидрирования и изменениям структуры и фазового состава металлов при взаимодействии с водородом посвящено большое количество работ. В публикациях зарубежных и российских авторов – Lotkov A., Ma T., Chen R., Pelton A., Stepanova E., Skryabina N.Y. и др.. показано, что в результате взаимодействия металлов с водородом наблюдается искажение кристаллических решёток, изменение температур фазовых превращений, последовательности фазовых превращений, изменяются физико-механические свойства. Tarasov B.P. в своих работах отметил, что атомы водорода

могут занимать тетраэдрические пустоты, при этом наблюдается деформация исходной структуры металлической матрицы, сопровождающаяся смещением атомов водорода в пустотах (TiFe, Mg₂Ni). *Skryabina N.Y., Fruchartb D.* отметили, что образование гидридов интерметаллических соединений сопровождается внедрением атомов водорода в междоузлия со значительным расширением кристаллической решётки. Обычно при образовании интерметаллических гидридов увеличение объема элементарной ячейки варьируется в пределах от 10 до 30 %. *Stepanova E., Bordulev Yu.* отметили, что на взаимодействие водорода с металлом оказывают влияние размер зерен, дефекты структуры и примесные атомы и др. Плотность дефектов, размер зерна можно изменить, используя разные подходы, в том числе, механическую обработку порошковой системы. Образовавшиеся дефекты при механической обработке могут служить дополнительными путями для переноса водорода с поверхности в объём частиц порошка. В ряде работ *Tomita M., Yokoyama K., Berdonosova E.A., Lider A.M., Kudiiarov V.N.* при изучении дефектной структуры сплавов до и после гидрирования, было выявлено, что атомы водорода могут быть захвачены вакансиями, дислокациями и их скоплениями.

Цель диссертационной работы: выявление закономерностей влияния механохимического легирования титаном на структуру, фазовое состояние и взаимодействие с водородом полифазной порошковой системы Ti-Ni.

Задачи работы

1. Выявить влияние высокоинтенсивной механической обработки на структуру и фазовый состав полифазной порошковой системы Ti-Ni;
2. Установить закономерности влияния механохимического легирования титаном на структуру и фазовый состав полифазной порошковой системы Ti-Ni;
3. Установить закономерности изменения структуры и фазового состава порошковой системы Ti-Ni и синтезированного порошка (Ti-Ni) – Ti в условиях электрохимического гидрирования;
4. Выявить оптимальный режим гидрирования порошков Ti-Ni и (Ti-Ni) – Ti для обеспечения максимального содержания в них водорода;
5. Выявить влияние предварительного гидрирования на процесс диспергирования порошковой системы Ti-Ni в условиях высокоинтенсивной механической обработки.

Научная новизна исследований.

1. Впервые получены данные о закономерностях изменения структуры в процессе механической обработки и механохимического легирования полифазной порошковой системы Ti-Ni и её селективном поглощении водорода.
2. Впервые показано, что в процессе высокоинтенсивной механической обработки полифазной порошковой системы Ti-Ni в фазе Ti₂Ni происходит интенсивное увеличение плотности дислокаций, что обуславливает преимущественное взаимодействие этой фазы с водородом.
3. Установлено, что в порошке (Ti-Ni) – Ti после механохимического легирования присутствует две изоморфные модификации фазы Ti₂Ni разного генезиса. Фаза Ti₂Ni (I) наследуется из исходного порошка Ti-Ni, размер ее элементарной ячейки

не зависит от количества вводимого титана в порошок Ti-Ni при механохимическом легировании. Фаза Ti_2Ni (II) формируется в процессе механохимического легирования. Размер элементарной ячейки Ti_2Ni (II) уменьшается при увеличении содержания титана, вводимого в порошковую смесь с Ti-Ni, подвергаемая механохимическому легированию. При этом наблюдаемое уменьшение размера элементарной ячейки фазы Ti_2Ni (II) является следствием формирования высокодефектного состояния в процессе механохимического легирования.

4. Впервые выявлены закономерности взаимодействия водорода с полифазной порошковой системой Ti-Ni, подвергнутой механической обработке и механохимическому легированию, и обнаружен, «инкубационный период» процесса гидрирования порошка Ti-Ni, когда процесс гидрирования ещё не начался.

5. Определён состав порошка и условия электрохимического гидрирования для формирования гидрида $Ti_2NiH_{2,8}$.

6. Разработаны способ гидрирования порошка Ti-Ni электрохимическим методом с применением предварительной механической обработки и способ получения гидрированного порошка пластичного металла или сплава.

Теоретическая значимость: результаты, полученные в диссертационной работе, углубляют и дополняют существующие представления о взаимодействии водорода с интерметаллическими соединениями и о методах получения эффективных интерметаллических сплавов-носителей водорода. В частности, выявлены физические закономерности изменения структуры и фазового состава полифазного порошка Ti-Ni в процессе его механической обработки и механохимического легирования титаном, закономерности селективного поглощения водорода определенными фазами (на основе Ti_2Ni), содержащимися в полифазной порошковой системе (Ti-Ni) – Ti. Полученные данные позволят повысить энергетическую и экономическую эффективность материалов-носителей водорода для разработки топливных элементов для получения электрической энергии. Результаты вносят вклад в развитие водородных технологий – возобновляемых источников энергии.

Практическая значимость работы. Методом механохимического легирования полифазного порошка Ti-Ni титаном получен порошок состава (Ti-Ni) – Ti (15 % масс.) с преобладанием фазы Ti_2Ni . Определены условия получения гидрида $Ti_2NiH_{2,8}$ в условиях электрохимического гидрирования. Полученные данные могут быть использованы при разработке эффективного материала-носителя водорода.

Полученные результаты легли в основу патентов Российской Федерации.

Материалы и методы исследования. При выполнении исследования проводилась механическая обработка порошка никелида титана марки ПН55Т45 и проведено механохимическое легирование порошка ПН55Т45 титаном марки ПТОМ-1, которое состояло из двух этапов. Первый этап – механическая обработка в высокоинтенсивной мельнице, второй этап – гомогенизирующая термическая обработка в вакуумной печи. Насыщение водородом проводили электрохимическим методом. Для решения задач диссертационной работы использовался комплекс методов исследования: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), лазерная дифракция (ЛД), метод БЭТ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы (РФА и РСА),

элементный анализ порошков проводился методом энергодисперсионной спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Более высокая плотность дислокаций в фазе Ti_2Ni ($41,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$), чем в фазах $TiNi$ ((B2) $11,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) и Ni_3Ti ($2,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$), достигнутая в процессе высокоинтенсивной механической обработки, обуславливает преимущественное взаимодействие водорода с фазой Ti_2Ni и, как следствие, образование гидридов на ее основе.

2. В порошках (Ti-Ni) – Ti после механохимического легирования титаном присутствуют две фазы Ti_2Ni (I) и Ti_2Ni (II), отличающиеся размерами элементарных ячеек. Фаза Ti_2Ni (I) ($\sim 1,1283 \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$) наследуется легированными порошками из исходного порошка Ti-Ni, фаза Ti_2Ni (II) образуется в процессе механохимического легирования. Размер элементарной ячейки Ti_2Ni (II) зависит от дефектности структуры, формируемой в процессе механохимического легирования порошковой смеси (Ti-Ni) – Ti.

3. При электрохимическом гидрировании полифазного порошка Ti-Ni во взаимодействии с водородом участвует преимущественно фаза Ti_2Ni с образованием твердого раствора внедрения на ее основе, а также и гидридов с разным содержанием водорода ($Ti_2NiH_{0,58}$, $Ti_2NiH_{0,68}$, $Ti_2NiH_{0,73}$), зависящим от плотности дислокаций в этой фазе.

4. В результате электрохимического гидрирования порошка состава (Ti-Ni) – Ti (15 % масс.), образуется твёрдый раствор внедрения на основе фазы Ti_2Ni (I), тогда как на основе фазы Ti_2Ni (II) формируются гидриды с разным содержанием водорода от $Ti_2NiH_{1,9}$ до $Ti_2NiH_{2,8}$.

Достоверности результатов подтверждается соответствием полученных результатов литературным данным, комплексным подходом к решению поставленных задач и использованием апробированных методов и методик исследования, большим объёмом экспериментальных данных и их обработкой с использованием современных программных пакетов, воспроизводимостью, полученных результатов, корректностью постановкой решаемых задач и их физической обоснованностью.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на международных и российских конференциях: Международная конференция «Современные технологии и материалы новых поколений», Томск, Россия, 2017 г.; Двадцать четвёртая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных, Екатеринбург-Томск, Россия, 2018 г.; V Всероссийский конкурс научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», Томск, Россия, 2018 г.; Международная конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении», Севастополь, Россия, 2018 г.; Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения», Томск, Россия, 2018 г.; Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, Россия, 2018 г.; XVI, XVIII Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2019 г., 2021 г.; Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск,

Россия, 2019 г.; III Международная научно-техническая конференция «Материалы, технологии и техника для освоения Арктики и Сибири», Томск, Россия, 2019 г.; Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, Россия, 2019 г.; Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», Томск, Россия, 2019 г.; Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии», Томск, Россия, 2020 г., 2021 г.; The 22nd Conference on Material Science «YUCOMAT 2021», Montenegro, 2021.; XVI Международная конференция памяти академика Горкунова Э. С. «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций», г. Екатеринбург, Россия, 2022 г.

Публикации. По материалам исследования опубликовано 34 работ, из них 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, 8 статей в журнале, индексируемые в международных базах данных Scopus и WoScience, 1 статья в журнале, входящая в РИНЦ, 20 публикаций в материалах научных конференций, а также 2 патента РФ.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке цели и задач диссертационной работы, планировании и проведении экспериментальных исследований. Были проведены рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования, был определён средний размер частиц разными методами и гранулометрический анализ, измерена площадь удельной поверхности частиц порошков. Автором проведено сопоставление, полученных результатов с литературными данными и совместно с научным руководителем были сформулированы положения, выносимые на защиту, выводы, были подготовлены публикации по теме исследовательской работы.

Работа выполнена в рамках проектов государственного задания ИФПМ СО РАН III.23.2.3 «Разработка научных основ синтеза и исследование свойств материалов с иерархически организованной внутренней структурой на основе оксидов, боридов, карбидов», FWRW-2021-0005 «Механика деформирования и разрушения мета-материалов на основе тугоплавких соединений при различных видах нагружения и взаимодействия с «мягкой материей»», FWRW-2021-0009 «Установление фундаментальных принципов создания керамических композитов с многоуровневой структурно-фазовой адаптацией, обеспечивающей высокие физико-механические характеристики и надежность в экстремальных условиях эксплуатации»; Гранта РФФИ № 19-38-90196, по теме «Влияние механической активации порошкового Ti-Ni вблизи экваторного состава на его взаимодействие с водородом»; Комплексного проекта «Создание высокотехнологичного импортозамещающего производства полного цикла металлорежущих сложнопрофильных многогранных твердосплавных пластин для приоритетных отраслей промышленности» (соглашение о предоставлении субсидии от 27.11.2019 № 075-11-2019-036), реализуемого ИФПМ СО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках постановления Правительства РФ от 09.04.2010 № 218.

Структура и объём диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка сокращений и условных

обозначений, списка литературы, который включает 306 источника. Работа изложена на 171 страницах, включая 71 рисунок, 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, отражена степень ее разработанности и сформулированы цель исследования, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, описаны структура и объём диссертации.

В первой главе представлен анализ современного состояния науки в области аккумуляирования, хранения и транспортировки водорода. Рассмотрена ускоренная диффузия водорода по дефектам структуры в металлах. Рассмотрено влияние водорода на структуру и свойства металлов. Изучены способы гидрирования металлов. Изучено фазовое состояние в системе Ti-Ni.

Вторая глава посвящена постановке задачи исследований, обоснованию выбора материалов и методик исследований. Объектами исследования служили: 1) промышленный порошок Ti-Ni марки ПН55Т45 со средним размером частиц 11 мкм ($\sigma = 7,5$ мкм); 2) порошки ПН55Т45 после механической обработки разной длительности; 3) порошки (Ti-Ni) – Ti, полученные методом механохимического легирования ПН55Т45 промышленным порошком Ti марки ПТОМ-1 со средним размером частиц 6,5 мкм ($\sigma = 6,7$ мкм). Количество титана, добавляемого в порошок ПН55Т45, составляло 7, 15, 20 и 25 % масс. Механохимическое легирование состояло из двух этапов: высокоинтенсивной механической обработки и гомогенизирующей термической обработки порошковых смесей.

Представлено подробное описание обработки порошков Ti-Ni в планетарной шаровой мельнице, получения порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti методом механохимического легирования, описан процесс насыщения порошков водородом электрохимическим методом. Описано использованное экспериментальное оборудование и исследовательские методы изучения структуры и фазового состава порошков: определение среднего размера частиц порошков, определение фазового состава, оценка величины области когерентного рассеяния (ОКР), определение параметров решёток и относительного содержания разных фаз, оценка плотности дислокаций по данным рентгеноструктурного анализа.

Третья глава содержит результаты исследования структуры и фазового состава порошка Ti-Ni после механической обработки и порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti после механохимического легирования. Проведён сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными.

Порошок Ti-Ni в исходном состоянии состоял преимущественно из частиц нерегулярной формы с развитой поверхностью, $\langle d \rangle = 11$ мкм, $\sigma = 7,5$ мкм. Распределение частиц по размерам имело один максимум со смещением в сторону малых размеров частиц (рисунок 1 а, в). В результате механической обработки в течение 300 с частицы приобрели более округлую форму, $\langle d \rangle = 33,2$ мкм, $\sigma = 25,7$ мкм. Распределение частиц по размерам приобрело бимодальный характер, при этом первый максимум сформирован частицами, размер которых находился в диапазоне от 1,4 до 30 мкм

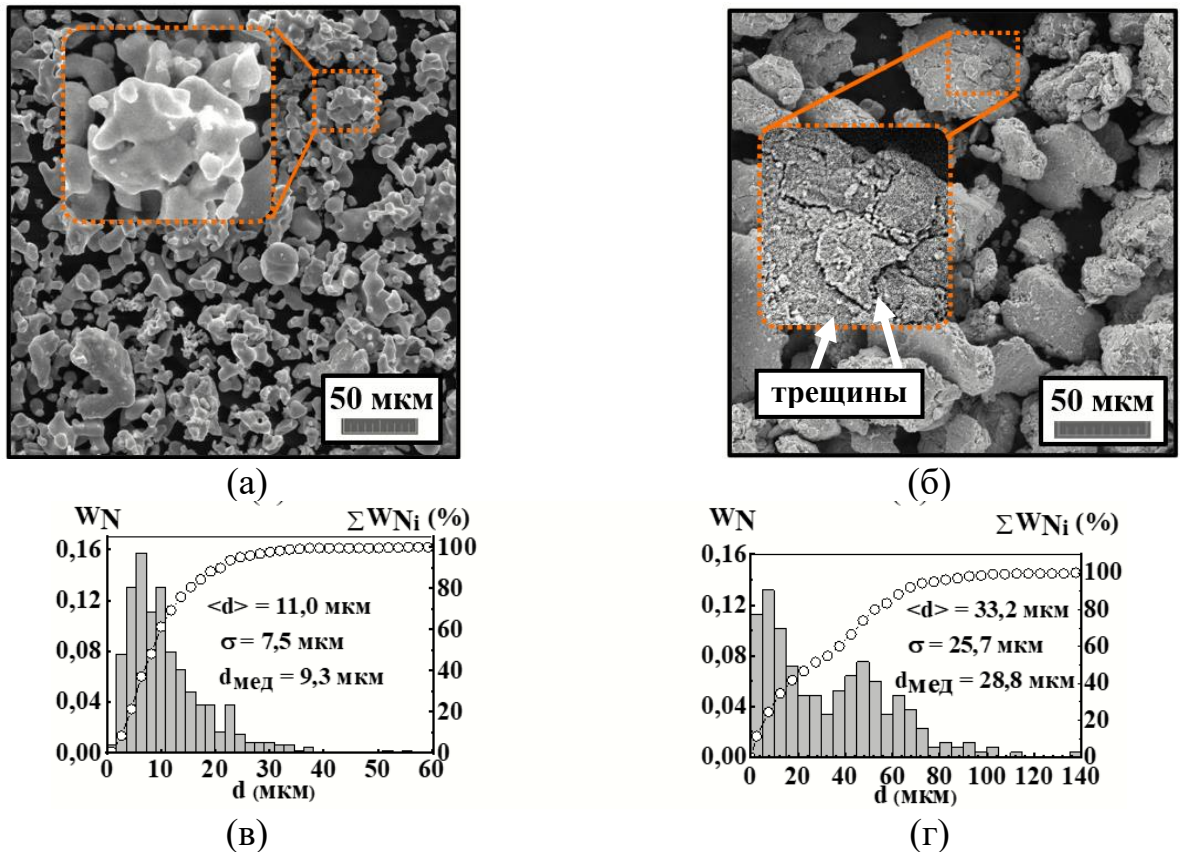


Рисунок 1 – СЭМ-изображения и распределения частиц по размерам порошка Ti-Ni в исходном состоянии (а, в), после механической обработки 300 секунд (б, г)

($\langle d \rangle = 12,3 \text{ мкм}$), второй максимум сформирован частицами с размером в диапазоне от 30 до 80 мкм ($\langle d \rangle = 50,7 \text{ мкм}$). По мере увеличения длительности обработки в крупных частицах формировалось большое количество трещин (рисунок 1 б, г). В процессе механической обработки порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti средний размер не зависел от содержания введённого Ti и в среднем составлял 9,3 мкм ($\langle \sigma \rangle = 6,5 \text{ мкм}$). По-видимому, присутствие Ti в смесях с порошком Ti-Ni препятствует агрегированию порошковых смесей в процессе механической обработки.

Рентгенофазовый анализ показал (рисунок 2), что в исходном состоянии порошка Ti-Ni присутствовали дифракционные линии фаз TiNi (B2, B19'), Ti₂Ni, Ni₃Ti. На рентгенограммах порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti различимы дифракционные линии фаз TiNi (B2) и α-Ti. Ширины рентгеновских линий всех фаз после механической обработки порошка Ti-Ni и порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti увеличиваются. Так, полуширина дифракционного отражения (110) фазы TiNi (B2) возросла с 0,2994 до 1,8280 ° в результате механической обработки порошка Ti-Ni. Полуширина дифракционного отражения (110) фазы TiNi (B2) возрастала с 1,4488 до 1,8744 ° с увеличением содержания вводимого титана с 7 до 25 % масс. в порошок Ti-Ni в результате механической обработки порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti.

На рисунке 3 приведены фрагменты рентгенограмм порошков Ti-Ni после механической обработки разной длительности. Анализ рентгенограмм показал, что в интервале углов дифракции 2θ от 37,5 ° до 48 ° кроме линий кристаллических фаз присутствует широкая рентгеновская линия, которая, вероятно, соответствует рентгеноаморфному состоянию фаз TiNi (B2), Ti₂Ni, Ni₃Ti в соответствии с

Berdonosova E.A. и Abrashev B. В порошке Ti-Ni в исходном состоянии преобладающими фазами являлись TiNi (B2) и Ti₂Ni, их относительное содержание, определённое из соотношения интегральных интенсивностей, составило около 60 % и 30 % соответственно. Относительное содержание фаз Ni₃Ti и TiNi (B19') суммарно составляло не более 10 %. Относительное содержание рентгеноаморфной фазы (рисунок 4) возрастало с увеличением длительности механической обработки и при длительности обработки 300 секунд было преобладающим. Согласно отношению интегральной интенсивности рефлекса рентгеноаморфной фазы к суммарной интегральной интенсивности рефлексов всех фаз на рентгенограммах порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti в диапазоне углов 2Θ от 30 ° до 55 ° после механической обработки доля рентгеноаморфной фазы увеличивалась с увеличением содержания титана в порошковых смесях и достигала 65 % при наибольшем его количестве.

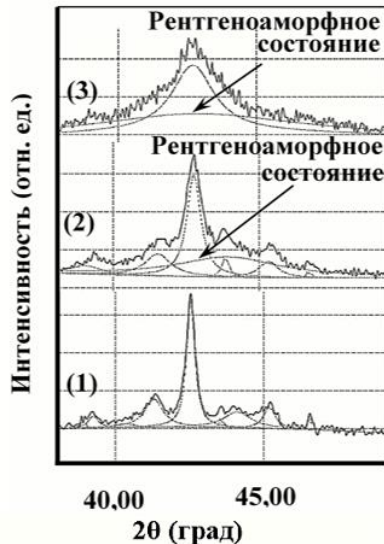


Рисунок 3 – Фрагменты рентгенограмм порошков Ti-Ni в исходном состоянии (1), после механической обработки в течение 30 (2), 300 (3) секунд

В порошке Ti-Ni в исходном состоянии параметры кристаллической ячейки фазы TiNi (B2) $a = 0,3008 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, для фазы Ti₂Ni $a = 1,1317 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, для фазы Ni₃Ti $a = 0,5102 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, $c = 0,8313 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм. После механической обработке

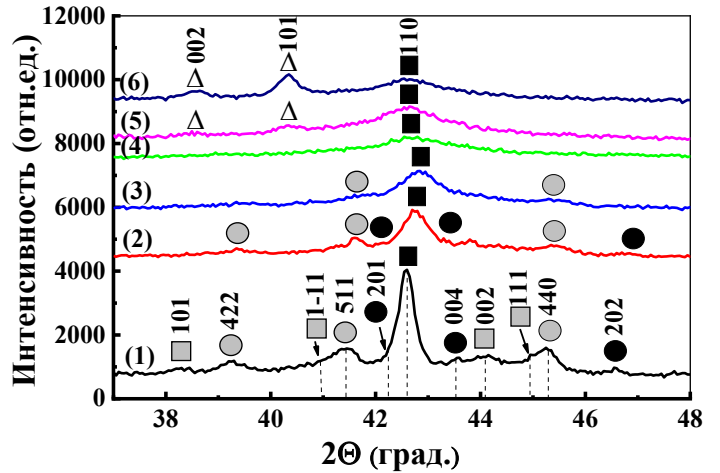


Рисунок 2 – Рентгенограммы порошков Ti-Ni в исходном состоянии (1), после механической обработки в течение 30 (2), 60 (3), 300 (4) секунд и порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti при введении 7 (5) и 25 (6) % масс. титана: ■ – TiNi (B2), ■ – TiNi (B19'), ● – Ti₂Ni (E9₃), ● – Ni₃Ti (D0₂₄), Δ – Ti (A3)

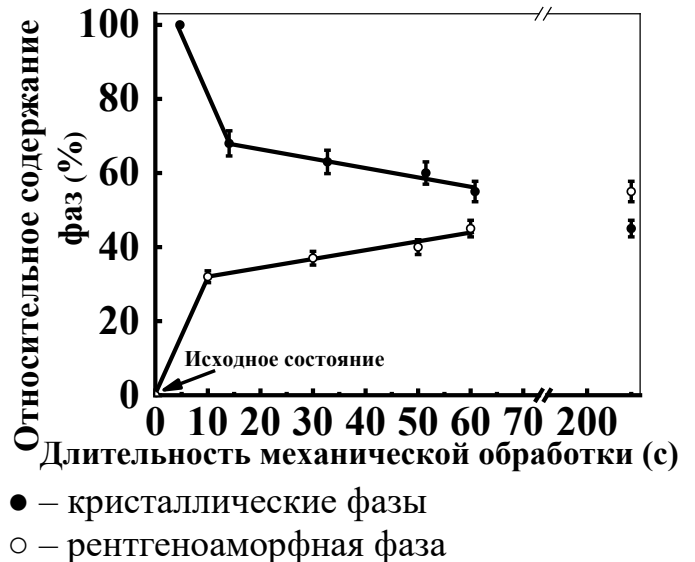


Рисунок 4 – Относительное содержание фаз при разной длительности механической обработки порошка Ti-Ni

● – кристаллические фазы
○ – рентгеноаморфная фаза

параметр решетки a фазы TiNi (B2) не изменялся и в среднем составлял $0,3006 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, параметр решетки a фазы Ti₂Ni уменьшился до $1,1247 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, параметр решетки a фазы Ni₃Ti увеличился до $0,5088 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, параметр c уменьшился до $0,8264 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм. Ранее *Chen Y., Yang H.* было показано, что механическая обработка со скоростью вращения планетарного барабана более 300 об./мин приводит к возникновению сжимающих напряжений, что обеспечивает уменьшение объёма кристаллической ячейки. К тому же высокоинтенсивная обработка могла сопровождаться локальным сплавлению частиц, на это указывает уменьшение параметра ячейки фазы Ti₂Ni до 1,1247 нм, который соответствует параметру ячейки для сплава Ti₂Ni, в соответствии с *Barton Y.* Этот факт подтверждается в исследованиях *Berdonosova E.A., Klyamkin S.N.* на примере системы Fe-Ti. Поскольку в интерметаллических соединениях параметр ячейки постоянен, то, по-видимому, наблюдаемое изменение может быть связано с уменьшением содержания кислорода в ячейке в результате локального сплавления в процессе высокоинтенсивной обработки, а также в результате формирования высокодефектного структурного состояния.

Для анализа длительности механической обработки на дефектность структуры порошка Ti-Ni использовались рентгеноструктурные данные для относительной количественной оценки плотности дислокаций (ρ) в соответствии с *Williamson G.K.*, в предположение, что вклад в дифракционную ширину на малых углах преимущественно вносит дисперсность блоков. Поэтому рентгеновская плотность дислокаций, рассчитанная для порошка Ti-Ni несколько завышена. Показано, что плотность дислокации во всех фазах возрастала с увеличением длительности механической обработки. Так ρ в фазе TiNi (B2) увеличилась с $2,9 \cdot 10^{11}$ до $1,3 \cdot 10^{13}$ см⁻², в фазе Ni₃Ti увеличилась с $0,8 \cdot 10^{11}$ до $2,6 \cdot 10^{11}$, в фазе Ti₂Ni увеличилась с $7,5 \cdot 10^{11}$ до $7,7 \cdot 10^{12}$. При этом, плотность дислокаций в Ti₂Ni более чем в 3,5 раза выше, чем в TiNi (B2), и в ~ 16 раз выше, чем в Ni₃Ti после механической обработки в течение 30 секунд.

Рентгенофазовый анализ показал (рисунок 5), что в порошке Ti-Ni после термообработки присутствовали дифракционные линии, принадлежащие фазе TiNi (B2 и B19'), Ti₂Ni и Ni₃Ti. После термической обработки порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti с разным содержанием Ti на рентгенограммах присутствовали дифракционные линии, принадлежащие фазам TiNi (B2, B19') и Ti₂Ni. При этом, в порошках (Ti-Ni) – Ti присутствовало две фазы Ti₂Ni с разным соотношением Ti и Ni и, соответственно, с разными параметрами решеток (на рентгенограмме хорошо различимо расщепление рефлексов). Параметр ячейки фазы Ti₂Ni (I) составил 1,1283 нм и сохранялся без изменений при увеличении содержания титана в порошковых смесях (Ti-Ni) – Ti. Параметр элементарной ячейки фазы Ti₂Ni (II) уменьшался с увеличением содержания титана в порошковых смесях (Ti-Ni) – Ti с $1,1276 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм (7 % масс. Ti) до $1,1269 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм (25 % масс. Ti). По-видимому, фаза Ti₂Ni (I), легированными порошками, наследована из исходного порошка Ti-Ni, которая подверглась консолидации в процессе высокоэнергетической механической обработки. Фаза Ti₂Ni (II) образовалась в результате механохимического легирования порошка Ti-Ni титаном. Зависимость параметра ячейки фазы Ti₂Ni (II) от содержания титана

в порошковых смесях может быть обусловлена увеличением его в сплаве Ti_2Ni в пределах области гомогенности Ti_2Ni и накоплением структурных дефектов, аморфизации, а также формированием концентрационной неоднородности при механохимическом легировании.

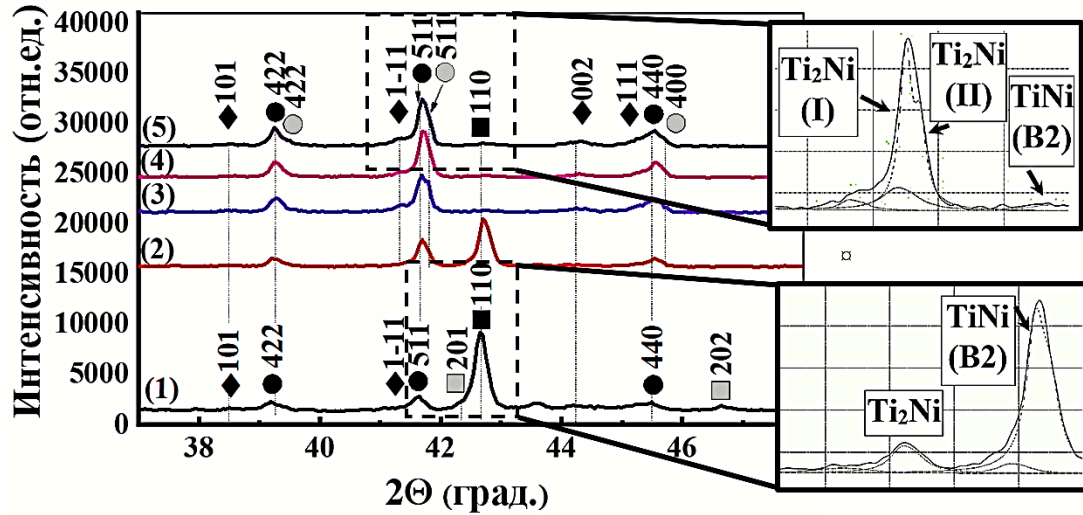


Рисунок 5 – Рентгенограммы порошка $Ti-Ni$ (1) и механически обработанных порошковых смеси $(Ti-Ni) - Ti$ после термической обработки при разном содержании введённого Ti : 7 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5) % масс.: ■ – $TiNi$ (B2), ● – Ti_2Ni (I) ($E9_3$), ● – Ti_2Ni (II) ($E9_3$), ◆ – $TiNi$ (B19'), ■ – Ni_3Ti ($D0_{24}$). Фрагменты рентгенограмм, иллюстрирующий расщепление дифракционного отражения с индексом плоскости (511)

Количественная оценка фаз в порошковых смесях $(Ti-Ni) - Ti$ после механохимического легирования была произведена из отношения сумм интегральных интенсивностей дифракционных линий. Показано, что интенсивное увеличение содержания Ti_2Ni (II) в порошках наблюдалось при увеличении содержания титана в порошковых смесях до 15 % масс. При дальнейшем увеличении содержания Ti в смесях содержание фазы Ti_2Ni (II) в порошках оставалось без существенных изменений. Отсутствие на рентгенограммах линий, принадлежащих Ti , свидетельствует о его полном взаимодействии с порошком $Ti-Ni$ при механохимическом легировании. Можно предположить, что из-за малого содержания в порошке $Ti-Ni$ фазы Ni_3Ti вклад в фазообразование ее реакция с титаном вносит только при большом содержании титана, что проявляется увеличением доли $TiNi$ при содержании титана в порошковых смесях более 15 % масс.

В процессе термической обработки механически обработанных порошковых смесей $(Ti-Ni) - Ti$, с увеличением введённого титана, средний размер частиц увеличивался с 9,6 до 19,2 мкм в процессе консолидации частиц.

Четвёртая глава содержит результаты исследований влияния электрохимического гидрирования на структуру и фазовый состав порошка $Ti-Ni$ и порошковых смесей $(Ti-Ni) - Ti$. Также изучено влияние гидрирования на измельчение порошка $Ti-Ni$.

На рисунке 6 приведены рентгенограммы порошка $Ti-Ni$ в исходном состоянии и после его механической обработки в течение 30 и 300 секунд, а также порошка $Ti-Ni$ после гидрирования длительностью 90 мин в исходном состоянии и после предварительной механической обработки. На рентгенограмме гидрированного

порошка Ti-Ni без предварительной механической обработки угловые положения дифракционных линий фаз TiNi (B2, B19'), Ti₂Ni и Ni₃Ti полностью совпали с угловыми положениями дифракционных линий этих фаз порошка до гидрирования. На рентгенограммах гидрированных порошков Ti-Ni, подвергнутых предварительной механической обработке длительностью 30 и 300 секунд, хорошо различимы два интенсивных рентгеновских отражения с индексами (400) и (531), принадлежащие фазе гидроксида Ti₂NiH_x с ГЦК структурой.

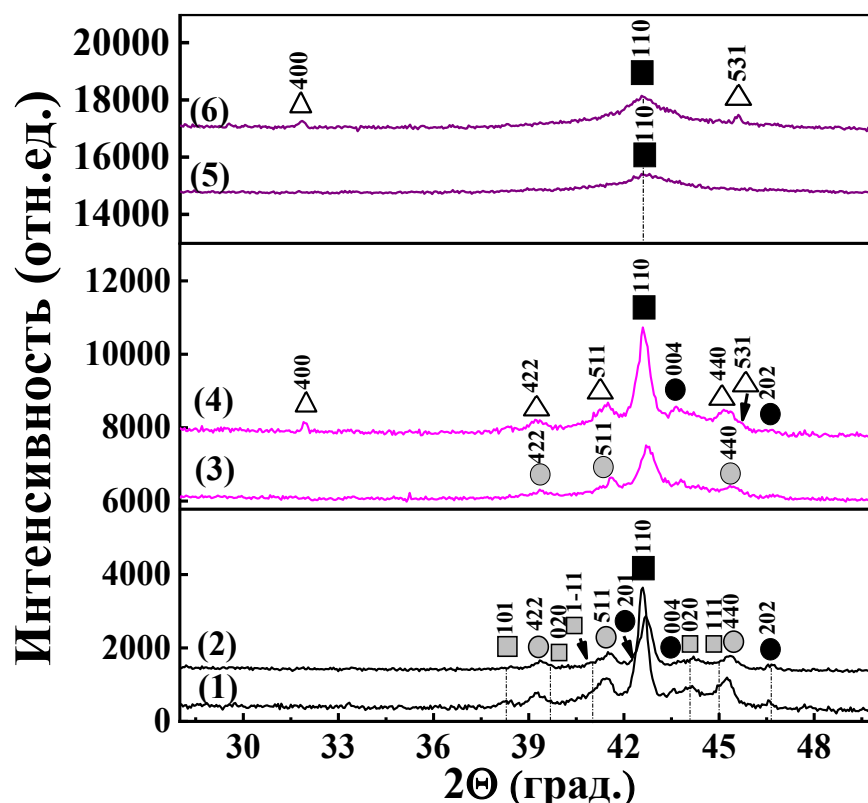


Рисунок 6 – Рентгенограммы порошков Ti-Ni в исходном состоянии (1), после механической обработки в течение 30 (3) и 300 (5) секунд, а также этих же порошков после гидрирования длительностью 90 мин (2, 4, 6) соответственно: ■ – TiNi (B2), ● – Ti₂Ni (E9₃), ▣ – TiNi (B19'), ● – Ni₃Ti (D0₂₄), Δ – Ti₂NiH_x (E9₃)

После электрохимического гидрирования порошка Ti-Ni после предварительной механической обработки и без таковой параметры элементарных ячеек фаз TiNi (B2) и Ni₃Ti не изменились и соответствовали параметрам ячеек в порошках до гидрирования. Параметр элементарной ячейки фазы Ti₂Ni при электрохимическом гидрировании возрастал (рисунок 7 а). Размер элементарной ячейки зависел от длительности предварительной механической обработки порошка Ti-Ni. Гидрирование порошка Ti-Ni с предварительной механической обработкой до 10 секунд и без таковой не приводило к изменению элементарной ячейки Ti₂Ni ($\sim 1,1301 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм). Гидрирование порошка Ti-Ni с предварительной механической обработкой более 10 секунд, сопровождалось увеличением параметра решётки Ti₂Ni. Гидрирование порошка Ti-Ni, подвергнутого механической обработке в течении 30 с, привело к увеличению объёма элементарной ячейки на ~ 5 %, что свидетельствует о формировании твёрдого раствора внедрения водорода в решётку Ti₂Ni, согласно *Pelton A*. Гидрирование порошков Ti-Ni, подвергнутых

механической обработки большей длительности, привело к существенно большему увеличению объема элементарной ячейки Ti_2Ni , что указывает на образование гидридов согласно *Züttel A.* На рисунке 7 б приведена зависимость параметра ячейки Ti_2Ni от числа атомов водорода в формульной единице гидридов Ti_2NiH_x с использованием литературных данных. Из уравнения аппроксимирующей функции второго отрезка обнаружено, что гидриды состава $Ti_2NiH_{0,58}$, $Ti_2NiH_{0,68}$, $Ti_2NiH_{0,73}$ образованы при электрохимическом гидрировании порошка $Ti-Ni$, подвергнутого механической обработке в течении 60, 200 и 300 секунд соответственно. Преимущественное взаимодействие водорода с фазой Ti_2Ni в порошке $Ti-Ni$ обусловлено размером и количеством тетраэдрических/октаэдрических пустот и дефектностью структуры.

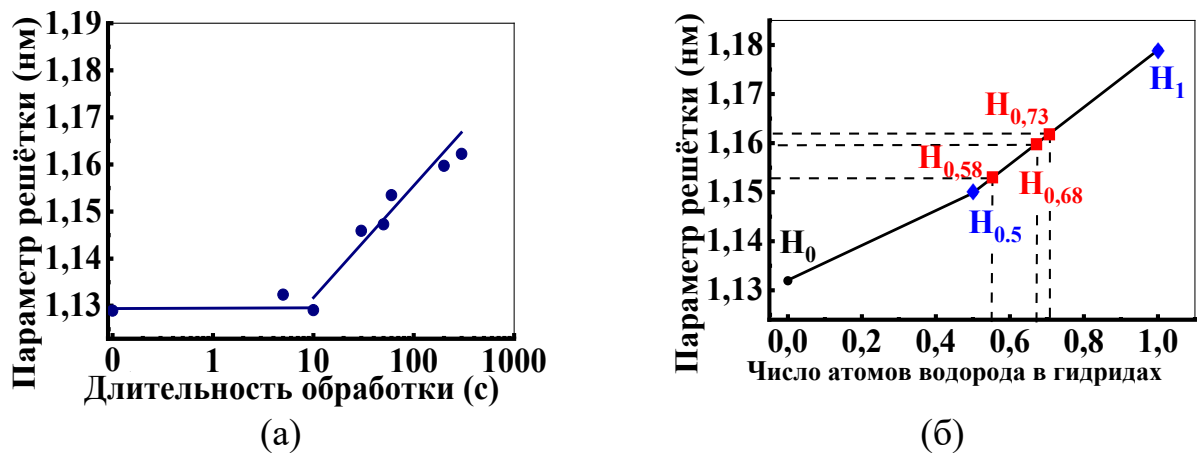


Рисунок 7 – Параметр решетки Ti_2Ni гидрированных порошков $Ti-Ni$ в зависимости от длительности механической обработки (а) и от числа атомов водорода в формульной единице гидридов Ti_2NiH_x (б). (●) параметр решётки Ti_2Ni Michal G.M.; (◆) параметр решётки $Ti_2NiH_{0,5}$ Buchner H., Luan B. и Ti_2NiH_1 Luan B.; (■) экспериментальные данные

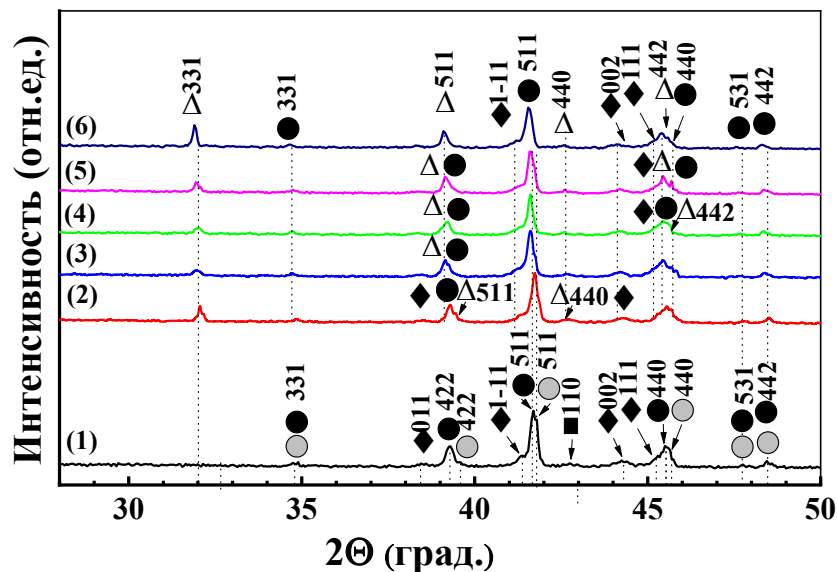


Рисунок 8 – Рентгенограммы порошковой смеси состава $(Ti-Ni) - Ti$ (15 % масс.) при разной длительности гидрирования: 0 (1), 90 (2), 180 (3), 240 (4) 300 (5), 360 (6) минут. ■ – $TiNi$ (B2), ● – Ti_2Ni (I) ($E9_3$), ● – Ti_2Ni (II) ($E9_3$), ◆ – $TiNi$ (B19'), Δ – Ti_2NiH_x ($E9_3$)

Увеличение длительности гидрирования до 140 и 180 мин механически обработанного порошка Ti-Ni в течение 10 с позволило увеличить объём элементарной ячейки фазы Ti_2Ni на 5 и 6 %, то есть формируются твёрдые растворы внедрения водорода в Ti_2Ni . По-видимому, существует «инкубационный период гидрирования» для этого порошка и активного взаимодействия водорода с дисперсной системой не происходит. По-видимому, оксидная плёнка, образующаяся в процессе механической обработки, препятствует проникновению водорода в частицы порошка при гидрировании. При увеличении длительности гидрирования параметр решётки фазы Ti_2Ni возрастает, что может свидетельствовать о частичном растворении оксидных плёнок.

На рисунке 8 приведены рентгенограммы синтезированного порошка состава (Ti-Ni) – Ti (15 % масс.) после гидрирования с разной длительностью. Видно, что на рентгенограммах порошка после гидрирования присутствуют дифракционные линии, принадлежащие гидридам Ti_2NiH_x с ГЦК структурой. На рентгенограммах имеет место инверсия интенсивностей дифракционных линий Ti_2NiH_x , что может быть следствием концентрационной неоднородности содержания водорода в гидридах. Параметр ячейки фазы Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования увеличился от $1,1275 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ до $1,1902 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм ($\Delta V = 17,6 \%$), что указывает на образование гидридов Ti_2NiH_x согласно *Züttel A.* Элементарная ячейка фазы Ti_2Ni (I) не претерпела столь значительных изменений, ее объём увеличился в среднем на 0,3 %, что указывает на формирование твёрдых растворов внедрения водорода в Ti_2Ni (I), согласно *Pelton A.*

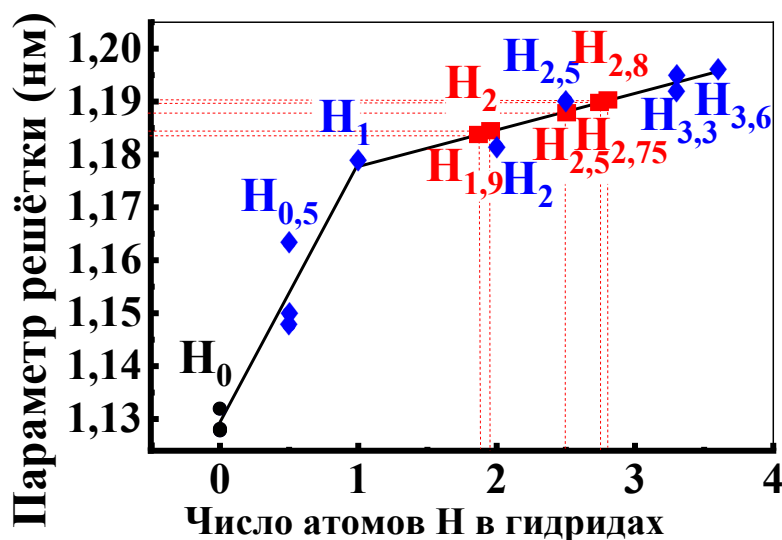


Рисунок 9 – Зависимость параметра ячейки Ti_2Ni (II) гидрированной порошковой смеси состава (Ti-Ni) – Ti (15 % масс.) от числа атомов водорода в формульной единице гидридов: литературные данные – (●) параметр решётки Ti_2Ni *Michal G.M.*; (◆) – параметр решётки $Ti_2NiH_{0,5}$ *Buchner H.*; параметры решётки Ti_2NiH_1 , Ti_2NiH_2 *Luan B.*; параметр решётки $Ti_2NiH_{2,5}$ *Buchner H.*; параметры решёток $Ti_2NiH_{3,3}$ и $Ti_2NiH_{3,6}$ *Fokin V.N.*; (■) экспериментальные данные

Число атомов водорода в формульной единице гидридов на основе фазы Ti_2Ni (II) при увеличении длительности гидрирования возросло от 1,9 до 2,8

(рисунок 9). Число атомов водорода в формульной единице гидридов на основе Ti_2Ni (II) значительно превышает число атомов водорода в гидридах, полученных при электрохимическом гидрировании порошка Ti-Ni. Таким образом, образованная в процессе механохимического легирования фаза Ti_2Ni (II) является более активной к взаимодействию с водородом. В работах *Luan B.* и *Zhao, X.* сплав Ti_2Ni подвергался электрохимическому гидрированию, в результате которого объём элементарной ячейки увеличился на 14,1 % и 9,5 % соответственно. Достигнутое увеличение объёма элементарной ячейки Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования (17,6 %) превышает данные ранее опубликованных работ. Таким образом, механохимическое легирование титаном порошка Ti-Ni позволяет существенно увеличить сорбцию водорода порошком.

Механическая обработки порошков Ti-Ni не привела к изменению среднего размера частиц, $\langle d \rangle = 10,9$ мкм. После механической обработки порошков Ti-Ni, гидрированного в течение 180 минут, $\langle d \rangle$ составил 6,7 мкм. Таким образом, предварительное гидрирование порошка Ti-Ni перед механической обработкой является эффективным для измельчения порошков за счет формирования хрупкого гидрида.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что механическая обработка порошка Ti-Ni приводит к появлению рентгеноаморфной фазы, доля которой возрастает по мере увеличения длительности механической обработки. После 10 секунд механической обработки доля рентгеноаморфной фазы в порошке составила около 30 %. Высокоэнергетическая механическая обработка порошка Ti-Ni не оказала влияние на элементарную ячейку фазы $TiNi$ (B2), но привела к заметным изменениям параметров решеток фаз Ti_2Ni и Ni_3Ti .

2. Обнаружено, что механическая обработка порошка Ti-Ni привела к уменьшению размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз в нем. Уменьшение размеров ОКР в процессе механической обработки, обусловлено накоплением дислокаций. Плотность дислокаций в результате механической обработки в фазе Ti_2Ni возрастала от $7,5 \cdot 10^{11}$ до $76,6 \cdot 10^{11}$ см⁻², в фазе $TiNi$ (B2) возрастала от $2,9 \cdot 10^{11}$ до $130,2 \cdot 10^{11}$ см⁻², в фазе $TiNi_3$ от $0,8 \cdot 10^{11}$ до $2,6 \cdot 10^{11}$ см⁻².

3. Установлено, что при механической обработке порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti средний размер частиц не претерпевает значительных изменений в отличие от порошка Ti-Ni, в котором механическая обработка сопровождалась интенсивным агрегированием. Присутствие титана в порошковых смесях (Ti-Ni) – Ti сдерживало агрегирование.

4. Установлено, что механохимическое легирование полифазной порошковой системы Ti-Ni титаном приводит к формированию фазы Ti_2Ni (II), отличающейся размером элементарной ячейки от фазы Ti_2Ni (I), наследуемой легированными порошками из исходного порошка Ti-Ni. Фаза Ti_2Ni (II) образовалась в результате механохимического легирования. Уменьшение размера элементарной ячейки Ti_2Ni (II) при увеличении содержания титана в порошковой смеси (Ti-Ni) – Ti (с 1,1276 до $1,12169 \cdot 10^{-4}$ нм), обусловлено высокодефектным состоянием, формирующимся в процессе механохимического легирования.

5. Установлено, что электрохимическое гидрирование порошков Ti-Ni, подвергнутых предварительной механической обработке, не приводит к изменениям в размерах элементарных ячеек фаз TiNi (B2) и Ni₃Ti, но при этом объем элементарной ячейки фазы Ti₂Ni возрастает. Основное взаимодействие водорода в системе Ti-Ni вблизи эквиатомного состава происходит с фазой Ti₂Ni.

6. Выявлено, что при гидрировании механически обработанных порошков длительностью 30 и 50 секунд формируется твёрдый раствор внедрения водорода на основе фазы Ti₂Ni, а при длительности предварительной механической обработки более 60 секунд на основе фазы Ti₂Ni формируются гидриды Ti₂NiH_{0,58} – Ti₂NiH_{0,73}. Существует «инкубационный период гидрирования», когда не происходит взаимодействия водорода с фазой Ti₂Ni из-за наличия на поверхности частиц порошков непроницаемой для водорода оксидной пленки. Увеличение длительности гидрирования или механической обработки, способствует формированию гидрида, вследствие растворения/утонения оксидных плёнок.

7. Установлено, что электрохимическое гидрирование порошковой смеси (Ti-Ni) – Ti (15 % масс.) приводит к увеличению параметра решетки Ti₂Ni (II), в то время как параметр решётки фазы Ti₂Ni (I) остается без значительных изменений, т.е. основное взаимодействие водорода происходит с образованной в процессе механохимического легирования фазой Ti₂Ni (II).

8. Определено число атомов водорода в формульных единицах образовавшихся гидридов, так в процессе гидрирования порошковой смеси состава (Ti-Ni) – Ti (15 % масс.) в течение 90 минут формируется гидрид Ti₂NiH_{1,9}, а в течение 360 минут формируется гидрид Ti₂NiH_{2,8}.

9. Показано, что гидрирование порошка Ti-Ni перед механической обработкой является эффективным методом измельчения порошков за счет формирования хрупкого гидрида и подавления процесса агрегации мелких частиц при высокоинтенсивной механической обработки.

10. Результаты проведенного комплекса исследований нашли практическое применение, отраженное в патентах Российской Федерации № 2748756 и 2759551.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК:

1. **Абдульменова, Е. В.** Селективное поглощение водорода порошком Ni-Ti вблизи эквиатомного состава после его высокоинтенсивной механической обработки / Е. В. Абдульменова, С. Н. Кульков // Перспективные материалы. – 2021. – №8. – С. 65-73.
2. **Абдульменова, Е. В.** Водород и его влияние на измельчение порошка Ti-Ni / Е. В. Абдульменова, С. Н. Кульков // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2021. – Т. 23. – №3. – С. 100-111.
3. **Абдульменова, Е. В.** Закономерности изменения структуры после механической активации порошкового TiNi и его взаимодействие с водородом / Е. В. Абдульменова, С. Н. Кульков. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62. – №8. – С. 137-142.

В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

4. **Abdulmenova, E. V.** Mechanical high-energy treatment of TiNi powder and phase changes after electrochemical hydrogenation / E. V. Abdulmenova S. N. Kulkov // International journal of hydrogen energy. – 2021. – Т. 46. – № 1. – С. 823-836.

5. **Abdulmenova, E. V.** Hydrogen and its effect on titanium nickelide powder grinding / E. V. Abdulmenova, S. N. Kulkov. // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Т 2509. – С. 020003.
6. **Abdulmenova, E. V.** Formation of the Ti_2Ni phase and its interaction with hydrogen / E. V. Abdulmenova, S. N. Kulkov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Т 2509. – С. 020002.
7. **Abdulmenova, E. V.** Electrochemical hydrogenation of Ti-Ni powder after mechanical activation / E. V. Abdulmenova, S. N. Kulkov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Т. 2310. – № 1. – С. 020002.
8. **Abdulmenova, E. V.** A structure formation in Ti-Ni powder after high-energy mechanical treatment / E. V. Abdulmenova, S. N. Kulkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Т. 848. – № 1. – С. 012001.
9. **Abdulmenova, E. V.** The effect of mechanical treatment of TiNi powder on structure and phase composition / E. V. Abdulmenova, S. N. Kulkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Т. 696. – № 1. – С. 012018.
10. **Abdulmenova, E. V.** The effect of mechanical activation of nitinol powder on the interaction with hydrogen / E. V. Abdulmenova, S.N. Kulkov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Т. 2167. – № 1. – С. 020003.
11. **Abdulmenova, E. V.** Electrochemical hydrogenation after mechanical activated near equiatomic Ti-Ni powder / E. V. Abdulmenova, O. Yu. Vaulina, S. N. Kulkov. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Т. 511. – № 1. – С. 012009.

Полученные по результатам проведенных исследований патенты:

1. Пат. 2748756 Российская Федерация, С25С 5/02, С22С 1/04, С22С 1/10 Способ электрохимического гидрирования порошка никелида титана / Кульков С.Н., **Абдульменова Е.В.**, заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН). – № 2020138364. заявл. 24.11.2020, опубл. 31.05.2021, Бюл. № 16 – 8 с.

2. Пат. 2759551 Российская Федерация, В22F 9/04, В22F 1/00 Способ получения гидрированного порошка пластичного металла или сплава / **Абдульменова Е.В.**, Кульков С.Н., Румянцев В.И., заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Вириал» (ООО «Вириал»). – № 2021109296. заявл. 05.04.2021, опубл. 15.11.2021, Бюл. № 32 – 10 с.