

Received: 14.04.2022

Revised: 15.05.2022

Accepted: 24.06.2022

DOI: 10.17804/2410-9908.2022.3.025-035

INCREASING HYDROGEN SORPTION BY Ti_2Ni POWDER USING MECHANOCHEMICAL ALLOYING

E. V. Abdulmenova^{a)*}, S. P. Buyakova^{b)}, and S. N. Kulkov

*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,
2/4 Akademicheskii Ave., Tomsk, 634055, Russian Federation*

^{a)}  <https://orcid.org/0000-0002-9594-5706>  Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru;

^{b)}  <https://orcid.org/0000-0002-9594-5706>  sbuyakova@ispms.ru

*Corresponding author. E-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru

Address for correspondence: pr. Akademicheskii, 2/4, Tomsk, 634055, Russian Federation
Tel.: +7 (3822) 286 842

A method has been developed to increase hydrogen sorption by Ti_2Ni powder, which consists in mechanochemical alloying by titanium of Ti-Ni powder near the equiatomic composition. This method allows the hydrogen content in the powder material to be increased several times. It is possible to use the developed powder material for the safe storage and transportation of hydrogen in the metal hydride with a high hydrogen content, with reversible adsorption of hydrogen, in comparison with the storage and transportation of hydrogen in compressed and liquid form. The developed method is simple to implement and low-cost; therefore, it is of economic and practical interest. For mechanochemical alloying, a high-intensity planetary ball mill was used, with a drum rotation speed of 1820 rpm and a processing time of 300 seconds. It is shown that, after mechanochemical alloying, the powder Ti-Ni (85 wt%) – Ti (15 wt%) powder consisted of $TiNi$ in two modifications, namely B2 and B19', and two Ti_2Ni phases with different lattice parameters. The existence of two Ti_2Ni phases is due to both the inheritance of this phase from the initial Ti-Ni powder ($Ti_2Ni(I)$), and its formation during the interaction of titanium with $TiNi$ (B2, B19') in the process of mechanochemical alloying ($Ti_2Ni(II)$). The Ti_2Ni (II) phase formed by mechanochemical alloying is more prone to interact with hydrogen with the formation of Ti_2NiH_x hydride than the Ti_2Ni (I) phase present in Ti-Ni powder before alloying. The lattice parameter of the Ti_2Ni (II) phase increases by 17.6 % during hydrogenation and corresponds to $Ti_2NiH_{2.8}$ hydride; this result exceeds the change in the cell volume of Ti_2Ni obtained by other methods.

Keywords: Ti_2Ni , mechanochemical alloying, Ti, heat treatment, electrochemical hydrogenation.

Acknowledgments

The study was performed under the government's statements of work for ISPMS SB RAS (Project FWRW-2021-0005 and FWRW-2021-0009).

References

1. Klell M., Eichlseder H., Trattner A. *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik*. Wiesbaden, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018, 337 p. DOI: 10.1007/978-3-658-20447-1.
2. Astafurova E.G., Melnikov E.V., Astafurov S.V., Ratochka I.V., Mishin I.P., Maier G.G., Moskvina V.A., Zakharov G.N., Smirnov A.I., Bataev V.A. Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steels with Ultrafine-Grained Structures of Different Morphologies. *Physical Mesomechanics*, 2019, vol. 22, pp. 313–326. DOI: 10.1134/s1029959919040076.

3. Balcerzak M., Nowak M., Jurczyk M. Hydrogenation and electrochemical studies of La–Mg–Ni alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, pp. 1436–1443. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.220.
4. Schirowski M, Abellón G., Nuin E., Pampel J., Dolle C., Wedler V., Fellingner T.-P., Spiecker E., Hauke F., Hirsch A. Fundamental insights into the reductive covalent cross-linking of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, vol. 140, pp. 3352–3360. DOI: 10.1021/jacs.7b12910.
5. Tanui P.K., Namwetako J.S., Cherop H.K., Khanna K.M. Hydrogen Storage in Metal Organic Frameworks. *World Scientific News*, 2022, vol. 169, pp. 121–135. DOI: 10.1007/978-3-662-53514-1_5.
6. Mansouri M., Shtender V., Tunsu C., Yilmaz D., Messaoudi O., Ebin B., Sahlberg M., Petranikova M. Production of AB₅ materials from spent Ni-MH batteries with further tests of hydrogen storage suitability. *Journal of Power Sources*, 2022, vol. 539, pp. 231459. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231459.
7. Cui N., He P., Luo J.L. Magnesium-based hydrogen storage materials modified by mechanical alloying. *Acta Materialia*, 1999, vol. 47, pp. 3737–3743. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00249-9.
8. Dell'Era A., Pasquali M., Vecchio Cipriotti S., Lupi C., Brotzu A., Mura F., Tuffi R. Synthesis and characterization of a MgNi-RE alloy for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, pp. 26333–26342. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.207.
9. Zhang J., Zhu Y., Yao L., Xu C., Liu Y., Liab L. State of the art multi-strategy improvement of Mg-based hydrides for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 782, pp. 796–823. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.217.
10. Rondelli G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*, 1996, vol. 17, pp. 2003–2008. DOI: 10.1016/0142-9612(95)00352-5.
11. Guiose B., Cuevas F., Dñcamps B., Percheron-Guñgan A. Solid-gas and electrochemical hydrogenation properties of pseudo-binary (Ti,Zr)Ni intermetallic compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 5795–5800. DOI 10.1016/j.ijhydene.2008.07.056.
12. Zhao X., Li J., Yao Y., Ma L., Shen X. Electrochemical hydrogen storage properties of a non-equilibrium Ti₂Ni alloy. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, pp. 2149–2153. DOI: 10.1039/C2RA00846G.
13. Buchner H., Gutjahr M., Beccu K.-D., Sdufferer H. Wasserstoff in intermetallischen Phasen am Beispiel des Systems Titan-Nickel-Wasserstoff. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 1972, vol. 63, pp. 497–500.
14. 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*, 1995, vol. 55, pp. 101–106. DOI: 10.1016/0378-7753(94)02162-V.
15. Luan B., Kennedy S.J., Liu H.K., Dou, S.X. On the charge/discharge behavior of Ti₂Ni electrode in 6 M KOH aqueous and deuterium oxide solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, vol. 267, pp. 224–230. DOI: 10.1016/S0925-8388(97)00461-1.
16. Fokin V.N., Fokina E.E., Korobov I.I., Tarasov B.P. Hydriding of Intermetallic Compound Ti₂Ni. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 59, pp. 1073–1076. DOI: 10.1134/S0036023614100076.
17. Geng M., Han J., Feng F., Northwood D.O. Hydrogen-absorbing alloys for the NICKEL–METAL hydride battery. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, vol. 23, pp. 1055–1060. DOI: 10.1016/S0360-3199(98)00020-2.
18. Anik M., Kucukdeveci N. Discharging characteristics of CoB nano powders. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, pp. 1501–1509. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.090.
19. Hosni B., Li X., Khaldi C., ElKedim O., Lamloomia J. Structure and electrochemical hydrogen storage properties of Ti₂Ni alloy synthesized by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 615, pp. 119–125. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.06.152.

20. Zadorozhnyi V.Y., Skakov Y.A. & Milovzorov G.S. Appearance of metastable states in Fe-Ti and Ni-Ti systems in the process of mechanochemical synthesis. *Metal Science and Heat Treatment*, 2008, vol. 50, art. No. 404. DOI: 10.1007/s11041-008-9078-4.
21. Abdulmenova E.V., Kulkov S.N. Mechanical high-energy treatment of TiNi powder and phase changes after electrochemical hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, pp. 823–836. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.171.
22. Nelson J.B., Riley D.P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals. *Proceedings of the Physical Society*, 1945, vol. 57, pp. 160–177. DOI: 10.1088/0959-5309/57/3/302.
23. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Nachrichten von der Königl Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse*, 1918, vol. 2, pp. 98–100.
24. Grigoriev M.V., Molchunova L.M., Buyakova S.P., Kulkov S.N. Effect of mechanical treatment on manner, structure and properties of nonstoichiometric titanium carbide powder. *Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 7/2, pp. 206–210. (In Russian).
25. Avvakumov Ye.G. *Mekhanicheskiye metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical Methods for Activation of Chemical Processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986, 305 p. (In Russian).
26. Hiemenz P.C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, New York, Marcel Dekker Publisher, 1997, 650 p.
27. Buyakova S.P., Kul'kov S.N. Effect of mechanical processing of ultrafine ZrO₂+3wt%MgO powder on the microstructure of ceramics produced from it. *Inorganic Materials*, 2010, vol. 46, pp. 1155–1158. DOI: 10.1134/S0020168510100249.
28. Anikeev S.G., Kaftaranova M.I., Khodorenko V.N., Artyukhova N.V., Garin A.S., Gyunter V.E. Effect of titanium additions on structural aspects of porous TiNi-based materials prepared by diffusion sintering. *Inorganic Materials*, 2020, vol. 56, No. 9, pp. 918–923. DOI: 10.1134/S0020168520090022.
29. Berdonosova E.A., Zadorozhnyy V.Y., Zadorozhnyy M.Y., Geodakian K.V., Zheleznyi M.V., Tsarkov A.A., Klyamkin S.N. Hydrogen storage properties of TiFe-based ternary mechanical alloys with cobalt and niobium. A thermochemical approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, pp. 29159–29165. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.057.
30. Zhang Z., Elkedim O., Balcerzak M., Jurczyk M., Chassagnon R. Effect of Ni content on the structure and hydrogenation property of mechanically alloyed TiMgNi_x ternary alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, pp. 23751–23758. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.03.051.
31. In: Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H., eds. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park, OH, 1990, vol. 3, pp. 2874–2876.
32. Yurko G.A., Barton J.W., Gordon Parr J. The crystal structure of Ti₂Ni. *Acta Crystallographica*, 1959, vol. 12, pp. 909–911. DOI: 10.1107/S0365110X59002559.
33. Pelton A., Trüpanier C., Gong X.Y., Wick A., Chen K.C. Structural and diffusional effects of hydrogen in TiNi. In: T.W. Duerig, A. Pelton, eds. *Proceedings of SMST-2003*, Monterey, California, Materials Park, 2003, pp. 2–9.
34. Saito T., Yokoyama, T., Takasaki, A. Hydrogenation of TiNi shape memory alloy produced by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. S779–S781. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.128.

Подана в журнал: 14.04.2022

УДК 544.463

DOI: 10.17804/2410-9908.2022.3.025-035

УВЕЛИЧЕНИЕ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ПОРОШКОМ Ti_2Ni ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ

Е. В. Абдульменова^{a)},*, С. П. Буякова^{b)}, С. Н. Кульков

*Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
(ИФПМ СО РАН), просп. Академический, 2/4, г. Томск, 634055, Российская Федерация*

a)  <https://orcid.org/0000-0002-9594-5706>  Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru;

b)  <https://orcid.org/0000-0002-9594-5706>  sbuyakova@ispms.ru

*Ответственный автор. Электронная почта: Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru
Адрес для переписки: просп. Академический, 2/4, г. Томск, 634055, Российская Федерация
Тел.: +7 (3822) 286–842

Разработан способ увеличения сорбции водорода порошковым Ti_2Ni , заключающийся в механохимическом легировании титаном порошка $Ti-Ni$ вблизи эквиатомного состава. Предложенный способ позволяет увеличить содержание водорода в несколько раз в порошковом Ti_2Ni , что делает весьма перспективным его использование для безопасного хранения и транспортировки водорода в виде гидрида металла с высоким содержанием водорода и высоким качеством водорода, как топливного газа. Разработанный способ является менее затратным в сравнении с другими технологическими подходами по насыщению материалов водородом, что представляет экономический и практический интерес. При механохимическом легировании использовалась высокоинтенсивная планетарная шаровая мельница со скоростью вращения барабана 1820 об/мин, длительностью обработки 300 сек. Методом рентгенофазового анализа показано, что порошок состава $Ti-Ni$ (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) после механохимического легирования состоял из $TiNi$ в двух модификациях $B2$ и $B19'$, а также двух фаз Ti_2Ni с разным параметром ячейки. Существование двух фаз Ti_2Ni обусловлено как наследованием этой фазы из исходного порошка $Ti-Ni$ ($Ti_2Ni(I)$), так и ее формированием при взаимодействии титана с $TiNi$ ($B2$, $B19'$) в процессе механохимического легирования ($Ti_2Ni(II)$). Выявлено, что образованная фаза Ti_2Ni (II) является более активной при поглощении водорода, что обусловило формирование гидрида Ti_2NiH_x , в то время как при взаимодействии водорода с фазой $Ti_2Ni(I)$ формируется твердый раствор. Параметр ячейки фазы Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования увеличился на 17,6 % и соответствовал составу гидрида $Ti_2NiH_{2,8}$, что превышает изменение объема ячейки Ti_2Ni , полученного другими методами.

Ключевые слова: Ti_2Ni , механохимические легирование, Ti , термическая обработка, электрохимическое гидрирование.

1. Введение

Водород является перспективным энергоносителем, поскольку имеет высокую удельную теплоту сгорания по сравнению с другими видами топлива, например бензин, природный газ и др. [1, 2]. Однако для его эффективного и безопасного использования необходимо исследование и разработка новых способов хранения водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении, которые бы превосходили хранение в сжатом или жидком виде [3].

В настоящее время исследуются перспективные системы хранения материала: физическое хранение (углеродистые материалы, металлоорганические каркасы) и химическое хранение (гидриды металлов) [4–6]. Сплавы аккумулируют атомы водорода из щелочных

электролитов, т.е. аккумулируют водород в Ni-MH-батареях, в связи с этим такие сплавы должны обладать не только высоким массовым содержанием водорода, но и отличной коррозионной стойкостью при погружении в щелочные электролиты. Так, сплавы для хранения водорода на основе LaNi_5 , Zr-Ti-V и Mg использовались в качестве материалов для промышленного производства Ni-MH-батарей [7]. Однако низкая теоретическая емкость сплава LaNi_5 , плохие кинетические свойства сплавов на основе Zr-Ti-V и отсутствие коррозионной стойкости сплавов Mg в щелочных электролитах, а также их высокая стоимость и большой удельный вес ограничивают их применение [8, 9].

Сплав Ti_2Ni с гранцентрированной структурой является перспективным материалом при хранении и транспортировке водорода, поскольку обладает высокой коррозионной стойкостью, имеет низкий удельный вес и способен обратимо адсорбировать водород [10–12]. В работах [13–16] обнаружено, что при взаимодействии сплава Ti_2Ni с водородом могут образовываться шесть гидридных соединений: $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$, Ti_2NiH , Ti_2NiH_2 и $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$, $\text{Ti}_2\text{NiH}_{3,3}$, $\text{Ti}_2\text{NiH}_{3,6}$. Получают сплав Ti_2Ni разными методами – химическим восстановлением, измельчением, плавлением и электродеокислением [17–19]. При этом способ получения сплава Ti_2Ni определяет аккумулирующую способность сплава к водороду [18, 19]. Обычно при синтезе сплава Ti_2Ni используются отдельные порошки Ti и Ni, в то время как данные о механохимическом легировании порошка Ti-Ni вблизи экваторного состава титаном отсутствуют, хотя полученный сплав Ti_2Ni механохимическим легированием системы Ti-Ni может обладать лучшей гидрирующей способностью за счет формирования высокодефектной структуры. С другой стороны, в [20] упоминается, что при реализации механохимического синтеза может увеличиваться область гомогенности, что может повлиять на состояние сформированной фазы Ti_2Ni . Таким образом, цель работы – выявление закономерности влияния механохимического легирования титаном на структуру и фазовый состав порошка Ti-Ni и на его насыщение водородом.

2. Материалы и методы исследования

В работе использованы промышленные порошки никелида титана (Ti-Ni) и титана (Ti) производства «Полема» (Россия). Механохимическое легирование заключалось в обработке порошковой смеси (Ti-Ni) – Ti в планетарной шаровой мельнице и гомогенизирующей термической обработке в вакууме. Содержание порошка Ti, добавляемого в смесь с порошком Ti-Ni, составляло 15 % мас. Обработка в мельнице составляла 300 секунд при скорости вращения барабана мельницы 1820 об/мин. Соотношение взаимодействия керамических мелющих тел с порошковыми смесями выдерживалось как 5:1. При аналогичных условиях была проведена механическая обработка порошка Ti-Ni. Гомогенизирующая термическая обработка, обеспечивающая фазовую однородность порошковой смеси Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.), проводилась при температуре 1000 °C с изотермической выдержкой в течение 30 мин при остаточном парциальном давлении 10^{-4} мм. рт. ст. Скорость нагрева выдерживали 5 °C/мин.

Порошковые смеси гидрировали электрохимическим методом в ячейке. Электролит был приготовлен по методике, описанной авторами работы [21], и представлял собой смесь 20 % водного раствора хлорида натрия с декстрином (1,5 г/л). Плотность катодного тока составляла 55 мА/см², а напряжение в ячейке – 4 В. Перед гидрирование полученные смеси замачивали в этиловом спирте в течение 2 мин. Длительность электрохимического гидрирования составляла 360 мин.

Анализ структуры порошков проводили посредством сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) TESCAN VEGA3 SBH. Фазовый состав изучали при помощи рентгеновской дифракции при $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Съемка производилась в диапазоне углов 2θ от 10 до 100 град. Параметры кристаллической ячейки определяли экстраполяцией по аппроксимирующей функции $\cos^2(\theta)$ [22]. Уширение рентгеновских линий на половине высоты (FWHM) для фазы Ti_2Ni было определено из аппроксимации дифракционных линий при использовании

спектров функции Лоренца для дифракционной линии от плоскости (511). Область когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали, используя уравнение Шеррера [23], для наиболее интенсивных линий – рентгеновских спектров.

3. Результаты и обсуждение

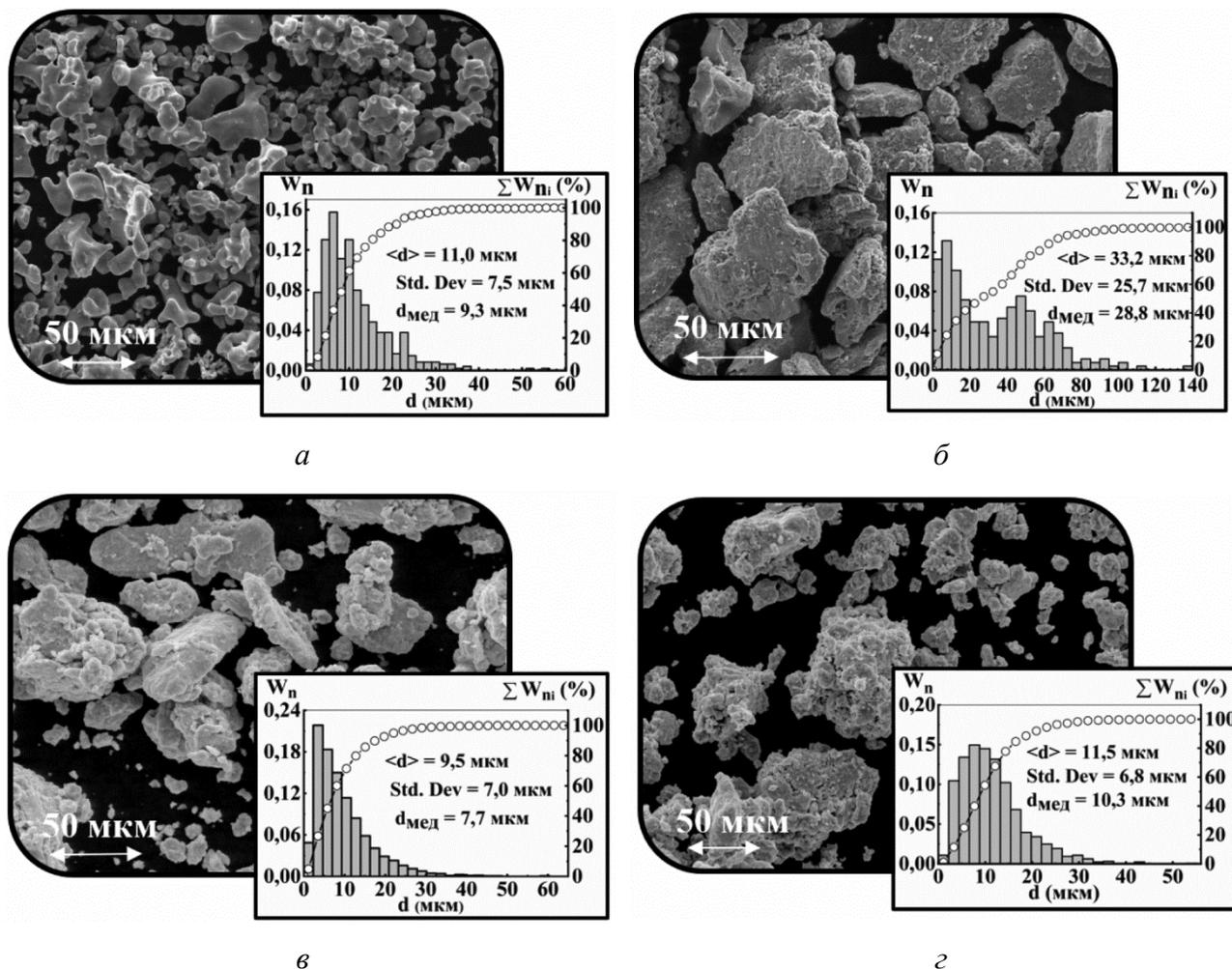


Рис. 1. СЭМ изображения и распределения частиц по размерам порошка Ti-Ni в исходном состоянии (а), после механической обработки порошков Ti-Ni (б) и Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) (в) и механически обработанный Ti-Ni (85 % мас.) – Ti после гомогенизирующей термической обработки (г)

На рис. 1 представлены СЭМ изображения и распределения частиц по размерам порошка Ti-Ni и порошковой смеси состава Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.).

Для выявления влияния механохимического легирования титаном на структуру частиц порошка Ti-Ni был проведен гранулометрический анализ порошков методом СЭМ. Для сравнения полученных результатов был также изучен порошок Ti-Ni после механической обработки при аналогичных условиях. Порошок Ti-Ni в исходном состоянии состоял из частиц нерегулярной формы с развитой поверхностью, средний размер частиц $\langle d \rangle$ составлял 11 мкм при стандартном отклонении $\sigma = 7,5$ мкм, распределение частиц по размерам имело нормальный вид. Механическая обработка привела к существенному изменению гранулометрического состава и появлению рельефа на поверхности частиц порошка Ti-Ni, видно заметное увеличение $\langle d \rangle$ до 33,2 мкм и $\sigma = 25,7$ мкм. Распределение частиц по размерам изменилось на бимодальное, что обусловлено дей-

ствием двух конкурирующих механизмов – разрушением частиц и их агрегацией. Увеличение микронапряжений в частицах порошка в процессе механической обработки за счет истирания, свободного удара, раздавливания приводит к их разрушению [24, 25]. Избыточная свободная энергия образующихся при разрушении более мелких частиц является причиной образования агрегатов [26, 27]. После механической обработки Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) $\langle d \rangle$ составил 9,5 мкм, а у 7,0 мкм, что меньше $\langle d \rangle$ частиц порошка Ti-Ni в исходном состоянии и после механической обработки. По-видимому, введение титана ($\langle d \rangle = 6,5$ мкм, $\sigma = 6,7$ мкм) в смесь с порошком Ti-Ni препятствует агрегированию в процессе механохимического легирования. В процессе термической обработки механически обработанного порошка состава Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) $\langle d \rangle$ увеличился до 11,5 мкм, что более чем в 1,2 раза превышает размер частиц в этой порошковой смеси после механической обработки. Укрупнение частиц в процессе термической обработки обусловлено их консолидацией. В работе [28] указывается, что при термической обработке при температуре около 1000 °С может происходить плавление наиболее легкоплавкой составляющей порошковой смеси Ti₂Ni.

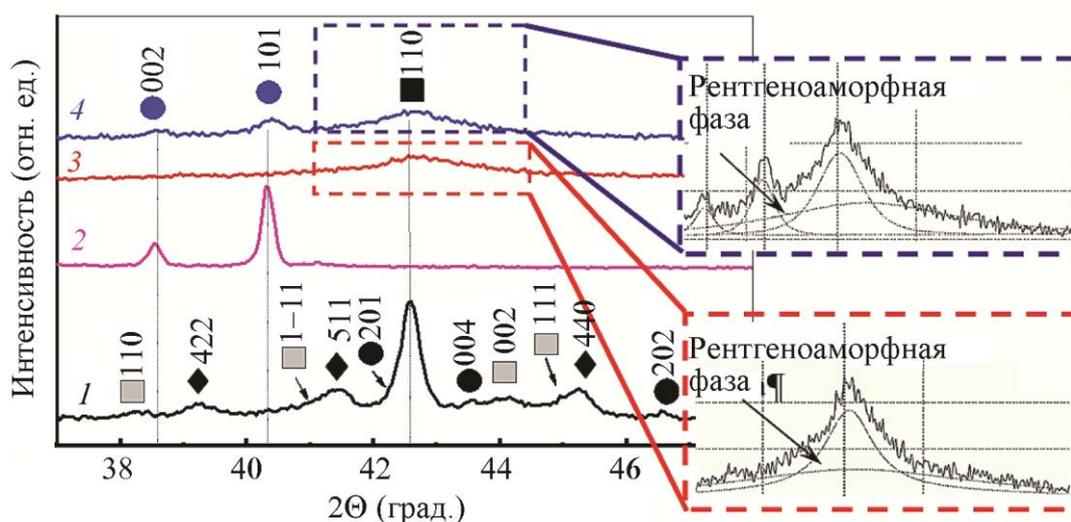


Рис. 2. Рентгенограммы порошков: 1 – Ti-Ni в исходном состоянии; 2 – Ti в исходном состоянии; 3 – Ti-Ni после механической обработки; 4 – порошковая смесь состава Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) после механической обработки: ■ – TiNi (B2); ■ – TiNi (B19'); ◆ – Ti₂Ni (E9₃); ● – Ni₃Ti (D0₂₄); ● – Ti (A3). Вставки на рентгенограммах порошка Ti-Ni и порошковой смеси состава Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) после механической обработки демонстрируют появление рентгеноаморфной фазы

На рис. 2 представлены рентгенограммы порошков Ti-Ni и Ti, а также порошков Ti-Ni и Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) после механической обработки. Видно, что фазовый состав порошка Ti-Ni в исходном состоянии представлен фазами TiNi в кубической (B2) и моноклинной модификациях (B19'), Ti₂Ni с кубической структурой (E9₃) и Ni₃Ti с гексагональной сингонией (D0₂₄). На рентгенограмме порошка Ti присутствовали дифракционные линии, характерные фазе α-Ti с гексагональной сингонией (A3). На рентгенограммах порошка Ti-Ni после механической обработки различимы дифракционные линии, соответствующие фазе TiNi (B2). На рентгенограмме порошковой смеси состава Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) после механической обработки различимы дифракционные линии фаз TiNi (B2) и α-Ti. Размер ОКР фазы TiNi (B2) в порошке Ti-Ni составлял 30 нм, в то время как при механической обработке Ti-Ni и механохимическом легировании порошка он уменьшился до ~5 нм. По-видимому, значительное уширение

дифракционных линий всех фаз в процессе механической обработки обусловлено, как уменьшением размера ОКР [29], так возникновением концентрационной неоднородности при легировании титаном полифазного порошка Ti-Ni. Также на рентгенограммах, полученных от порошков после механической обработки, появляется широкая дифракционная линия в интервале углов 2Θ от 40° до 46° , свидетельствующая о формировании рентгеноаморфного состояния, что согласуется с работами авторов [30].

На рис. 3 представлены рентгенограммы порошка Ti-Ni после термической обработки, порошковой смеси Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) после механохимического легирования и после гидрирования этого состава (рис. 3). После термической обработки порошка Ti-Ni на рентгенограмме присутствуют дифракционные линии фаз TiNi (B2, B19'), а также дифракционные линии, принадлежащие фазам Ti₂Ni и Ni₃Ti. После термической обработки легированного порошка состава Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) на рентгенограммах присутствовали дифракционные линии, принадлежащие фазам TiNi (B2, B19') и Ti₂Ni. Обращает на себя внимание расщепление рефлексов фазы Ti₂Ni с индексами отражения 422, 511 и 440, т. е., по-видимому, в порошке присутствует две фазы Ti₂Ni с разным соотношением титана и никеля и, соответственно, с разными параметрами решеток. Известно [31], что для сплава Ti₂Ni существует область гомогенности ≈ 2 % мас. Параметр ячейки фазы Ti₂Ni (I) составил $a = 1,1285 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм и сохранялся без изменений при введении титана в порошковую смесь с Ti-Ni, подвергаемых механохимическому легированию и термической обработке. Параметр элементарной ячейки фазы Ti₂Ni (II) уменьшился до $1,1275 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм.

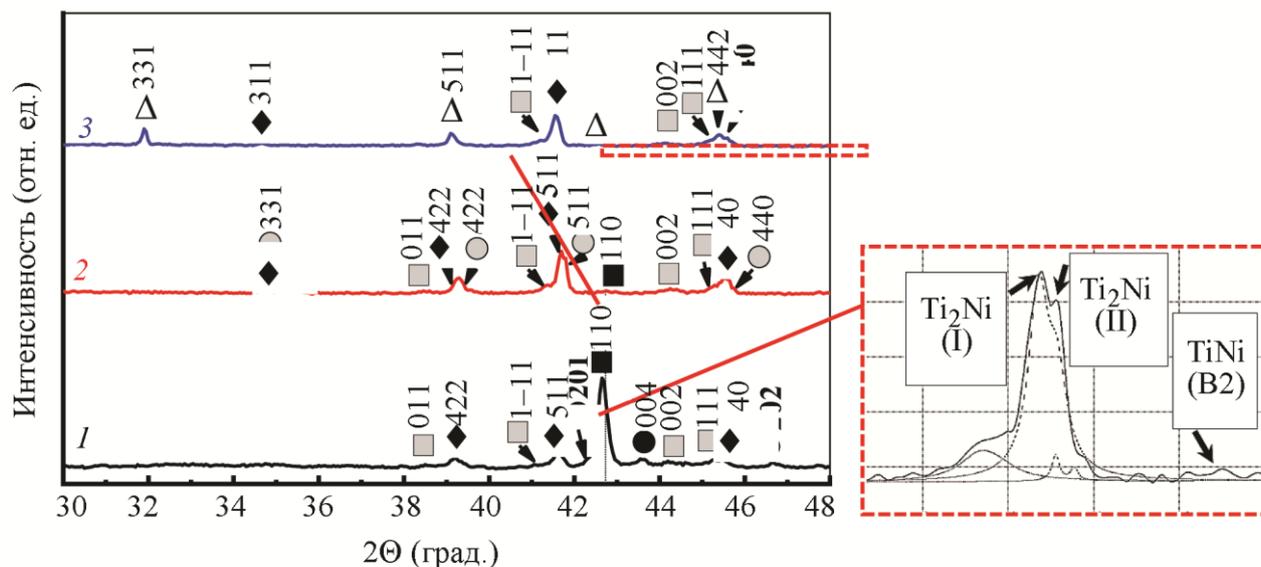


Рис. 3. Рентгенограммы порошков: 1 – Ti-Ni после термической обработки; 2 – порошковая смесь состава Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) после механохимического легирования; 3 – порошковая смесь 2 подвергнутая гидрированию в течение 360 мин: ■ – TiNi (B2); ■ – TiNi (B19'); ♦ – Ti₂Ni (E9₃) (I); ● – Ni₃Ti (D0₂₄); ● – Ti₂Ni (E9₃) (II); Δ – Ti₂NiH_x. Вставка на рентгенограмме порошковой смеси состава Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) после механохимического легирования демонстрирует появление расщепления рефлексов 511

Можно предположить, что фаза Ti₂Ni (I) легированным порошком наследована из исходного порошка Ti-Ni, которая подверглась консолидации в процессе высокоэнергетической механической обработки и термической обработки. Параметр ячейки Ti₂Ni (I) согласуется с параметром ячейки ($a = 1,1278$ нм) фазы Ti₂Ni в консолидированном порошковом материале [32]. Фаза Ti₂Ni (II) образовалась в результате механохимического легирования при

высокоинтенсивной обработке и в результате последующей термообработки порошковой смеси (Ti-Ni) – Ti.

На рентгенограмме порошковой смеси Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) после гидрирования в течение 360 мин, присутствуют дифракционные линии, принадлежащие кубической фазе гидрида Ti_2NiH_x . При этом дифракционные линии гидридной фазы имеют инверсию рентгеновских пиков, по-видимому, вследствие концентрационной неоднородности содержания водорода. При формировании твердого раствора, объем элементарной ячейки увеличивается до 5 % [33], в то время как образование гидрида сопровождается увеличением объема элементарной ячейки до 30 %. 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, что соответствует увеличению объема ячейки на 17,6 %, указывающее на образование гидрида, при этом параметр ячейки соответствует составу гидрида $Ti_2NiH_{2,8}$. Элементарная ячейка фазы Ti_2Ni (I) не претерпела столь значительных изменений, и в процессе гидрирования a составил $1,1263 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм. Похожий результат по увеличению параметра ячейки, а затем его уменьшению приводится в работе [34], по-видимому, образование гидрида на основе Ti_2Ni (II) может происходить при участии Ti_2Ni (I), а уменьшение параметра ячейки Ti_2Ni (I) связано с перераспределением водорода с учетом концентрационной неоднородности частиц.

В работе [14] сплав Ti_2Ni подвергался электрохимическому гидрированию, в результате которого объем элементарной ячейки увеличился на 14,1 %. В работе [33] газофазному гидрированию подвергался сплав TiNi (B2), объем элементарной ячейки при таком способе гидрирования увеличился на 2,2 %. Достигнутое увеличение объема элементарной ячейки Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования порошковой смеси состава Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) в течение 360 мин, составляющее 17,6 %, сопоставимо с данными работ [14, 33]. Таким образом, с учетом факта накопления водорода предпринятое механохимическое легирование титаном порошка Ti-Ni представляет практический интерес.

4. Заключение

В порошке Ti-Ni после термической обработки присутствовали фазы TiNi (B2, B19'), Ti_2Ni и Ni_3Ti , в то время как при механохимическом легировании Ti-Ni (85 % мас.) – Ti (15 % мас.) присутствовали фазы TiNi (B2, B19') и две фазы Ti_2Ni разного генезиса. Обнаружено, что наиболее активной к водороду является фаза Ti_2Ni (II), которая образуется в результате механохимического легирования при высокоинтенсивной обработке и последующей термообработки, в отличие от Ti_2Ni (I), унаследованной легированным порошком из порошка Ti-Ni. Объем элементарной ячейки Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования в течение 360 мин увеличился на 17,6 %, что указывает на образование гидрида $Ti_2NiH_{2,8}$.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИФПМ СО РАН проекта FWRW-2021-0005 и проекта FWRW-2021-0009.

Литература

1. Klell M., Eichseder H., Trattner A. Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik. – Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018. – 337 p. – DOI: 10.1007/978-3-658-20447-1.
2. Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steels with Ultrafine-Grained Structures of Different Morphologies / E. G. Astafurova, E. V. Melnikov, S. V. Astafurov, I. V. Ratochka, I. P. Mishin, G. G. Maier, V. A. Moskvina, G. N. Zakharov, A. I. Smirnov, V.A. Bataev // Physical Mesomechanics. – 2019. – Vol. 22. – P. 313–326. – DOI: 10.1134/s1029959919040076.

3. Balcerzak M., Nowak M., Jurczyk M. Hydrogenation and electrochemical studies of La-Mg-Ni alloys // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42, No 2. – P. 1436–1443. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.220.
4. Fundamental insights into the reductive covalent cross-linking of single-walled carbon nanotubes / M. Schirowski, G. Abellón, E. Nuin, J. Pampel, C. Dolle, V. Wedler, T.-P. Fellingner, E. Spiecker, F. Hauke, A. Hirsch // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140, No. 9. – P. 3352–3360 – DOI: 10.1021/jacs.7b12910.
5. Hydrogen Storage in Metal Organic Frameworks / P. K. Tanui, J. S. Namwetako, H. K. Cherop, K. M. Khanna // *World Scientific News*. – 2022. – Vol. 169. – P. 121–135. – DOI: 10.1007/978-3-662-53514-1_5.
6. Production of AB₅ materials from spent Ni-MH batteries with further tests of hydrogen storage suitability / M. Mansouri, V. Shtender, C. Tunsu, D. Yilmaz, O. Messaoudi, B. Ebin, M. Sahlberg, M. Petranikova // *Journal of Power Sources*. – 2022. – Vol. 539. – P. 231459. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231459.
7. Cui N., He P., Luo J. L. Magnesium-based hydrogen storage materials modified by mechanical alloying // *Acta Materialia*. – 1999. – Vol. 47. – P. 3737–3743. – DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00249-9.
8. Synthesis and characterization of a MgNi-RE alloy for hydrogen storage / A. Dell'Era, M. Pasquali, S. Vecchio Cipriotti, C. Lupi, A. Brotzu, F. Mura, R. Tuffi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42, No. 42. – P. 26333–26342. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.207.
9. State of the art multi-strategy improvement of Mg-based hydrides for hydrogen storage / J. Zhang, Y. Zhu, L. Yao, C. Xu, Y. Liu, L. Liab // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 782. – P. 796–823. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.217.
10. Rondelli G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy // *Biomaterials*. – 1996. – Vol. 17. – P. 2003–2008. – DOI: 10.1016/0142-9612(95)00352-5.
11. Solid-gas and electrochemical hydrogenation properties of pseudo-binary (Ti,Zr)Ni intermetallic compounds / B. Guiose, F. Cuevas, B. Dñcamps, A. Percheron-Guygan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33. – P. 5795–5800. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.056.
12. Electrochemical hydrogen storage properties of a non-equilibrium Ti₂Ni alloy / X. Zhao, J. Li, Y. Yao, L. Ma, X. Shen // *RSC Advances*. – 2012. – Vol. 2. – P. 2149–2153. – DOI: 10.1039/C2RA00846G.
13. Wasserstoff in intermetallischen Phasen am Beispiel des Systems Titan-Nickel-Wasserstoff H. Buchner, M. Gutjahr, K.-D. Beccu, H. Sdufferer // *Zeitschrift Fur Metallkunde*. – 1972. – Vol. 63. – P. 497–500.
14. Mechanism of early capacity loss of Ti₂Ni hydrogen-storage alloy electrode / B. Luan, N. Cui, H. Zhao, H. K. Liu, S. X. Dou // *Journal of Power Sources* – 1995. – Vol. 55. – P. 101–106. – DOI: 10.1016/0378-7753(94)02162-V.
15. On the charge/discharge behavior of Ti₂Ni electrode in 6 M KOH aqueous and deuterium oxide solutions / B. Luan, S. J. Kennedy, H. K. Liu, S. X. Dou // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – Vol. 267. – P. 224–230. – DOI: 10.1016/S0925-8388(97)00461-1.
16. Hydriding of Intermetallic Compound Ti₂Ni / V. N. Fokin, E. E. Fokina, I. I. Korobov, B. P. Tarasov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 59. – P. 1073–1076. – DOI: 10.1134/S0036023614100076.
17. Hydrogen-absorbing alloys for the NICKEL–METAL hydride battery / M. Geng, J. Han, F. Feng, D. O. Northwood // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1998. – Vol. 23. – P. 1055–1060. – DOI: 10.1016/S0360-3199(98)00020-2.
18. Anik M., Kucukdeveci N. Discharging characteristics of CoB nano powders // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – P. 1501–1509. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.090.

19. Structure and electrochemical hydrogen storage properties of Ti₂Ni alloy synthesized by ball milling / B. Hosni, X. Li, C. Khaldi, O. ElKedim, J. Lamoumia // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 615. – P. 119–125. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.06.152.
20. Zadorozhnyi V. Y., Skakov Y. A. & Milovzorov G. S. Appearance of metastable states in Fe-Ti and Ni-Ti systems in the process of mechanochemical synthesis // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2008. – Vol. 50. – Art. No. 404. – DOI: 10.1007/s11041-008-9078-4.
21. Abdulmenova E. V., Kulkov S. N. Mechanical high-energy treatment of TiNi powder and phase changes after electrochemical hydrogenation // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – P. 823–836. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.171.
22. Nelson J. B., Riley D. P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals // *Proceedings of the Physical Society*. – 1945. – Vol. 57. – P. 160–177. – DOI: 10.1088/0959-5309/57/3/302.
23. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse*. – 1918. – Vol. 2. – P. 98–100.
24. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошка нестехиометрического карбида титана / М. В. Григорьев, Л. М. Молчунова, С. П. Буякова, С. Н. Кульков // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 206–210.
25. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск : Наука, 1986. – 305 с.
26. Hiemenz P. C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. – New York : Marcel Dekker Publisher, 1997. – 650 p.
27. Buyakova S. P., Kul'kov S. N. Effect of mechanical processing of ultrafine ZrO₂+3wt%MgO powder on the microstructure of ceramics produced from it // *Inorganic Materials*. – 2010. – Vol. 46. – P. 1155–1158. – DOI: 10.1134/S0020168510100249.
28. Effect of titanium additions on structural aspects of porous tni-based materials prepared by diffusion sintering / S. G. Anikeev, M. I. Kaftaranova, V. N. Khodorenko, N. V. Artyukhova, A. S. Garin, V. E. Gyunter // *Inorganic Materials*. – 2020. – Vol. 56, No. 9. – P. 918–923. – DOI: 10.1134/S0020168520090022.
29. Hydrogen storage properties of TiFe-based ternary mechanical alloys with cobalt and niobium. A thermochemical approach / E. A. Berdonosova, V. Y. Zadorozhnyy, M. Y. Zadorozhnyy, K. V. Geodakian, M. V. Zheleznyi, A. A. Tsarkov, S. N. Klyamkin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – P. 29159–29165. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.057.
30. Effect of Ni content on the structure and hydrogenation property of mechanically alloyed TiMgNix ternary alloys / Z. Zhang, O. Elkedim, M. Balcerzak, M. Jurczyk, R. Chassagnon // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017.– Vol. 42. – P. 23751–23758. – DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.03.051.
31. *Binary Alloy Phase Diagrams* / T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker // ASM International. – 1990. – Vol. 3. – P. 2874–2876.
32. Yurko G. A., Barton J. W., Gordon Parr J. The crystal structure of Ti₂Ni // *Acta Crystallographica*. – 1959. – Vol. 12. – P. 909–911. – DOI: 10.1107/S0365110X59002559.
33. Structural and diffusional effects of hydrogen in TiNi / A. Pelton, C. Trüpanier, X. Y. Gong, A. Wick, K. C. Chen // *Proceedings of SMST-2003, Monterey, California* / ed. by T. W. Duerig, A. Pelton. – Materials Park, 2003. – P. 2–9.
34. Saito T., Yokoyama T., Takasaki A. Hydrogenation of TiNi shape memory alloy produced by mechanical alloying // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. S779–S781. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.128.