

# Селективное поглощение водорода порошком Ni – Ti вблизи эквиатомного состава после его высокоинтенсивной механической обработки

Е. В. Абдульменова, С. Н. Кульков

Исследован фазовый состав и структурные параметры порошка Ni – Ti вблизи эквиатомного состава после его высокоинтенсивной механической обработки в планетарной шаровой мельнице и последующего гидрирования электрохимическим методом. Показано, что в исходном состоянии порошок Ni – Ti состоит из смеси фаз TiNi (аустенит, мартенсит), Ti<sub>2</sub>Ni и TiNi<sub>3</sub>, а после механической обработки порошка формируется рентгеноаморфная фаза, относительное содержание которой с увеличением времени обработки повышается. По уширению рентгеновских линий оценена плотность дислокаций и показано, что она в разных фазах изменяется по-разному, так значение плотности дислокаций для фазы Ti<sub>2</sub>Ni значительно больше, чем в фазах TiNi и Ni<sub>3</sub>Ti. После электрохимического гидрирования параметры кристаллических решёток TiNi и Ni<sub>3</sub>Ti в пределах ошибки не изменяются и соответствуют литературным данным, в то время как параметр решётки фазы Ti<sub>2</sub>Ni значительно возрастает, что свидетельствует о преимущественном взаимодействии водорода с фазой Ti<sub>2</sub>Ni, по-видимому, вследствие высокой плотности дислокаций и содержания достаточно крупных октаэдрических/тетраэдрических пустот. Показано, что существует “инкубационный период” гидрирования равный 90 минутам, когда параметр фазы Ti<sub>2</sub>Ni не изменяется. В зависимости от времени механической обработки и времени гидрирования параметр решётки фазы Ti<sub>2</sub>Ni возрастает и соответствует гидридам со стехиометриями Ti<sub>2</sub>NiH<sub>0,5</sub> и Ti<sub>2</sub>NiH<sub>0,8</sub>.

**Ключевые слова:** порошок Ni – Ti, механическая обработка, электрохимическое гидрирование, водород, параметр решётки, фазовый состав.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-8-65-73

## Введение

Использование водорода в качестве топлива является важным исследовательским вопросом в энергетике. Возможными контейнерами для хранения водорода могут быть гидриды металлов/сплавов, поскольку они способны обратимо абсорбировать водород, имеют малый вес, низкую стоимость составляющих элементов, хорошую кинетику поглощения/десорбции, высокую объёмную плотность хранения водорода. Особенно интересным материалом с точки зрения хранения водорода является многофазная система Ti – Ni. Согласно [1], система Ti-Ni вблизи эквиатомного состава, может состоять из смеси нескольких фаз, обычно это TiNi (аустенит, мартенсит), Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi<sub>3</sub>.

Согласно [2, 3], водород может занимать междоузлия различного типа (тетраэдрические/октаэдрические), при этом их размер и количество зависит от типа кристаллической решетки, при этом в TiNi общее количество пустот в два раза больше, чем в фазе Ti<sub>2</sub>Ni и примерно в 3 раза больше, чем в фазе Ni<sub>3</sub>Ti, однако их размер в Ti<sub>2</sub>Ni больше в 9 раз, чем в фазе TiNi и примерно в 2 раза больше, чем в Ni<sub>3</sub>Ti. Все это может обусловить разное взаимодействие водорода с этими фазами.

С другой стороны, известно [4, 5], что на характеристики взаимодействия водорода с данной системой оказывают влияние размеры зёрен и областей когерентного рассеяния (ОКР), дефекты структуры и др. Эти параметры могут быть изменены при реализации высокоэнергетической ме-

ханической обработки, например, в планетарной шаровой мельнице. Подобные исследования были выполнены в [6, 7] на примере системы Fe – Ti.

Таким образом, вопрос какая из фаз насыщается водородом в системе никелида титана вблизи экваторного состава и какова при этом взаимосвязь между дефектностью, количеством/размером и типом пустот остаётся открытым.

Цель настоящей статьи — исследование влияния высокоэнергетической механической обработки порошка Ni – Ti вблизи экваторного состава на взаимодействие водорода с разными фазами.

### Материалы и методы исследования

Исследован порошок Ti – Ni промышленной марки ПН55Т45 (55 масс. % никеля, 45 масс. % титана) вблизи экваторного состава производства фирмы “Полема”, Россия. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проведен микроструктурный анализ с использованием электронного микроскопа TESCAN VEGA3 SBH. Распределение частиц по размерам было исследовано на дифракционном анализаторе частиц SALD-7101 методом лазерной дифракции (ЛД) [8] в среде водного раствора цитрата натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Площадь удельной поверхности порошков измеряли на приборе серии Sorbi методом предложенным Брунауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ) [9]. Из полученных значений площади удельной поверхности был вычислен средний размер частиц в предположении их сферичности. Элементный состав порошков определяли рентгеноспектральным методом микроанализа с помощью приставки Oxford INCA Energy 350, интегрированной с электронным микроскопом VEGA II LMU.

Фазовый состав и структурные параметры (ОКР, параметр решётки, относительное содержание фаз) порошков изучали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением, экспозиция на каждую точку обеспечивает статистическую точность не хуже 0,5 %. Параметры кристаллической решётки определяли с использованием программы для рентгеноструктурных расчётов. Для определения относительного содержания фаз использовали значения интегральных интенсивностей всех фаз в диапазоне углов  $35 - 50^\circ$ . Размеры ОКР рассчитывали по уравнению Шеррера [10] по первой линии рентгеновских спектров, для расчёта определяли полную ширину на половине максимума (FWHM) для каждой фазы. Дифракционные профили аппроксимировали с помощью спектров функции Лоренца.

Точность рассчитанных параметров кристаллической решётки составляла порядка  $10^{-4}$  нм, точность относительного содержания фаз — 1 – 5 %, точность рассчитанных областей когерентного рассеяния — 2 нм.

Порошок обрабатывали в планетарной шаровой мельнице (АГО-2), диаметр стальных шаров  $d_b$  составлял 0,7 см, диаметр барабана  $D_v$  — 5,35 см, скорость вращения планетарного диска  $W_p$  — 1820 об/мин, что обеспечивает ускорение 60g. Обработку порошков в мельнице проводили в воздушной среде при комнатной температуре и атмосферном давлении.

По оценке [11, 12] общая энергия  $E_t$  (кДж/г), передаваемая шарами порошку во время серии столкновений в течение заданного времени обработки, увеличивается со временем механической обработки до 15,7 кДж/г.

Гидрирование образцов проводили электрохимическим методом [13], поскольку он достаточно прост в реализации и эффективен по сравнению с другими более энергозатратными методами, такими как газофазное гидрирование [14] и гидрирование в процессе измельчения в мельнице [15]. Гидрирование проводили в специальной ячейке с электролитом, состоящим из 20 %-го водного раствора хлорида натрия и поверхностно-активного вещества — декстрина в концентрации 1,5 г/л комнатной температуры [16].

В [13] показано, что плотность катодного тока, обеспечивающая наибольшую скорость гидрирования, наблюдается в диапазоне от 5 до 50 мА/см<sup>2</sup>, поэтому для гидрирования механически обработанного порошка выбрана плотность тока 40 мА/см<sup>2</sup>, а напряжение 3,6 В. В качестве анода использована графитовая пластина, а порошок, лежащий на чашке из нержавеющей стали, играл роль катода. Расстояние между катодом и анодом составляло 32 мм, диаметр стальной чашки — 68 мм. Объем ванны — около 1 л. Гидрирование порошков проводили не менее трёх раз при вышеперечисленных параметрах гидрирования.

### Результаты и обсуждение

Гранулометрический состав порошков в исходном состоянии и после механической обработки, определенный методом ЛД, представлен на рис. 1. Видно, что частицы порошка в исходном состоянии (рис. 1а) имеют средний размер частиц 8,0 мкм, стандартное отклонение составляет 0,2 мкм, медианный диаметр ( $d_{\text{мед}}$ ) — 7,7 мкм. После механической обработки в течение 30 с (рис. 1б) частицы

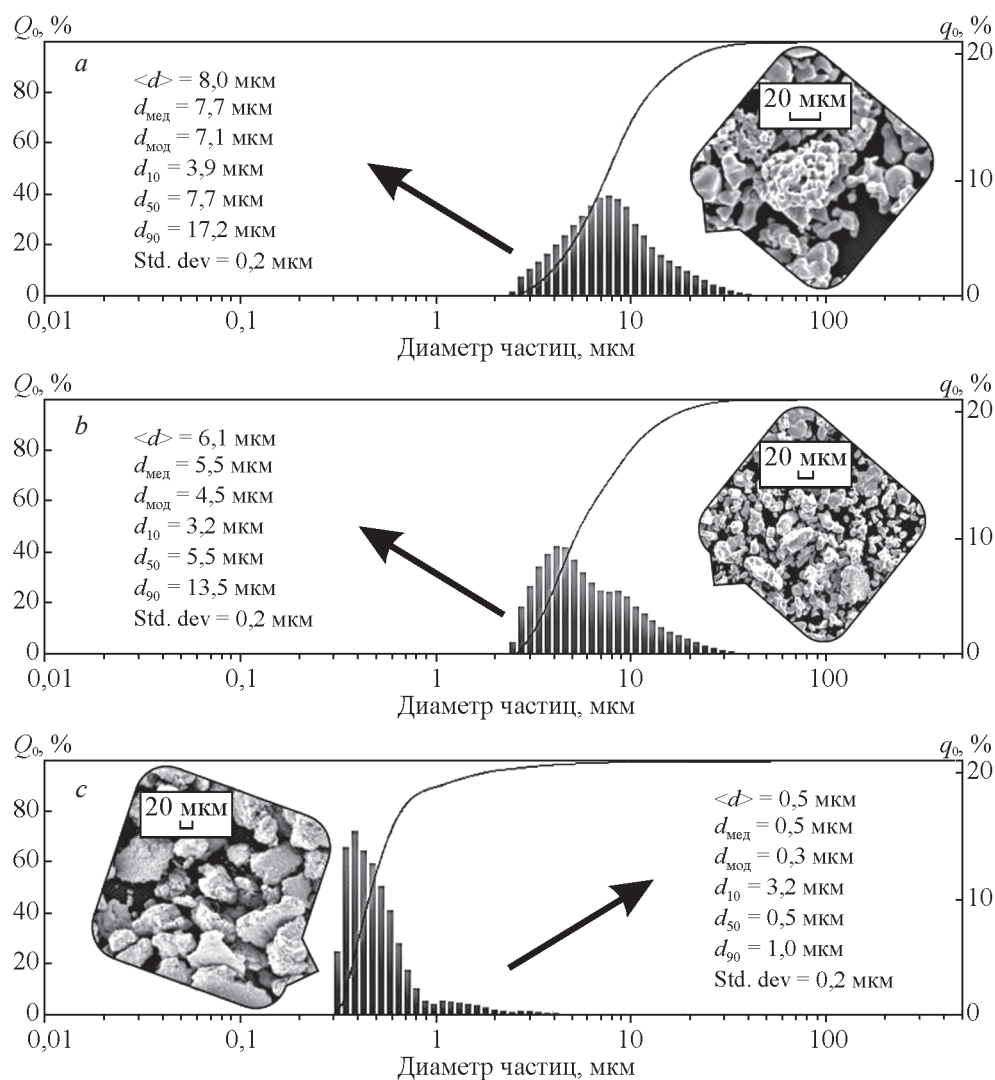


Рис. 1. Распределения частиц порошков по размерам, полученные методом лазерной дифракции, и СЭМ изображения (вставки) порошков: *a* — в исходном состоянии, *b* — после механической обработки в течение 30 с, *c* — после механической обработки в течение 300 с.

Fig. 1. Size distribution of powder particles obtained by laser diffraction method and SEM images of powder: *a* — in the initial state, *b* — after ball milling for 30 seconds, *c* — after ball milling for and 300 seconds.

имеют средний размер 6,1 мкм, стандартное отклонение — 0,2 мкм,  $d_{\text{мед}}$  — 5,5 мкм. После механической обработки в течение 300 с (рис. 1с) средний размер — 0,5 мкм, стандартное отклонение — 0,2 мкм,  $d_{\text{мед}}$  — 0,5 мкм.

По СЭМ изображениям (рис. 1, вставки) был рассчитан средний размер частиц порошков, в исходном состоянии порошка, который составил 11,1 мкм, стандартное отклонение — 7,5 мкм,  $d_{\text{мед}}$  [17] — 9,3 мкм. После механической обработки в течение 30 с средний размер частиц — 7,8 мкм, стандартное отклонение — 6,6 мкм, при этом в

системе можно выделить фракции мелких частиц с размерами 5,9 мкм и крупных частиц — агломератов с размерами до 50 мкм. После механической обработки в течение 300 с средний размер частиц составляет 33,2 мкм, стандартное отклонение — 25,7 мкм,  $d_{\text{мед}}$  — 28,8 мкм. Таким образом, до 30 с механической обработки происходит разрушение частиц, с последующей их агломерацией вследствие, по-видимому, избыточной поверхностной энергии мелких частиц [18].

Элементный состав порошка в исходном состоянии и после механической обработки определяли

Результат рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа порошков Ni – Ti

Table 1

The result of X-ray energy dispersive microanalysis Ti – Ni powder

Образец	Содержание, ат. %			
	Ti	Ni	Ca	O
Исходный	43,3 (St. dev 18,8)	41,6 (St. dev 13,9)	1,3 (St. dev 1,1)	13,8 (St. dev 6,5)
Механическая обработка 300 с	39,6 (St. dev 8,1)	36,4 (St. dev 8,9)	1,3 (St. dev 1,1)	22,7 (St. dev 12,3)
Гидрирование обработанного порошка в мельнице	42,1 (St. dev 5,3)	36,2 (St. dev 5,9)	1,2 (St. dev 0,2)	20,5 (St. dev 3,9)

St. dev. — standard deviation (среднеквадратическое отклонение).

рентгеноспектральным методом микроанализа. Из табл. 1 видно, что частицы порошка в исходном состоянии обогащены преимущественно атомами Ti, Ni, присутствует небольшое количество Ca, что соответствует примеси при получении порошка. Так же в исходном состоянии присутствует небольшое количество кислорода, по-видимому, является следствием окисления порошка при получении или хранения. После механической обработки в течение 300 с с учётом стандартного отклонения элементный состав Ti, Ni, Ca и O не изменился.

Площадь удельной поверхности частиц порошка в исходном состоянии составляет  $0,2 \pm 0,02$  м<sup>2</sup>/г, а рассчитанный средний размер частиц по методу БЭТ — 3,9 мкм. После механической обработки в течение 30 с и 300 с площадь удельной поверхности увеличивается до  $0,37 \pm 0,01$  и  $0,54 \pm 0,02$  м<sup>2</sup>/г,

а размер частиц уменьшается до 3,9 мкм и 1,7 мкм, соответственно.

На рис. 2 представлены размер ОКР, рассчитанный для фазы TiNi (аустенит), и средние размеры частиц, определённые разными методами, в зависимости от времени механической обработки.

Определённый средний размер частиц, измеренный методом СЭМ, изменяется, не монотонно вследствие разрушения и последующей агломерации частиц в процессе механической обработки. Средний размер, измеренный методами БЭТ, ЛД и размер ОКР уменьшаются, при этом при 300 с обработки размер частиц измеренный БЭТ и ЛД составляет 0,5 и 2 мкм соответственно. Наименьший размер измерен методом ЛД, поскольку происходит седиментация агломератов частиц на стенки ванны смесителя, поэтому данным методом зарегистрированы только мелкие частицы. Таким образом, в предположении, что методом СЭМ измерены агломераты, а методом ЛД отдельные частицы, то число частиц, составляющих агломераты, возрастает от 3 до  $3 \cdot 10^5$  с увеличением времени механической обработки. В результате обработки формируется состояние с очень малым размером ОКР, соответствующее наноструктуре, что согласуется с данными [19].

Рентгенограммы порошков Ti – Ni в исходном состоянии и после механических обработок показаны на рис. 3а. Видно, что на рентгенограмме порошка в исходном состоянии преобладают дифракционные отражения аустенитной фазы TiNi, так же, имеются дифракционные отражения, принадлежащие Ti<sub>2</sub>Ni, Ni<sub>3</sub>Ti и мартенситной фазы. С увеличением времени механической обработки дифракционные пики фаз уширяются, при этом, на рентгенограммах порошков при механической обработке наблюдается широкая компонента в интер-

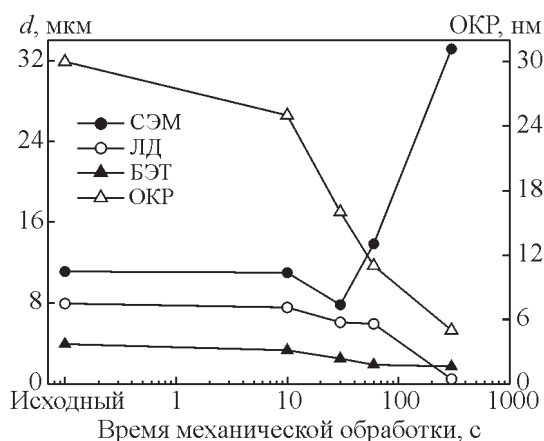


Рис. 2. Размер ОКР, рассчитанный для фазы TiNi (аустенит), и средний размер частиц в зависимости от времени механической обработки.

Fig. 2. CDD size calculated for the TiNi phase (austenite) and the average particle size depending on the milling time.

вале углов от 40 ° до 48 °, которая свидетельствует о формировании рентгеноаморфного состояния. Этот результат согласуются с [20], где методом механического легирования в шаровой мельнице был получен TiFe (Co, Nb) порошок, в котором наряду с интерметаллической фазой FeTi так же присутствует рентгеноаморфная компонента. Относительное содержание рентгеноаморфной фазы значительно увеличивается до  $45 \pm 5 \%$  при обработке в течение первых 10 с (рис. 3b), а затем практически не меняется и при 300 с обработки составляет  $55 \pm 5 \%$ .

Определенные по рентгенограммам параметры кристаллических решеток всех фаз хорошо согласуются с литературным данным и в пределах ошибки не изменяются.

Полуширины дифракционных максимумов всех кристаллических фаз значительно изменяются после 10 с обработки, что согласно данным [21] может быть связано с увеличением дефектности структуры, в частности с ростом плотности дислокаций.

По полученным данным в соответствии с [22] оценена плотность дислокаций, табл. 2, но поскольку она проведена по малоугловой линии рентгенограмм, то их значения завышены. Видно, что в процессе механической обработки плотность дислокации в разных фазах растёт. Изменение плотности дислокации больше в фазе Ni<sub>3</sub>Ti, чем в фазах TiNi (аустенит) и Ti<sub>2</sub>Ni, однако плотность дислокации для фазы Ti<sub>2</sub>Ni более чем в 3 раза выше, чем для фазы TiNi, и в ~ 17 раз, чем для Ni<sub>3</sub>Ti при 30 с механической обработки.

Таблица 2

Оценка плотности дислокаций в разных фазах порошка Ni – Ti

Table 2

Dislocation density estimation for different phases in Ni – Ti powders

Время механической обработки, с	$\rho \cdot 10^{11}, \text{см}^{-2}$		
	TiNi (аустенит)	Ni <sub>3</sub> Ti	Ti <sub>2</sub> Ni
Исходное состояние	3,4	0,3	20,2
5	4,7	0,8	26,2
10	4,8	2,2	27,7
30	11,4	2,5	41,5
50	13,0	—	71,0
60	25,2	—	78,0
200	86,2	—	—
300	124,9	—	—

На рентгенограммах после гидрирования механически обработанных порошков в течение от 30 до 300 с кроме пиков, принадлежащих фазам TiNi, Ti<sub>2</sub>Ni и Ni<sub>3</sub>Ti, присутствуют два дополнительных интенсивных пика (32,1° и 45,7°), расчёт межплоскостного расстояния показал, что они принадлежат кубической фазе гидроксида Ti<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> с индексами отражения (400) и (531) (рис. 4).

После электрохимического гидрирования механически обработанного порошка с учётом стандартного отклонения элементный состав (Ti, Ni, Ca, O) не изменился (табл. 1). Таким образом,

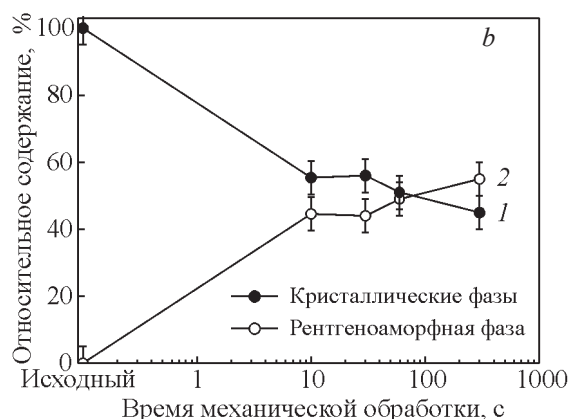
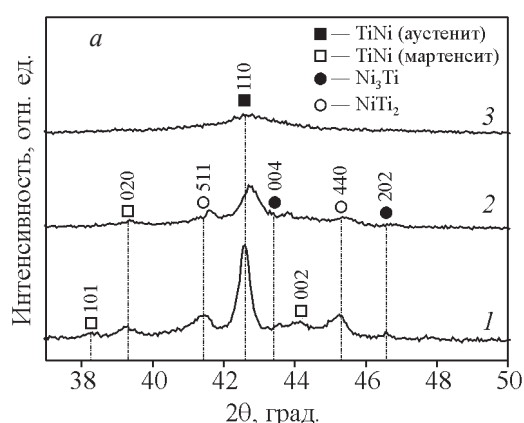


Рис. 3. a — рентгенограммы порошка в исходном состоянии (1) и после механической обработки 30 (2) и 300 с (3); b — относительное содержание кристаллических (1) и рентгеноаморфной (2) фаз в зависимости от времени механической обработки.

Fig. 3. a — XRD patterns of powders in the initial state (1) and after milling after 30 (2) and 300 s (3); b — relative content of crystalline (1) and X-ray amorphous (2) phases versus the milling time.

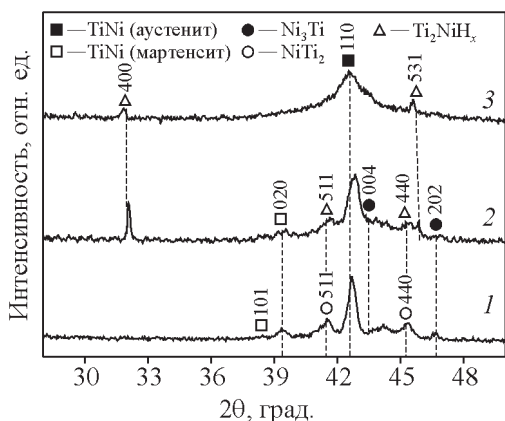


Рис. 4. Рентгенограммы порошков в исходном состоянии (1) и после механической обработки 30 (2) и 300 с (3) после 90 мин гидрирования.

Fig. 4. XRD patterns of powders in the initial state (1) and after milling after 30 (2) and 300 s (3) after 90 min hydrogenation.

результаты рентгеноспектрального метода микроанализа согласуются с данными рентгенофазового состава, где присутствуют фазы только на основе Ti и Ni.

Параметры решетки TiNi и TiNi<sub>3</sub>, в пределах ошибки не изменяются, однако параметр решетки Ti<sub>2</sub>Ni (рис. 5) заметно увеличивается от  $1,13153 \pm 3 \cdot 10^{-4}$  до  $1,16166 \pm 3 \cdot 10^{-4}$  нм, что свидетельствует об образовании гидроксида на основе фазы Ti<sub>2</sub>Ni.

Из рис. 5 видно, что после 10 с механической обработки параметр решетки а фазы Ti<sub>2</sub>Ni в пределах ошибки не изменяется, а уже после механической обработки в течение 30 с параметр решетки *a* фазы Ti<sub>2</sub>Ni начинает увеличиваться и соответствует параметру решетки гидроксида со стехиометрией Ti<sub>2</sub>NiH<sub>0,5</sub> (ICDD PDF2 27-0346), при дальнейшем увеличении времени механической обработки до 300 с параметр соответствует параметру решетки гидроксида со стехиометрией Ti<sub>2</sub>NiH<sub>0,8</sub>. Экстраполяция зависимости параметра решетки от времени механической обработки показывает, что для получения гидроксида со стехиометрией Ti<sub>2</sub>NiH [23] необходимо провести механическую обработку в течение порядка 2,5 ч.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе гидрирования в течение 90 мин, значительно изменяется параметр решетки только фазы Ti<sub>2</sub>Ni, что свидетельствует о формировании гидроксида на основе фазы Ti<sub>2</sub>Ni. Это может быть связано с большей плотностью дислокаций в фазе Ti<sub>2</sub>Ni (табл. 2), согласно данным [24 – 26], подтверждена

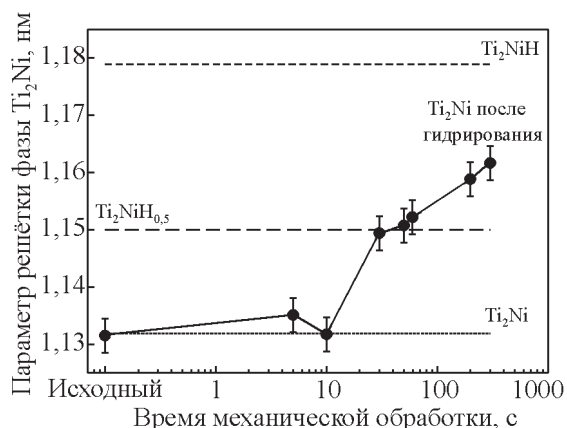


Рис. 5. Параметр решётки Ti<sub>2</sub>Ni после 90 мин гидрирования порошков.

Fig. 5. Lattice parameters for Ti<sub>2</sub>Ni phases after 90 min hydrogenation of powder.

важная роль дефектной структуры при взаимодействии с водородом. Бóльшее взаимодействие водорода с фазой Ti<sub>2</sub>Ni также может быть связано с размером (*r*) и количеством тетраэдрических (тет.) и октаэдрических (окт.) пустот и их изменением при механической обработке. Расчёт параметров тетраэдрических/октаэдрических пустот [2, 3] показал, что фаза TiNi (аустенит) содержит большое количество (42 шт.) достаточно мелких пустот различных типов ( $r_{\text{окт}} = 0,02$  нм,  $r_{\text{тет}} = 0,04$  нм), а фаза Ti<sub>2</sub>Ni содержит вдвое меньше пустот разных типов (21 шт.), которые имеют значительно больший размер ( $r_{\text{окт}} = 0,18$  нм,  $r_{\text{тет}} = 0,09$  нм), в частности октаэдрическая пустота в девять раз больше, чем в фазе TiNi (аустенит). Количество пустот в фазе Ni<sub>3</sub>Ti (16 шт.), почти в три раза меньше, чем в фазе TiNi (аустенит), но они примерно в два раза меньше по размеру ( $r_{\text{окт}} = 0,10$  нм,  $r_{\text{тет}} = 0,06$  нм), чем в фазе Ti<sub>2</sub>Ni. Поэтому гидриды образуются на основе фазы Ti<sub>2</sub>Ni, а водород может проникать через систему сквозных каналов сформированных при механической активации порошка аналогично данным [2, 3, 27, 28].

На рис. 6 показано изменение параметра решетки фазы Ti<sub>2</sub>Ni после гидрирования порошка, подвергнутого механической обработке в течение 10 с, при котором начинают изменяться ширины линий. Время гидрирования варьировали от 45 до 180 мин. Видно, что до 90 минут параметр решетки фазы Ti<sub>2</sub>Ni в пределах ошибки не изменяется, а с увеличением времени гидрирования параметр решетки Ti<sub>2</sub>Ni возрастает и соответствует параметру

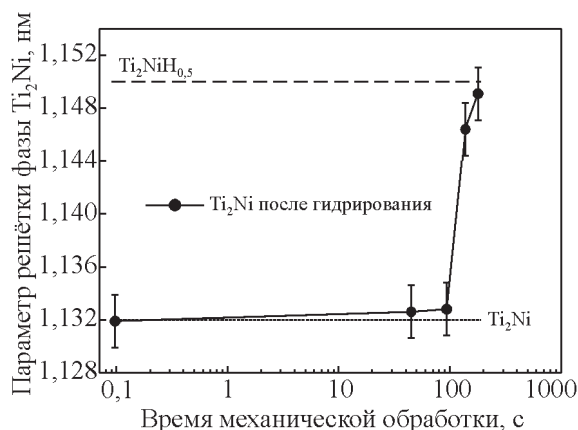


Рис. 6. Параметр решетки фазы  $Ti_2Ni$  до и после гидрирования порошка, подвергнутого механической обработке в течение 10 с.

Fig. 6. Lattice parameter of the  $Ti_2Ni$  phase before and after hydrogenation of the powder milled for 10 s.

гидрида со стехиометрией  $Ti_2NiH_{0.5}$  (ICDD PDF2 27-0346), соответственно.

Такое изменение параметра свидетельствует о том, что существует инкубационный период гидрирования, равный примерно 90 мин, возможно, вследствие появления оксидной плёнки [13], образующейся в процессе механической обработки, которая препятствует проникновению водорода в объём порошка при гидрировании. Это подтверждается данными [29]. Обнаруженный факт, что из всех фаз в порошке только фаза  $Ti_2Ni$  активно взаимодействует с водородом, предполагает проведение специальных исследований по гидрированию порошка  $Ti_2Ni$ , полученного методом механического легирования, что планируется авторами провести в ближайшем будущем.

## Выводы

Показано, что после электрохимического гидрирования параметры решёток фаз  $TiNi$  (аустенит) и  $Ni_3Ti$  не изменяются, в то время как параметр решетки  $Ti_2Ni$  значительно возрастает, то есть наблюдается селективное взаимодействие фаз с водородом.

Установлено, что параметр решетки фазы на основе  $Ti_2Ni$  соответствует гидридам  $Ti_2NiH_{0.5}$  и  $Ti_2NiH_{0.8}$  при 30 и 300 с механической обработки, соответственно.

Показано, что существует инкубационный период гидрирования, равный примерно 90 мин, когда параметр фазы  $Ti_2Ni$  не изменяется, а гидри-

рование, проведенное до 180 мин, приводит к формированию гидрида со стехиометрией  $Ti_2NiH_{0.5}$ .

Оценка плотности дислокаций показала, что наибольшая плотность дислокаций содержится в фазе  $Ti_2Ni$ , чем в фазах  $TiNi$  (аустенит) и  $Ni_3Ti$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-38-90196 Аспиранты, в части проведения исследований процессов гидрирования порошков, и в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0005 в части проведения механохимической обработки.*

## Литература/References

1. Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H. Binary alloy phase diagrams. ASM International, 1990, vol. 3, pp. 2874 – 2876.
2. Emami H., Souques R., Crivello J.-C., Cuevas F. Electronic and structural influence of Ni by Pd substitution on the hydrogenation properties of  $TiNi$ . J. Solid State Chem., 2013, vol. 198, pp. 475 – 484, doi: 10.1016/j.jssc.2012.11.010.
3. Soubeyroux J.-L., Fruchart D., Lorthioir G., Ochin P., Colin D. Structural study of the hydrides  $NiTiH_x$  ( $x = 1.0$  and  $1.4$ ). J. Alloys Compd., 1993, vol. 196, pp. 127 – 132, doi: 10.1016/0925-8388(93)90582-8.
4. Sergueeva A.V., Song C., Valiev R.Z., Mukherjee A.K. Structure and properties of amorphous and nanocrystalline  $NiTi$  prepared by severe plastic deformation and annealing. Mater. Sci. Eng. A, 2003, vol. 339, pp. 159 – 165, doi: 10.1016/s0921-5093(02)00122-3.
5. Valiev R.Z., Gunderov D.V., Pushin V.G. Metastable nanostructured SPD Ti-Ni alloys with unique properties. J. Metast. and nanostruct. materials, 2005, vol. 24 – 25, pp. 7 – 12, doi: 10.4028/www.scientific.net/jmm.24-25.7.
6. Hotta H., Abe M., Kuji T., Uchida H. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying. J. Alloy Comp., 2007, vol. 439, pp. 221 – 226, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.05.137.
7. Berdonosova E.A., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy V.Y. et al. Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline  $TiFe$ . J. Alloy Comp., 2016, vol. 688, pp. 1181 – 1185, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.07.145.
8. Ferro V., Mirabile S. comparing particle size distribution analysis by sedimentation and laser diffraction method. J. Agricultural Engineering, 2009, vol. 40 (2), pp. 35 – 43, doi: 10.4081/jae.2009.2.35.
9. Greg C. Sing K. Adsorption, surface area and porosity. London, Academic Press INC, 1982, 313 p.
10. Scherrer P. Bestimmung der grosse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels rontgen strahlen, nachrichten von der gesellschaft der wissenschaften.

- Göttinger Nachrichten Gesellschaft, 1918, vol. 2, pp. 98 – 101.
11. Burgio N., Iasonna A., Magini M. Mechanical alloying of the Fe–Zr system. Correlation between input energy and end products. *Il Nuovo Cimento D*, 1991, vol. 13(4), pp. 459 – 476, doi: 10.1007/bf02452130.
  12. Hodaei A., Ataie A., Mostafavi E. intermediate milling energy optimization to enhance the characteristics of barium hexaferrite magnetic nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 640, pp. 162 – 168, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.230.
  13. Бурнышев И.Н., Калужный Д.Г. О катодном наводороживании титана. *Химич. физ. и мезоскопия*, 2014, т. 166 № 2, с. 250 – 256.  
Burnyshev I.N., Kalyuzhnyi D.G. O katodnom navodorozhivanii titana [About cathode hydrogen titanium]. *Khimich. fizika i mezoskopiya — Chemical physics and mesoscopy*, 2014, vol. 2, pp. 250 – 256.
  14. Moosa I.S. Hydrogen Decrepitation (HD), history and applications in the production of permanent magnets. *Int. J. of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET)*, 2016, vol. 7, pp. 37 – 44.
  15. Gennari F.C., Castro F.J., Urretavizcaya G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical Alloying. *J. Alloys Compd.*, 2001, vol. 321, pp. 46 – 53, doi: 10.1016/S0925-8388(00)01460-2.
  16. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Metallurgizdat, 1962, 617 с.  
Baimakov Yu.V., Zhurin A.I. *Elektroliz v gidrometallurgii* [Electrolysis in hydrometallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publisher, 1977, 617 p.
  17. Bowen P. Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2002, vol. 23(5), pp. 631–662, doi: 10.1081/dis-120015368.
  18. Ельцов С.В., Водолазкая Н.А. Физическая и коллоидная химия. Часть II. Коллоидная химия, 2005, 240 с.  
Yel'tsov C.V., Vodolazkaya N.A. *Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya* [Physical and colloidal chemistry]. Kharkiv, Part II. Colloidal chemistry, 2005, 240 p.
  19. Ouyang L.Z., Ye S.Y., Dong H.W. et al. Effect of interfacial free energy on hydriding reaction of Mg – Ni thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 90, pp. 021917–021920, doi: 10.1063/1.2428877.
  20. Berdonosova E.A., Zadorozhnyy V.Y., Zadorozhnyy M.Y. et al. Hydrogen storage properties of TiFe-based ternary mechanical alloys with cobalt and niobium. A thermochemical approach. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 44, pp. 29159 – 29165, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.057.
  21. Gattia D.M., Gizer G., Montone A. Effects of the compaction pressure and of the cycling process on kinetics and microstructure of compacted MgH<sub>2</sub>-based mixtures. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2014, vol. 39, pp. 9924–9930, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.022.
  22. Williamson G.K., Smallman R.E. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum. *Philosophical Magazine*, 1956, vol. 1(1), pp. 34 – 46, doi: 10.1080/14786435608238074.
  23. Luan B., Cui N., Zhao H. et al. Mechanism of early capacity loss of Ti<sub>2</sub>Ni hydrogen-storage alloy electrode. *J. Power Sources*, 1995, vol. 55, pp. 101 – 106, doi: 10.1016/0378-7753(94)02162-v.
  24. Zaluski L., Tessier P., Ryan D.H., et al. Amorphous and nanocrystalline Fe–Ti prepared by ball milling. *J. Mater. Res.*, 1993, vol. 8(12), pp. 3059–3068, doi: 10.1557/jmr.1993.3059.
  25. Haraki T., Oishi K., Uchida H., Miyamoto Y., Abe M., Kokaji T., Uchida S. Properties of hydrogen absorption by nanostructured FeTi alloys. *Int. J. Mat. Res.*, 2008, vol. 99, pp. 507–512, doi: 10.3139/146.101669.
  26. Abe M., Kuji T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing. *J. Alloy. Compd.*, 2007, vol. 446 – 447, pp. 200 – 203, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.12.063.
  27. Kulabukhova N.A., Poletaev G.M., Starostenkov M.D et al. A molecular dynamics study of hydrogen-atom diffusion in FCC-metals. *Russian. Physics. J.*, 2012, vol. 54(12), pp. 1394–1400, doi: 10.1007/s11182-012-9760-2.
  28. Рогозин В.Д., Казак В.Ф. Металлические кристаллы. Волгоград, Политехник, 2007, т. 56, 55 с.  
Rogozin V.D., Kazak V.F. *Metallicheskiye kristally* [Metal crystals]. Volgograd, Politekhnik Publ., 2007, vol. 56, 55 p.
  29. Zhang C., Wu Y., You L. Investigation on the activation mechanism of hydrogen absorption in TiZrNbTa high entropy alloy. *J. Alloy. Compd.*, 2019, vol. 71, pp. 613–620, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.120.

*Статья поступила в редакцию — 20.01.2021 г.  
после доработки — 01.02.2021 г.  
принята к публикации — 02.02.2021 г.*



*Абдульменова Екатерина Владимировна — Инженерная школа новых производственных технологий (ИШНПТ) НИ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30), аспирантка; Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (634055, Томск, просп. Академический, 2/4), инженер, специалист в области порошковой металлургии и рентгеноструктурного анализа. E-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru*

*Кульков Сергей Николаевич — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (634055, Томск, просп. Академический, 2/4), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией; Инженерная школа новых производственных технологий (ИШНПТ) НИ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30), профессор, специалист в области керамических и композиционных материалов, порошковой металлургии, рентгеноструктурного анализа, физики твердого тела. E-mail: kulkov@ms.tsc.ru.*

---

## Selective hydrogen absorption by Ti – Ni powder near equiatomic concentration after a high-intensity mechanical treatment

E. V. Abdulmenova, S. N. Kulkov

The Ti-Ni powder with the composition close to the equiatomic one after its high-intensity mechanical treatment and hydrogenation by electrochemical method were studied. It was shown that the powder in its initial state consists of a mixture of TiNi (austenite, martensite), Ti<sub>2</sub>Ni, and TiNi<sub>3</sub> phases, and after ball milling, an X-ray amorphous phase is formed. It has been shown that the dislocation density estimated from X-ray data after treatment changes differently in all phases: for the Ti<sub>2</sub>Ni phase it is significantly greater than that for the TiNi and Ni<sub>3</sub>Ti. It is found that the lattice parameters of the TiNi (austenite) and Ni<sub>3</sub>Ti phases do not change during electrochemical hydrogenation after treatments and coincide with literature data. The lattice parameter of the Ti<sub>2</sub>Ni phase increases, which indicates the predominant interaction of hydrogen with the Ti<sub>2</sub>Ni phase due to the high dislocation density and the content of rather large octahedral / tetrahedral voids. It has been shown that there is an “incubation period” of hydrogenation of the Ti<sub>2</sub>Ni phase, which attains 90 min for 10 s treatment. It is shown the lattice parameter of the Ti<sub>2</sub>Ni based phase corresponds to Ti<sub>2</sub>NiH<sub>0.5</sub> and Ti<sub>2</sub>NiH<sub>0.8</sub> hydrides depending on the milling time and hydrogenation time, for example the lattice parameter of the Ti<sub>2</sub>Ni based phase can correspond to Ti<sub>2</sub>NiH<sub>0.5</sub> and Ti<sub>2</sub>NiH<sub>0.8</sub> hydrides after 30 s and 300 s milling after 90 min hydrogenation and correspond to Ti<sub>2</sub>NiH<sub>0.5</sub> after 10 s milling after 140-180 min hydrogenation.

**Keywords:** Ti – Ni powder, mechanical treatment, electrochemical hydrogenation, hydrogen, lattice parameter, phase composition.

---

*Abdulmenova Ekaterina — School of Advanced Manufacturing Technologies NR TPU (30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050), postgraduate student, engineer; ISPMS SB RAS (Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055), engineer of the laboratory of Physics of Nanostructured Functional Materials, specializes in powder metallurgy and X-ray structural analysis. E-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru.*

*Kulkov Sergei — Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055) Dr Sci (Phys-Math), prof., head of laboratory of Physics of Nanostructured functional materials; School of Advanced Manufacturing Technologies NR TPU (30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050), professor, specializes in ceramic and composite materials, X-ray structural analysis, solid state physics. E-mail: kulkov@ms.tsc.ru*