



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Водород и его влияние на измельчение порошка никелида титана

Екатерина Абдульменова^{а, *}, Сергей Кульков^б

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, 634055, Россия

^а <https://orcid.org/0000-0002-9594-5706>, Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru, ^б <https://orcid.org/0000-0002-4635-6569>, kulkov@ispms.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 54.055: 621.762.01: 66.094.25

История статьи:

Поступила: 07 апреля 2021
Рецензирование: 23 апреля 2021
Принята к печати: 30 июля 2021
Доступно онлайн: 15 сентября 2021

Ключевые слова:

Порошок Ni-Ti
Механическая обработка
Гидрирование
Водород
Область когерентного рассеяния
Параметр решеток
Фазовый состав

Финансирование:

Результаты получены при выполнении 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.

Благодарности:

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов».

АННОТАЦИЯ

Введение. Промышленный никель-титановый сплав ПН55Т45 состава, близкого к эквипотенциальному, широко используется для изготовления изделий методом порошковой металлургии. Для достижения высоких физико-механических свойств сплава, полученного таким методом, необходимо использовать мелкодисперсные порошки, которые можно получить, реализуя высокоинтенсивное измельчение в планетарно-шаровой мельнице. Однако в процессе такой обработки возможно загрязнение, окисление порошка, агрегация частиц и др. Для решения этой проблемы предлагается использовать предварительное гидрирование для последующего измельчения в планетарной шаровой мельнице. **Целью работы** является изучение влияния водорода на измельчение порошка никелида титана. **Материалы и методы исследования.** Морфология и средний размер частиц порошков исследовались методом сканирующей электронной микроскопии; фазовый состав и параметры тонкой кристаллической структуры порошков – методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Для оценки плотности дислокаций использовались данные рентгеноструктурного анализа. **Результаты и их обсуждение.** Показано, что использование предварительного гидрирования в течение 180 мин перед механической обработкой позволяет уменьшить средний размер частиц примерно в два раза. После механической обработки порошка параметры кристаллических решеток фаз TiNi (аустенит), Ti₂Ni и Ni₃Ti в пределах ошибки не изменяются. После механической обработки порошка с предварительным гидрированием значительно изменяется параметр кристаллической решетки только фазы Ti₂Ni, в частности, при 180 мин гидрирования параметр решетки возрастает до $1,1457 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, что соответствует стехиометрии гидрида Ti₂NiH_{0,5} с параметром решетки 1,1500 нм. Наибольшая плотность дислокаций, оцененная по данным рентгеноструктурного анализа, содержится в фазе Ti₂Ni (511), а не в фазах TiNi (аустенит) (110) и Ni₃Ti (202). Таким образом, предварительное гидрирование может быть эффективным методом измельчения порошков за счет формирования хрупкого гидрида и подавления процесса агрегации мелких частиц при высокоинтенсивной механической обработке.

Для цитирования: Абдульменова Е.В., Кульков С.Н. Водород и его влияние на измельчение порошка никелида титана // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2021. – Т. 23, № 3. – С. 100–111. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-100-111.

*Адрес для переписки

Абдульменова Екатерина Владимировна, аспирант, м.н.с.
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
пр. Академический, 2/4,
634055, г. Томск, Россия
Тел.: (3822) 28-69-88, e-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru

Введение

Известно, что наличие водорода в материале имеет неоднозначное влияние на изменения его свойств. Так, в [1, 2] показано, что водород может уменьшать способность металла к деформации, т.е. приводить к охрупчиванию [3],

обусловленному образованием хрупких гидридов на основных плоскостях скольжения и двойникования [4]. С другой стороны, в [5] обнаружено увеличение пластичности титановых сплавов – эффект водородного пластифицирования, а в [6] показано, что наличие водорода в решетке позволяет изменять температуры фазовых превращений.

Известно, что пластичные материалы способны деформироваться без нарушения сплошности и образования трещин [7], одним из представителей которых является никелид титана, обладающий рядом уникальных свойств [8] и нашедший широкое применение в промышленности. Часто изделия из никелида титана получают методами порошковой металлургии. Для получения высоких физико-механических свойств в этой технологии необходимо использовать мелкодисперсные порошки [9]. Существуют разные методы получения мелкодисперсных порошков, такие как физико-химический (метод восстановления, электролитический метод, карбонильный метод) и механический (получение порошка из расплава металлов, измельчение в твердом состоянии: шаровые, вихревые, планетарно-шаровые мельницы и вибромельницы). Одним из способов измельчения является высокоинтенсивная механическая обработка порошка в планетарно-шаровой мельнице. Однако при том что этот метод относительно недорогой, быстрый и простой в реализации, в результате измельчения возможно загрязнение, окисление порошка и агрегация частиц и др. [10]. Известно, что гидриды металлов, как правило, являются хрупкими веществами [11, 12], что может препятствовать процессу агрегации мелких частиц в процессе измельчения при высокоинтенсивной обработке. Поэтому предварительное гидрирование порошка может не только обеспечивать более интенсивное измельчение порошков, но процесс гидрирования-дегидрирования порошка может также обусловить проявление эффекта самоизмельчения вследствие расширения – сжатия решетки [13]. Более того, спекание гидрированных порошков согласно [14–16] приводит к выделению водорода, способствующего очищению порошка от примесей, таких как кислород, углерод, хлор, в то время как при нагреве порошков после размолла в мельнице загрязнения остаются в материале. Это подтверждается в [17, 18], где

представлен положительный эффект от водорода в процессе спекания с высвобождающимся водородом.

Целью настоящей работы является изучение влияния водорода на измельчение порошка никелида титана.

Основные **задачи** настоящей работы, следующие:

1) изучить морфологию частиц и их размер методом сканирующей электронной микроскопии до и после механической обработки исходного и гидрированных порошков; 2) изучить изменение фазового состава и параметров тонкой кристаллической структуры методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа после механической обработки исходного и гидрированных порошков.

Материалы и методы исследований

Изучен промышленный порошок никелида титана марки ПН55Т45 производства фирмы «Полема». Порошок обрабатывали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (Россия) в воздушной среде при комнатной температуре и атмосферном давлении, диаметр стальных шаров составлял 0,7 см, соотношение порошка к шарам составило 1:5, скорость вращения планетарного диска 1820 об/мин, что обеспечивает ускорение 60g. Время механической обработки составляло 100 с.

Гидрирование до механической обработки проводили электрохимическим методом в специальной ячейке. Электролитом служил 20 %-й водный раствор хлорида натрия (NaCl) и поверхностно-активного вещества декстрина (C₆H₁₀O₅)_n в концентрации 1,5 г/л комнатной температуры [19]. Плотность катодного тока составляла 55 мА/см², напряжение в ячейке составляло 4,0 В. В качестве анода использована графитовая пластина, а порошок, лежащий на чашке из нержавеющей стали, играл роль катода [20]. Время гидрирования составляло 90 и 180 мин.

Морфология и средний размер частиц порошков оценивался по СЭМ-изображениям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) при использовании микроскопа TESCAN VEGA3 SBH. Форма частиц оценивалась по методу, предложенному

Хаузнером [21]. Для построения распределений частиц по размерам производили измерение двух размеров плоскости проекции каждой частицы – максимальный d_{\max} и минимальный d_{\min} , всего было проанализировано около 650 частиц. На основании полученных измерений рассчитывался средний размер частиц, дисперсия по размеру и медианный диаметр. Порошок никелида титана в исходном состоянии состоит преимущественно из сферических частиц с гладкой поверхностью со средним размером 11,1 мкм, дисперсия по размеру составляет 7,5 мкм. При этом в порошке можно выделить фракции мелких и крупных частиц. Так, большая часть частиц мелкой фракции имеет размер до 7,3 мкм, а их количество от общего числа составляет 37,2 %, агломерированные частицы имеют размер до 55 мкм [22].

Для определения структуры и фазового состава исследуемых образцов использовали методы рентгеновского анализа. Рентгенограммы получали с помощью дифрактометра типа «ДРОН» (Россия) с $\text{Cu K}\alpha$ -излучением с экспозицией на каждой точке съемки, обеспечивающей статистическую точность не хуже 0,5 %. Для идентификации фазового состава использовалась порошковая база данных ICDD PDF-2. Параметры кристаллической решетки определяли с использованием программы для рентгеноструктурных расчетов tr32 [23] по межплоскостным расстояниям для всех отражений в диапазоне углов от 10 до 100°. Для определения относительного содержания фаз использовались интегральные интенсивности всех идентифицированных фаз в диапазоне углов 35...50°, в этом диапазоне располагаются наиболее интенсивные отражения всех фаз. При этом сумма всех линий составляет 100 %. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера [24] по первой линии рентгеновских спектров, для расчета определялась полная ширина на половине максимума (FWHM) для каждой фазы. В порошковом состоянии определить все отражения, характерные для фаз, является сложной задачей вследствие значительного уширения дифракционных линий. В связи с этим метод Уильямсона – Холла не применим. Тем не менее стоит отметить, что рассчитанные размеры ОКР несколько занижены, поскольку в этом случае вклады в уширение за счет размеров

ОКР и величины микродисторсии не разделены. Дифракционные профили аппроксимировались с помощью функции Лоренца.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны СЭМ-изображения порошков и распределения частиц по размерам после механической обработки (рис. 1, а, б) и после механической обработки с предварительным гидрированием порошка в течение 90 мин (рис. 1, в, г), 180 мин (рис. 1, д, е). Видно, что после механической обработки (рис. 1, а) средний размер частиц уменьшился на 2 % и составляет 10,9 мкм, в то время как дисперсия по размерам увеличилась с 7,5 до 10,9 мкм. В порошке можно выделить фракции мелких и крупных частиц (рис. 1, б). Так, частицы мелкой фракции с гладкой поверхностью имеют размер до 3,6 мкм, а их количество от общего числа составляет 33,3 %, агломерированные частицы имеют размер до 83,1 мкм. После механической обработки с предварительным гидрированием порошка в течение 90 мин (рис. 1, в) средний размер частиц уменьшился на 13 % и составляет 9,7 мкм, дисперсия по размерам составляет 9,6 мкм. Частицы мелкой фракции с гладкой поверхностью имеют размер до 3,6 мкм, а их количество от общего числа возросло до 37,6 %, агломерированные частицы имеют размер до 80,6 мкм (рис. 1, г). После механической обработки с предварительным гидрированием порошка в течение 180 мин (рис. 1, д) средний размер частиц уменьшился на 40 % и составляет 6,7 мкм, дисперсия по размерам также уменьшилась до 7,7 мкм. Частицы мелкой фракции с гладкой поверхностью имеют размер до 2,6 мкм, а их количество от общего числа составляет 41,2 %, размер агломерированных частиц уменьшился до 62,9 мкм (рис. 1, е). Форма частиц в процессе механической обработки и предварительного гидрирования не изменяется и близка к сферической, по-видимому, вследствие высокоэнергетического воздействия на частицы в планетарной мельнице.

На рис. 2 представлены рентгенограммы порошков в исходном состоянии: после механической обработки (образец № 1), после механической обработки с предварительным гидрированием 90 (образец № 2) и 180 (образец № 3) мин. Видно, что на всех рентгенограммах

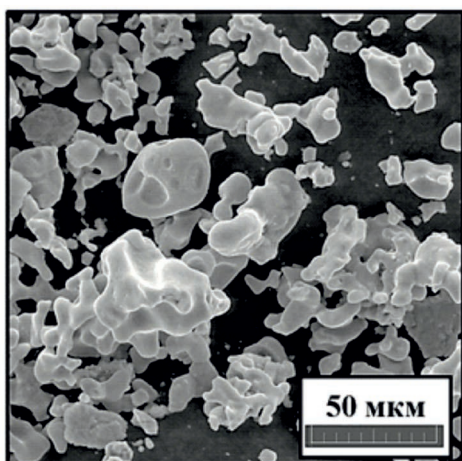
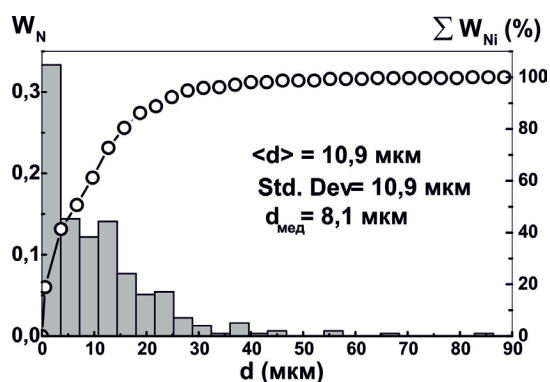
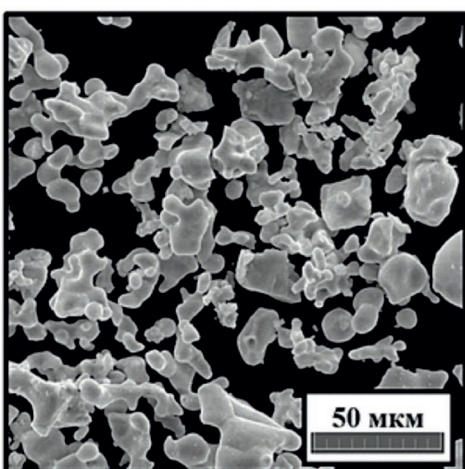
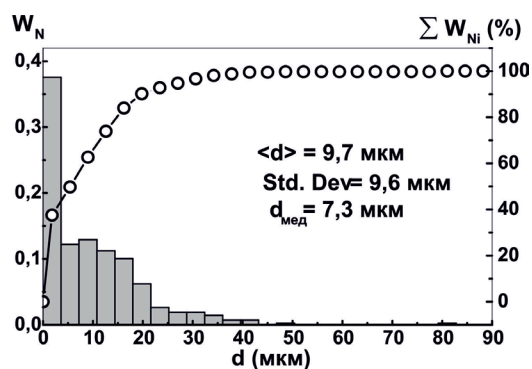
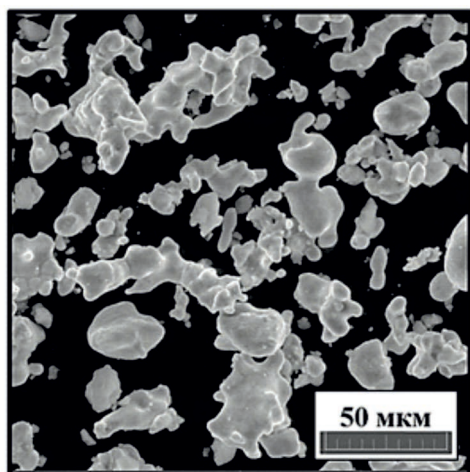
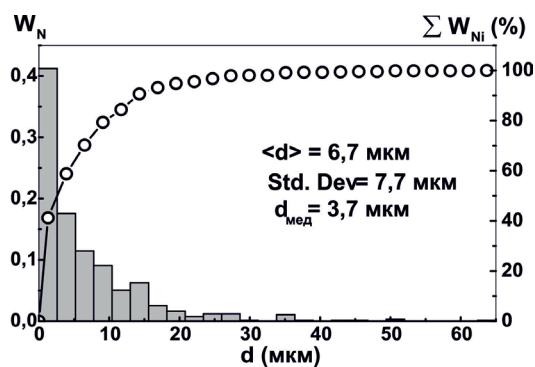
*a**б**в**г**д**е*

Рис. 1. СЭМ-изображения порошков и распределения частиц по размерам после механической обработки (*a, б*) и после механической обработки с предварительным гидрированием порошка в течение 90 мин (*в, г*), 180 мин (*д, е*)

Fig. 1. SEM images and particle size distribution of the powder after ball milling (*a, б*) and after mechanical treatment with preliminary hydrogenation for 90 minutes (*в, г*), 180 minutes (*д, е*)

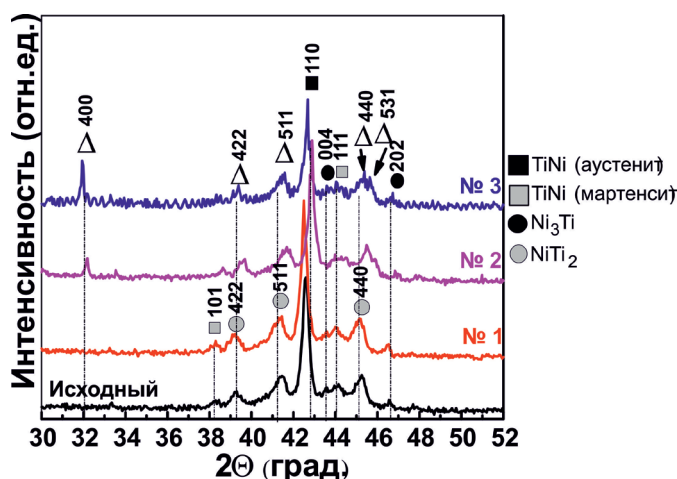


Рис. 2. Рентгенограммы порошков: в исходном состоянии, образец № 1 – после механической обработки; образцы № 2, 3 – после механической обработки с предварительным гидрированием 90 и 180 мин соответственно

Fig. 2. XRD patterns of powders: in the initial state, sample No. 1 – after mechanical treatment; samples No. 2, 3 – after mechanical treatment with preliminary hydrogenation for 90 and 180 minutes respectively

присутствуют дифракционные отражения аустенитной фазы TiNi, следы мартенситной фазы TiNi, Ti₂Ni и Ni₃Ti. На рентгенограмме порошка после механической обработки (МО) фазовый состав не изменился (образец № 1), при этом видно, что полуширины линий увеличились незначительно – не более чем на 19 %. На рентгенограммах порошков после МО с предварительным гидрированием (образцы № 2 и 3), присутствуют два интенсивных пика на углах 32,1° и 45,8°, которые принадлежат кубической фазе гидроксида Ti₂NiH_x с индексами отражения (400) и (531).

Относительное содержание фазы Ti₂Ni возрастает с 36 ± 5 % (исходное состояние порошка) до 42 ± 5 %, а TiNi (аустенит + мартенсит) уменьшается с 62 ± 5 % (исходное состояние порошка) до 54 ± 5 % в процессе механической обработки гидрированного порошка в течение 180 мин. После механической обработки исходного и гидрированного порошка в течение 90 мин содержание практически не изменяется относительно исходного состояния порошка, кроме того, во всех порошках присутствует небольшое количество фазы Ni₃Ti – не более 5 %.

После гидрирования угловые положения линий различных фаз смещаются (рис. 2), поэтому

были рассчитаны параметры кристаллических решеток фаз, результаты представлены в табл. 1. После механической обработки исходного порошка и гидрированных порошков параметр решетки мартенситной фазы определить затруднительно вследствие значительного уширения дифракционных линий, поэтому в таблице эта величина обозначена «вопросительным» знаком. Из таблицы видно, что параметры кристаллических решеток всех обнаруженных фаз в порошке в исходном состоянии хорошо согласуются с литературными данным [25–28]. После механической обработки порошка параметры решеток фаз TiNi (аустенит), Ti₂Ni и Ni₃Ti в пределах ошибки не изменяются. После МО гидрированного порошка в течение 180 мин параметр решетки фазы Ni₃Ti уменьшается с 0,8316 (исходное состояние порошка) до 0,8241 нм, а параметр решетки фазы Ti₂Ni увеличился с 1,1333 (исходное состояние порошка) до 1,1457 нм, т. е. в процессе механической обработки гидрированного порошка значительно изменяется параметр решетки только фазы Ti₂Ni, а его величина близка к параметру решетки гидроксида со стехиометрией Ti₂NiH_{0,5}, значение которого составляет 1,1500 нм (ICDD PDF2 270346) [29, 30].

В табл. 2 представлены данные о микроструктурных параметрах фаз. Здесь же представлена оценка плотности дислокаций (ρ), расчет которой производился в соответствии с [31] по первой линии рентгеновских спектров в предположении, что их ширина обусловлена только размером ОКР, поэтому величина плотности завышена. Из таблицы видно, что полуширина фазы TiNi (аустенит) в пределах ошибки не изменяется в процессе механической обработки исходного и гидрированных порошков, в то время как полуширина фазы Ni₃Ti увеличивается с 0,084° (исходное состояние порошка) до 0,260° (механическая обработка гидрированного порошка в течение 90 мин), а затем снижается до 0,143° (механическая обработка гидрированного порошка в течение 180 мин).

Рассчитанный размер ОКР для фаз TiNi и Ti₂Ni в пределах ошибки не изменяется и составляет 29 ± 5 нм и 11 ± 5 нм для всех порошков, в то время как для фазы Ni₃Ti после МО уменьшается с 108 ± 5 до 49 ± 5 нм, после МО гидрированных порошков уменьшается до 35 ± 5 нм при 90 мин, увеличивается до 63 ± 5 нм (180 мин).

Параметры кристаллических решеток формирующихся фаз

Lattice parameters of the forming phases

Вид обработки	Параметр решетки фазы, нм
Исходное состояние	TiNi (аустенит): $a = 0,3007 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
	TiNi (мартенсит): $a = 0,2690 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $b = 0,4570 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $c = 0,4122 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $\beta = 87, 4^\circ$
	Ti ₂ Ni: $a = 1,1333 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
	Ni ₃ Ti: $a = 0,5099 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $c = 0,8308 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $c/a = 1,6293$
Механическая обработка	TiNi (аустенит): $a = 0,3009 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
	TiNi (мартенсит): ?
	Ti ₂ Ni: $a = 1,1338 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
	Ni ₃ Ti: $a = 0,5108 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $c = 0,8316 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $c/a = 1,6280$
Механическая обработка с предварительным гидрированием 90 минут	TiNi (аустенит): $a = 0,2995 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
	TiNi (мартенсит) ?
	Ti ₂ Ni: $a = 1,1393 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
	Ni ₃ Ti: $a = 0,5067 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $c = 0,8241 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $c/a = 1,6265$
Механическая обработка с предварительным гидрированием 180 минут	TiNi (аустенит): $a = 0,3004 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
	TiNi (мартенсит): ?
	Ti ₂ Ni: $a = 1,1457 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
	Ni ₃ Ti: $a = 0,5098 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $c = 0,8280 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ $c/a = 1,6241$

Таблица 2

Table 2

Данные о микроструктурных параметрах фаз

The microstructural parameters of phases

Вид обработки	FWHM (град)		
	TiNi (аустенит) (110)	Ni ₃ Ti (202)	Ti ₂ Ni (511)
Исходное состояние	0,300 ± 0,025 (3,4 · 10 ¹¹) см ⁻²	0,084 ± 0,025 (0,3 · 10 ¹¹) см ⁻²	0,726 ± 0,025 (20,2 · 10 ¹¹) см ⁻²
Механическая обработка	0,296 ± 0,025 (3,3 · 10 ¹¹) см ⁻²	0,185 ± 0,025 (1,3 · 10 ¹¹) см ⁻²	0,917 ± 0,025 (32,6 · 10 ¹¹) см ⁻²
Механическая обработка с предварительным гидрированием 90 мин	0,314 ± 0,025 (3,7 · 10 ¹¹) см ⁻²	0,260 ± 0,025 (2,5 · 10 ¹¹) см ⁻²	0,904 ± 0,025 (31,2 · 10 ¹¹) см ⁻²
Механическая обработка с предварительным гидрированием 180 мин	0,330 ± 0,025 (4,1 · 10 ¹¹) см ⁻²	0,143 ± 0,025 (0,8 · 10 ¹¹) см ⁻²	0,690 ± 0,025 (18,0 · 10 ¹¹) см ⁻²

Несмотря на то что абсолютный рост плотности дефектов в фазе Ni₃Ti больше, чем в фазах TiNi и Ti₂Ni, величина плотности дислокаций для фазы Ti₂Ni больше в 6 раз, чем в фазе TiNi, и в 67 раз, чем в Ni₃Ti в исходном состоянии. По-видимому, высокое значение плотности дефектов в исходном состоянии в фазе Ti₂Ni способствует интенсивному взаимодействию водорода именно с этой фазой [20], что также способствует более интенсивному дроблению при механической обработке порошка за счет формирования хрупкого гидроксида.

Некоторое снижение плотности дефектов при более длительном гидрировании, до 180 мин, по-видимому, обусловлено заполнением дефектов водородом, приводящим к снижению плотности дислокаций, что показано в работах [32–34].

Выводы

Проведенное исследование показало следующее.

1. При механической обработке гидрированного порошка в течение 180 мин средний размер частиц порошка никелида титана уменьшается почти в два раза, в то время как при механической обработке исходного порошка средний размер почти не изменяется.

2. Параметры решеток фаз TiNi (аустенит), Ti₂Ni и Ni₃Ti в порошке после механической об-

работки не изменяются и находятся в хорошем соответствии с литературными данными. После механической обработки гидрированных порошков возрастает только параметр решетки фазы Ti₂Ni, а его величина близка к параметру решетки гидроксида со стехиометрией Ti₂NiH_{0,5}.

3. Оцененная плотность дислокаций в фазе Ti₂Ni почти на порядок больше, чем для фаз TiNi и Ni₃Ti.

Таким образом, предварительное гидрирование может быть эффективным методом измельчения порошков за счет формирования хрупкого гидроксида и подавления процесса агрегации мелких частиц при высокоинтенсивной механической обработке.

Список литературы

1. Wade N., Adachi Y., Hosoi Z. A role of hydrogen in shape memory effect of Ti-Ni alloys // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1990. – Vol. 24 (6). – P. 1051–1055. – DOI: 10.1016/0956-716x(90)90298-u.
2. Hydrogen embrittlement of work-hardened Ni-Ti alloy in fluoride solutions / K. Yokoyama, K. Kaneko, T. Ogawa, K. Moriyama, K. Asaoka, J. Sakai // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26. – P. 101–108. – DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.009.
3. Закономерности водородного охрупчивания аустенитных нержавеющей сталей с ультрамелкозернистой структурой разной морфологии / Е.Г. Астафурова, Е.В. Мельников, С.В. Астафуров, И.В. Раточка, И.П. Мишин, Г.Г. Майер, В.А. Москвина,

Г.Н. Захаров, А.И. Смирнов, В.А. Батаев // Физическая мезомеханика. – 2018. – Т. 21, № 2. – С. 103–117. – DOI: 10.24411/1683-805X-2018-12011.

4. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.

5. Гадельшин М.Ш., Анисимова Л.И., Бойцова Е.С. Водородное пластифицирование титановых сплавов // Международный научный журнал альтернативная энергетика и экология. – 2004. – Т. 17. – № 9. – С. 26–29.

6. Влияние водорода на структуру закаленного сплава на основе орторомбического алюминид титана и фазовые превращения при последующем нагреве / О.Г. Хаджиева, А.Г. Илларионов, А.А. Попов, С.В. Гриб // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114, № 6. – С. 577–582. – DOI: 10.7868/S0015323013060077.

7. Functional role of polycrystal grain boundaries and interfaces in micromechanics of metal ceramic composites under loading / V.E. Panin, V.E. Egorushkin, D.D. Moiseenko, P.V. Maksimov, S.N. Kulkov, S.V. Panin // Computational Materials Science. – 2016. – Vol. 116. – P. 74–81. – DOI: 10.1016/j.comatsci.2015.10.

8. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys // Progress in Materials Science. – 2005. – Vol. 50 (5). – P. 511–678. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.

9. El-Eskandarany M.S. Structure and properties of nanocrystalline TiC full-density bulk alloy consolidated from mechanically reacted powders // Journal of Alloys and Compounds. – 2000. – Vol. 305. – P. 225–238. – DOI: 10.1016/S0925-8388(00)00692-7.

10. Nobuki T., Crivello J.-C., Cuevas F. Fast synthesis of TiNi by mechanical alloying and its hydrogenation properties // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P. 10770–10776. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.203.

11. Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy / A. Kumar, K. Shashikala, S. Banerjee, J. Nuwad, P. Das, C.G.S. Pillai // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – P. 3677–3682. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.135.

12. Destructive hydrogenation as method for improvement of TiNi exploitation properties / T.I. Bratanich, O.I. Get'man, T.V. Permyakova, V.V. Skorokhod // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – P. 3941–3946. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.04.033.

13. Hydrogenation properties of nanostructured Ti₂Ni-based alloys and nanocomposites / M. Balcerzak, J. Jakubowicz, T. Kachlicki, M. Jurczyk // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 280. – P. 435–445. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.135.

14. Diffusion during powder metallurgy synthesis of titanium alloys / O.M. Ivasishin, D. Eylon, V.I. Bon-

darchuk, D.G. Savvakina // Defect Diffusion Forum. – 2008. – Vol. 277. – P. 177–185. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/ddf.277.177.

15. Role of surface contamination in titanium PM / O.M. Ivasishin, D.G. Savvakina, M.M. Gumenyak, O.B. Bondarchuk // Key Engineering Materials. – 2012. – Vol. 520. – P. 121–132. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.520.121.

16. Ivasishin O.M., Moxson V.S. Low-cost titanium hydride powder metallurgy // Titanium Powder Metallurgy. – Amsterdam; Boston: Elsevier, 2015. – P. 117–148. – DOI: 10.1016/b978-0-12-800054-0.00008-3.

17. Sun P., Fang Z.Z., Koopman M. A comparison of hydrogen sintering and phase transformation (HSPT) processing with vacuum sintering of CP-Ti // Advanced Engineering Materials. – 2013. – Vol. 15. – P. 1007–1013. – DOI: 10.1002/adem.201300017.

18. Paramore J.D., Fang Z.Z., Sun P. Hydrogen sintering of titanium and its alloys // Titanium Powder Metallurgy. – Amsterdam; Boston: Elsevier, 2015. – P. 163–182. – DOI: 10.1016/b978-0-12-800054-0.00010-1.

19. Баймаков Ю.В., Жулин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. – М.: Металлургиздат, 1962. – 617 с.

20. 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.

21. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. Контроль и управление качеством материалов. – Казань: КГТУ, 2007. – 389 с. – ISBN 978-5-7882-0255-0.

22. Абдульменова Е.В., Кульков С.Н. Закономерности изменения структуры после механической активации порошкового TiNi и его взаимодействие с водородом // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62, № 8. – С. 137–142. – DOI: 10.17223/00213411/62/8/137.

23. Tabular processor for X-ray diffractometry. – URL: <http://slavic.me/rtp/index.htm> (accessed: 12.08.2021).

24. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // Kolloidchemie Ein Lehrbuch. – Berlin; Heidelberg: Springer, 1912. – P. 387–409. – DOI: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.

25. Stuewe H.-P., Shimomura Y. Lattice constants of the body-centered-cubic phases FeTi, CoTi, and NiTi // Zeitschrift für Metallkunde. – 1960. – Vol. 51. – P. 180–181.

26. Muller M.H., Knott H.W. Powder metallurgy and metal ceramics // Transactions of the Metallurgical Society of AIME 227. – 1963. – Vol. 674. – P. 674–677.

27. Laves F., Wallbaum H.J. Die Kristallstruktur von Ni₃Ti und Si₂Ti // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. – 1939. – Vol. 101. – P. 78–93. – DOI: 10.1524/zkri.1939.101.1.78.

28. *Michal G.M., Sinclair R.* The structure of TiNi martensite // *Acta Crystallographica. Section B: Structural Science.* – 1981. – Vol. 37. – P. 1803–1807. – DOI: 10.1107/S0567740881007292.
29. Wasserstoff in intermetallischen phasen am beispiel des systems titan-nickel-wasserstoff / H. Buchner, M. Gutjahr, K. Beccu, H. Saufferer // *Zeitschrift Fur Metallkunde.* – 1972. – Vol. 63. – P. 497–500.
30. Mechanism of early capacity loss of Ti_2Ni 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.
31. *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). – P. 34–46. – DOI: 10.1080/14786435608238074.
32. Взаимодействие водорода с металлами / В.Н. Агеев, И.Н. Бекман, О.П. Бурмистрова и др.; отв. ред. А.П. Захаров. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
33. *Tomita M., Yokoyama K., Sakai J.* Effects of potential, temperature and pH on hydrogen absorption and thermal desorption behaviors of Ni-Ti superelastic alloy in 0.9 % NaCl solution // *Corrosion Science.* – 2008. – Vol. 50. – P. 2061–2069. – DOI: 10.1016/j.corsci.2008.04.022.
34. Defect studies of H implanted niobium / I. Prochazka, J. Cizek, V. Havranek, W. Anwand // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2015. – Vol. 645. – P. S69–S71. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.197.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2021 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Obrabotka metallov -

Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Hydrogen and its effect on the grinding of Ti-Ni powder

Ekaterina Abdulmenova ^{a, *}, Sergey Kulkov ^b

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 2/4 pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-9594-5706>, Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0002-4635-6569>, kulkov@ispms.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 07 April 2021

Revised: 23 April 2021

Accepted: 30 July 2021

Available online: 15 September 2021

Keywords:

Ni-Ti powder

Mechanical treatment

Hydrogenation

Hydrogen

Coherently diffracting domain

Lattice parameter

Phase composition

Funding

The results were obtained in the framework of the Integrated Project “Establishment of import-substituting high-tech full-cycle production of complex-shaped indexable carbide cutting inserts for priority industries” (Agreement No. 075-11-2019-036 dated November 27, 2019) implemented by the ISPMS SB RAS at the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of Decree of the Government of the Russian Federation No. 218 dated April 09, 2010.

Acknowledgements

Research were conducted at core facility “Structure, mechanical and physical properties of materials”.

ABSTRACT

Introduction. Industrial nickel-titanium alloy PN55T45 closed to the equiatomic composition is widely used for the manufacture of products by powder metallurgy. To achieve high physical and mechanical properties of the material obtained by this method, it is necessary to use fine powders, which can be obtained by implementing high-intensity grinding in a planetary ball mill. However, during such treatment, contamination, powder oxidation and particle aggregation, etc. are possible. To solve this problem, preliminary hydrogenation is proposed for subsequent grinding in a planetary ball mill. **The aim of the work** is to study the effect of hydrogen on the grinding of titanium nickelide powder. **Materials and methods.** The morphology and average particle size of the powders were studied by scanning electron microscopy. The structure and phase composition of the powders were investigated by the methods of X-ray structural and X-ray phase analysis. The data of X-ray structural analysis were used to estimate the dislocation density. **Results and discussions.** It is shown that the use of pre-hydrogenation for 180 minutes before machining allows reducing the average particle size by about a half. After mechanical treatment of the powder, the parameters of the crystal lattices of the TiNi (austenite), Ti₂Ni and Ni₃Ti phases do not change within the error range. After mechanical treatment of the powder with preliminary hydrogenation, the crystal lattice parameter of only the Ti₂Ni phase changes significantly, in particular, at 180 minutes of hydrogenation, the lattice parameter increases to $1.1457 \pm 5 \times 10^{-4}$ nm, which corresponds to the stoichiometry of the Ti₂NiH_{0.5} hydride with a lattice parameter of 1.1500 nm. The highest dislocation density estimated by X-ray diffraction analysis is contained in the Ti₂Ni (511) phase than in the TiNi (austenite) (110) and Ni₃Ti (202) phases. Thus, preliminary hydrogenation can be an effective method of powder grinding due to the formation of brittle hydride and suppression of the aggregation of fine particles during high-intensity mechanical treatment.

For citation: Abdulmenova E.V., Kulkov S.N. Hydrogen and its effect on the grinding of Ti-Ni powder. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)* = *Metal Working and Material Science*, 2021, vol. 23, no. 3, pp. 100–111. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-100-111. (In Russian).

* Corresponding author

Abdulmenova Ekaterina V., Postgraduate student, Research assistant
 Institute of Strength Physics and Materials Science
 of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
 2/4 pr. Akademicheskii,
 634055, Tomsk, Russian Federation
 Tel.: 8 (3822) 286-988, e-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@ispms.ru

References

1. Wade N., Adachi Y., Hosoi Z. A role of hydrogen in shape memory effect of Ti-Ni alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990, vol. 24 (6), pp. 1051–1055. DOI: 10.1016/0956-716x(90)90298-u.
2. Yokoyama K., Kaneko K., Ogawa T., Moriyama K., Asaoka K., Sakai J. Hydrogen embrittlement of work-hardened Ni-Ti alloy in fluoride solutions. *Biomaterials*, 2005, vol. 26, pp. 101–108. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.009.
3. 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, no. 4, pp. 113–126. DOI: 10.1134/S1029959919040076. Translated from *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2018, vol. 21, no. 2, pp. 103–117. DOI: 10.24411/1683-805X-2018-12011.
4. Kolachev B.A. *Vodorodnaya khrupkost' metallov* [Hydrogen embrittlement of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 216 p.
5. Gadel'shin M.Sh., Anisimova L.I., Boitsova E.S. Vodorodnoe plastifitsirovanie titanovykh splavov [Hydrogen plasticisation of titanium alloys]. *Mezhdunarodnyi nauchnyi zhurnal al'ternativnaya energetika i ekologiya = International Scientific Journal Alternative Energy and Ecology*, 2004, vol. 17, no. 9, pp. 26–29.
6. Khadzhieva O.G., Illarionov A.G., Popov A.A., Grib S.V. Effect of hydrogen on the structure of quenched orthorhombic titanium aluminide-based alloy and phase transformations during subsequent heating. *The Physics of Metals and Metallography*, 2013, vol. 114, no. 6, pp. 577–582. DOI: 10.1134/S0031918X13060070. Translated from *Fizika metallov i metallovechenie*, 2013, vol. 114, no. 6, pp. 577–582. DOI: 10.7868/S0015323013060077.
7. Panin V.E., Egorushkin V.E., Moiseenko D.D., Maksimov P.V., Kulkov S.N., Panin S.V. Functional role of polycrystal grain boundaries and interfaces in micromechanics of metal ceramic composites under loading. *Computational Materials Science*, 2016, vol. 116, pp. 74–81. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.10.
8. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 2005, vol. 50 (5), pp. 511–678. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.
9. El-Eskandarany M.S. Structure and properties of nanocrystalline TiC full-density bulk alloy consolidated from mechanically reacted powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, vol. 305, pp. 225–238. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)00692-7.
10. Nobuki T., Crivello J.-C., Cuevas F. Fast synthesis of TiNi by mechanical alloying and its hydrogenation properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, pp. 10770–10776. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.203.
11. Kumar A., Shashikala K., Banerjee S., Nuwad J., Das P., Pillai C.G.S. Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 3677–3682. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.135.
12. Bratanich T.I., Get'man O.I., Permyakova T.V., Skorokhod V.V. Destructive hydrogenation as method for improvement of TiNi exploitation properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, pp. 3941–3946. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.04.033.
13. Balcerzak M., Jakubowicz J., Kachlicki T., Jurczyk M. Hydrogenation properties of nanostructured Ti₂Ni-based alloys and nanocomposites. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 280, pp. 435–445. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.135.
14. Ivasishin O.M., Eylon D., Bondarchuk V.I., Savvakina D.G. Diffusion during powder metallurgy synthesis of titanium alloys. *Defect Diffusion Forum*, 2008, vol. 277, pp. 177–185. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ddf.277.177.
15. Ivasishin O.M., Savvakina D.G., Gumenyak M.M., Bondarchuk O.B. Role of surface contamination in titanium PM. *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 520, pp. 121–132. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.520.121.
16. Ivasishin O.M., Moxson V.S. Low-cost titanium hydride powder metallurgy. *Titanium Powder Metallurgy*. Amsterdam, Boston, Elsevier, 2015, pp. 117–148. DOI: 10.1016/b978-0-12-800054-0.00008-3.
17. Sun P., Fang Z.Z., Koopman M. A comparison of hydrogen sintering and phase transformation (HSPT) processing with vacuum sintering of CP-Ti. *Advanced Engineering Materials*, 2013, vol. 15, pp. 1007–1013. DOI: 10.1002/adem.201300017.
18. Paramore J.D., Fang Z.Z., Sun P. Hydrogen sintering of titanium and its alloys. *Titanium Powder Metallurgy*. Amsterdam, Boston, Elsevier, 2015, pp. 163–182. DOI: 10.1016/b978-0-12-800054-0.00010-1.
19. Baimakov Yu.V., Zhurin A.I. *Elektroliz v gidrometallurgii* [Electrolysis in hydrometallurgy]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962. 617 p.

20. 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.
21. Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E. *Kontrol' i upravlenie kachestvom materialov* [Control and management of the quality of materials]. Kazan, Kazan State Technological University Publ., 2007. 389 p. ISBN 978-5-7882-0255-0.
22. Abdulmenova E.V., Kulkov S.N. Ti-Ni powder structure after mechanical activation and interaction with hydrogen. *Russian Physics Journal*, 2019, vol. 62, no. 8, pp. 1455–1460. DOI: 10.1007/s11182-019-01873-y. Translated from *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*, 2019, vol. 62, no. 8, pp. 137–142. DOI: 10.17223/0213411/62/8/137.
23. *Tabular processor for X-ray diffractometry*. Available at: <http://slavic.me/rtp/index.htm> (accessed 12.08.2021).
24. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Berlin, Heidelberg, Springer, 1912, pp. 387–409. DOI: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.
25. Stuewe H-P., Shimomura Y. Lattice constants of the body-centered-cubic phases FeTi, CoTi, and NiTi. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1960, vol. 51, pp. 180–181.
26. Muller M.H., Knott H.W. Powder metallurgy and metal ceramics. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 227, 1963, vol. 674, pp. 674–677.
27. Laves F., Wallbaum H.J. Die Kristallstruktur von Ni_3Ti und Si_2Ti . *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 1939, vol. 101, pp. 78–93. DOI: 10.1524/zkri.1939.101.1.78.
28. Michal G.M., Sinclair R. The structure of TiNi martensite. *Acta Crystallographica. Section B: Structural Science*, 1981, vol. 37, pp. 1803–1807. DOI: 10.1107/S0567740881007292.
29. Buchner H., Gutjahr M., Beccu K., Saufferer H. Wasserstoff in intermetallischen Phasen am Beispiel des Systems Titan-Nickel-Wasserstoff. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1972, vol. 63, pp. 497–500.
30. Luan B., Cui N., Zhao H., Liu H.K., Dou S.X. Mechanism of early capacity loss of Ti_2Ni hydrogen-storage alloy electrode. *Journal of Power Sources*, 1995, vol. 55, pp. 101–106. DOI: 10.1016/0378-7753(94)02162-v.
31. 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.
32. Zakharov A.P., ed. *Vzaimodeistvie vodoroda s metallami* [Interaction of hydrogen with metals]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 296 p.
33. Tomita M., Yokoyama K., Sakai J. Effects of potential, temperature and pH on hydrogen absorption and thermal desorption behaviors of Ni-Ti superelastic alloy in 0.9 % NaCl solution. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 2061–2069. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.04.022.
34. Prochazka I., Cizek J., Havranek V., Anwand W. Defect studies of H implanted niobium. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 645, pp. S69–S71. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.197.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2021 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).