

СКЛАД TiH_x В ІЗОТЕРМІЧНИХ УМОВАХ СТУПІНЧАСТОГО НАГРІВАННЯ В ПОВІТРІ

**В.В. Гарбуз, В.А. Петрова, О.В. Яковлев, С.В. Нужда, Л.Н. Кузьменко,
І.А. Морозов, В.Д. Курочкін, В.В. Скороход, Ю.М. Солонін**

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
Національної академії наук України
вул. Кржижановського 3, 03142 Київ-142, e-mail: wpetrowa@ukr.net*

Побудована діаграма „температура – склад твердої фази” в системі: TiH_x ($x = 2,00 - 0,64$) – повітря за допомогою методу ступінчатого нагріву, з використанням кількісних методів окисно-відновної екстракції, газової хроматографії та кулонометрії при експериментальному визначенні Н, О, N, С газо-утворюючих елементів.

Вступ

Методи гелій- і воднево-термічної обробки (He)ТО і (H)ТО, поверхні металевих порошоків та тугоплавких безкисневих сполук дозволяють поліпшити параметри та експлуатаційні характеристики спечених матеріалів [1]. Використання цих методів впливає на склад і властивості фаз твердих розчинів TiH_x , які використовуються як джерела чистого H_2 [2]. Метою досліджень стало вивчення поведінки гідридів титану в умовах газової термічної обробки в атмосфері гелію та повітря, які до нинішнього часу не були проведені.

У роботі представлені результати визначення складу порошку титану та виготовлених на його основі п'яти вихідних зразків TiH_x в ізотермічних умовах ступінчатого нагрівання на повітрі. Запропоновано спосіб побудови залежності “температура – склад” з використанням кількісних методів окисно-відновної екстракції, газової хроматографії та кулонометрії (ВЕ-ГХ і ОЕ-КМ).

Методи експерименту

Відновну екстракцію зразків вуглецем проводили при $T = 2000...3800$ К, $\tau = 7...14$ с у потоці He з наступним газо-хроматографічним розділенням та визначенням Н, N, О в вигляді H_2 , N_2 , CO. Окислювальна екстракція проб проводилася при $T = 1300...1600$ К у потоці O_2 з наступною кулонометрією вуглецю у вигляді CO_2 [4].

З урахуванням кінетичних характеристик дегідрування і окиснення TiH_x [3] визначено склад 175 зразків, відпалених у діапазоні 293 – 1473 К з кроком 50 К, $\tau = 30$ хв, металічного Ti та TiH_x до TiO_2 . Середнє квадратичне відхилення значень масової частки χ_H , χ_N , χ_O , χ_C становило $\pm 3,0$ %.

Вихідні зразки

Як вихідний був використаний порошок “йодидного” Ti, де 75 % становили частки розміром 12 мкм, що пройшов (He)ТО поверхні при 1223 К, $P = 100$ кПа, $\tau = 3$ год. Водневу термічну обробку титану здійснено за технологією [2] до сполуки $TiH_{2,02\pm 0,02}$. Окремі порції TiH_2 були знову піддані (He)ТО при температурах 773, 973, 1123 і 1173 К. Таким чином були отримані зразки TiH_x , де x становив 1,75; 1,50; 1,00 і 0,64 відповідно (рис. 1). За зразок порівняння був використаний близький за фракційним складом порошок $TiH_{1,89\pm 0,02}$ Запорізького титано-магнієвого заводу (ЗТМЗ).

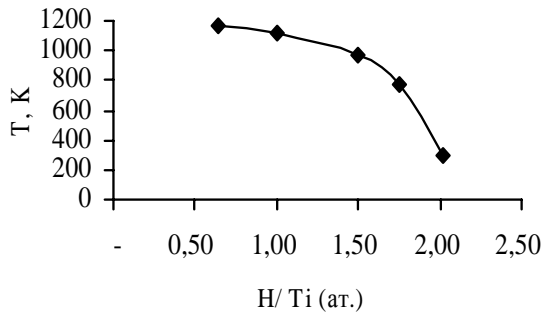


Рис. 1. Температурна залежність складу TiH_x в результаті (He)ТО $TiH_{2,02}$ в області 293 – 1173 К, $P = 100$ кПа, при $\tau = 3$ год.

З нашого досвіду за даними ВЕ – ГХ відомо про подібні матеріали, що пройшли (Ar)ТО або розмел в атмосфері Ar, тимчасово містять помітні кількості аргону.

У літературі є дані про наявність He в TiH_x після (He)ТО [3], які донині залишаються спірними. За допомогою методу мас-спектрометрії тліючого розряду (прилад VG-9000, Велика Британія) було встановлено вміст He у всіх вихідних зразках, що не перевищував $1,0 \cdot 10^{-6}$ % мас.

Результати та обговорення

Результати виміру складу семи зразків TiH_xO_y , де $x = 2,00; 1,90; 1,75; 1,50; 1,00; 0,64$ і $0,00$, для яких $y \sim 0,001(0,0006)$ після ізотермічної ступінчатої ТО на повітрі представлені у вигляді залежності “температура – склад (x, y)” в табл. 1 та на рис. 2. Параметр $x = H/Ti$ (ат.) та $y = O/Ti$ (ат.) описують сполуку TiH_xO_y .

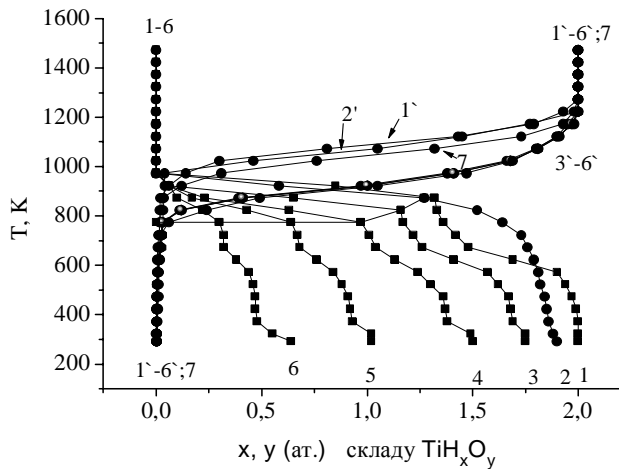


Рис. 2. Залежність „температура – склад” взаємодії в системі TiH_x – повітря. 1–6 – дегідрування зразків, де $x = 2,00$ (1); 1,90 (2); 1,75 (3); 1,54 (4); 1,00 (5); 0,64 (6), y – окиснення відповідних TiH_x (1' – 6') та металічного титану (7).

Обернені процеси карбонізації та азотування мали фоновий характер. До температур 773 – 973 К χ_C і χ_N не перевищували 0,01 і 0,20 % мас. і на рис. 2 не наведені.

Як видно з рис. 2, зміна параметра x має складний характер з перегинами та стабілізацією складу в деяких інтервалах температур. Умовне віднесення складу зразків до різних фаз твердих розчинів TiH_x проведено за даними роботи [5] (табл. 2, 3). Так зразок $TiH_{2,00}$ стабільний до 423 К і не опускається нижче $x = 1,94$ при 473 К. При досягненні температури 573 К, вище евтектоїдного переходу, $x = 1,9$. Подальший підйом температури призводить до зменшення параметру x , який по ввігнутій кривій досягає значення $x = 1,32$ при 873 К. Зразок порівняння $TiH_{1,90}$ Запорізького титано-магнієвого заводу, поверхня якого не була піддана газовій ТО, втрачає водень лінійно до 673 К, де $x = 1,74$ і по ввігнутій кривій досягає близького до зразка $TiH_{2,00}$ значення $x = 1,27$ при 873 К. Верхня межа окисдно-гідридної області існування твердих розчинів TiH_xO_y описується параметрами $x = 1,32 \dots 0,00$; $y = 0,04 \dots 0,14$ при 873 – 973 К. У всіх зразках TiH_x при 973 К водень не виявлено ($x = 0$).

Таблиця 1. Експериментальні результати складу зразків TiH_x в ізотермічних умовах ступінчатого нагрівання в повітрі

№	Т, К	Склад TiH_xO_y $x = H/Ti$; $y = O/Ti$ (ат.)													
		Ti		$TiH_{1,90}$ (ЗТМЗ)		$TiH_{2,02}$		$TiH_{1,75}$		$TiH_{1,5}$		$TiH_{1,0}$		$TiH_{0,64}$	
		у	х	у	х	у	х	у	х	у	х	у	х	у	
1	293	0,001	1,90	0,001	2,00	0,001	1,75	0,001	1,50	0,001	1,02	0,001	0,64	0,001	
2	323	0,001	1,88	0,0008	2,00	0,004	1,75	0,003	1,49	0,002	1,02	0,002	0,55	0,002	
3	373	0,002	1,86	0,001	2,00	0,006	1,69	0,004	1,38	0,002	0,93	0,002	0,48	0,002	
4	423	0,002	1,85	0,003	1,99	0,008	1,68	0,005	1,37	0,002	0,92	0,003	0,47	0,003	
5	473	0,003	1,84	0,004	1,97	0,012	1,67	0,005	1,36	0,002	0,91	0,003	0,47	0,004	
6	523	0,004	1,82	0,007	1,94	0,012	1,62	0,006	1,30	0,005	0,88	0,005	0,46	0,004	
7	573	0,005	1,81	0,012	1,90	0,012	1,57	0,007	1,24	0,008	0,84	0,009	0,44	0,009	
8	623	0,006	1,79	0,016	1,69	0,012	1,41	0,011	1,13	0,014	0,76	0,013	0,38	0,013	
9	673	0,007	1,76	0,020	1,48	0,013	1,26	0,020	1,04	0,025	0,68	0,020	0,32	0,017	
10	723	0,012	1,73	0,026	1,42	0,014	1,22	0,026	1,01	0,028	0,67	0,022	0,32	0,020	
11	773	0,018	1,64	0,030	1,36	0,016	1,17	0,030	0,97	0,03	0,64	0,03	0,30	0,06	
12	823	0,025	1,52	0,033	1,33	0,018	1,16	0,11	0,63	0,12	0,43	0,12	0,22	0,24	
13	873	0,032	1,27	0,036	1,32	0,020	0,65	0,39	0,23	0,41	0,17	0,41	0,10	0,49	
14	923	0,12	0,58	0,040	0,85	0,06	0,06	0,97	0,06	1,00	0,06	1,00	0,06	1,05	
15	973	0,31	0,00	0,040	0,00	0,14	0,00	1,38	0,00	1,41	0,00	1,41	0,00	1,47	
16	1023	0,76	0,00	0,46	0,00	0,30	0,00	1,66	0,00	1,68	0,00	1,68	0,00	1,69	
17	1073	1,32	0,00	1,05	0,00	0,81	0,00	1,80	0,00	1,81	0,00	1,81	0,00	1,80	
18	1123	1,73	0,00	1,45	0,00	1,43	0,00	1,90	0,00	1,91	0,00	1,91	0,00	1,90	
19	1173	1,93	0,00	1,77	0,00	1,79	0,00	1,95	0,00	1,97	0,00	1,97	0,00	1,98	
20	1223	1,98	0,00	2,00	0,00	1,93	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	
21	1273	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	
22	1323	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	
23	1373	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	
24	1423	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	
25	1473	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	

Таблиця 2. Умовне віднесення складу TiH_x до типів кристалічної ґратки за даними [5]

Формула фази	$TiH_{0,1}$	$TiH_{0,3}$	TiH	$TiH_{1,5}$	$TiH_{2,0}$
Область існування фаз $X = H/Ti$ (ат.)	0 – 0,1	0,1 – 0,79	0,79 – 1,00	1,00 – 1,94	1,94 – 2,04
Фаза	α	β	γ	δ	ϵ
Тип ґратки	ГЦУ	ОЦК	ГЦТ с : а > 1	ГЦК	ГЦТ с : а < 1

Таблиця 3. Умовне віднесення фаз за складом TiH_{xi} . Ізометрична ступінчата ТО на повітрі, крок – 50 К, τ – 30 хв

№	Т, К	TiH_{xi}				
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
1	293	2,02 ϵ	1,75 δ	1,50 δ	1,00 γ	0,64 β
2	323	2,00 ϵ	1,75 δ	1,50 δ	1,00 γ	0,55 β
3	373	2,00 ϵ	1,68 δ	1,37 δ	0,93 γ	0,48 β
4	423	1,99 ϵ	1,67 δ	1,37 δ	0,93 γ	0,47 β
5	473	1,97 ϵ	1,67 δ	1,36 δ	0,93 γ	0,47 β
6	523	1,94 ϵ	1,62 δ	1,30 δ	0,88 γ	0,46 β
7	673	1,48 δ	1,26 δ	1,04 γ	0,68 β	0,32 β
8	723	1,42 δ	1,27 δ	1,01 γ	0,67 β	0,32 β
9	773	1,36 δ	1,17 δ	0,97 γ	0,64 β	0,30 β
10	823	1,33 δ	1,16 δ	0,63 β	0,43 β	0,22 β
11	873	1,32 δ	0,65 β	0,23 β	0,17 β	0,10 α

Зразок $TiH_{1,75}$ за час ТО в діапазоні 293 – 823 К не виходить з області існування δ -фази. При 773 – 823 К $x = 1,17...1,16$ (рис. 2).

Твердий розчин $TiH_{1,50}$ (δ -фаза) при 373 – 473 К має параметр $x = 1,38...1,36$ (δ -фаза), а при 673 – 773 К $x = 1,04...0,97$ (γ -фаза).

Зразок $TiH_{1,00}$ в області 373 – 473 К втрачає водень до $x = 0,93...0,92$ (γ -фаза). З підвищенням температури до 673 – 773 К x зменшується до 0,68 – 0,64 (β -фаза).

Твердий розчин $TiH_{0,64}$ від 373 К до евтектоїдного переходу $\gamma - \beta$ при 573 К має значення $x = 0,48...0,44$, а при 673 – 773 К $x = 0,32...0,30$ (β -фаза).

Вище 773 К у випадку зразків $TiH_{1,75-0,64}$, відбувається активне окиснення титану. Параметр $y = 0,03...0,06$ (773 К) збільшується до $y = 1,38...1,47$ при 973 К. При цьому параметр x зменшується до $x = 0$ при 973 К. Як видно з табл. 1, таке активне окиснення титану в TiH_x відбувається лише в тих зразках, де $x = 1,75...0,64$, що були піддані (He)ТО. Таке зниження температури окиснення у порівнянні з металічним титаном складає 100 К, а у випадку з $TiH_{2,00}$ та $TiH_{1,90}$ (ЗТМЗ), воно дорівнює 150 К. Надалі, з підвищенням температури до 1273 К и вище, значення $y = 2$ (TiO_2 , рутил [2]) для всіх зразків. Нижня межа окисно-гідридної області титанової матриці відмінної від гексагональної щільної упаковки (ГЦУ) при значеннях параметра $x = 0,97...0,30$ не піднімається вище 773 К, з огляду недоліку водню для компенсації окиснення титану. З

ростом параметра x до 1,17 температурна межа окиснення зразків підвищується до 823 К, а при $x = 1,32$ вона піднімається до 873 К, початку окиснення металічного Ті.

Найбільш стійким до окиснення виявився зразок $TiH_{1,90}$ (ЗТМЗ) у якого при 973 К, при $x = 0$; $y = 0,04$. В цих умовах для $TiH_{2,02}$ $y = 0,14$, а для порошку Ті $y = 0,31$. Однак при завершенні окиснення при 1223 К, коли у всіх зразків параметр $y = 2,0$, для $TiH_{2,02}$ він дорівнює 1,93.

Висновки

Газова термообробка поверхні порошоків, зокрема (He)ТО, у певних межах дозволяє керувати складом твердих розчинів порошкоподібних матеріалів типу TiH_x . Термічна обробка поверхні зразків призводить до упорядкування титанової підґратки фаз TiH_x , що має як позитивні (підвищена стійкість ϵ – фази $TiH_{2,0-1,9}$ до 423 К), так і негативні сторони (різка втрата водню при температурі переходу в області 573 К).

За допомогою методу ступінчатого ізотермічного нагрівання (на повітрі) вивчені зміни складу окремих зразків TiH_x в широкій області температур 298 – 1473 К.

Прямі експресні процедури кількісної аналітики газо-утворюючих елементів (Н, N, O, C) дозволили одержати необхідний обсяг інформації для побудови залежності “температура – склад твердої фази у системі: „ TiH_x – повітря”. Інформація може бути корисною при моделюванні умов безпечної експлуатації метало-гідридних систем та нейтронного захисту на об’єктах атомної енергетики.

Література

1. Фуллерены – основа материалов будущего / В.И. Трефилов, Д.В. Щур, Б.П. Тарасов, Ю.М. Шульга, А.В. Черногоренко, В.К. Пишук, С.Ю. Загинайченко. – Киев: АДЕФ, 2001. – 148 с.
2. Trefilov V.A., Skorokhod V.V., Morozov I.A. The role of hydrogen in production of materials for space system engineering by powder metallurgy methods // Космічна наука та технологія. – 2003. – Т. 9, № 2. – С. 355 – 361.
3. Лавренко В.А., Антонова М.М., Шемет В.Ж. Кинетика процессов в гидридных системах. – Киев:, Наук. думка. – 1992. – 188 с.
4. Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суровой Ю.Н. Определение газов в металлах. – М.: Наука. – 1976. – 344 с.
5. Матысина З.А., Щур Д.В. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах. – Днепропетровск: Наука и образование, 2002. – 420 с.

COMPOSITION OF TiH_x UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS OF STEP-BY-STEP HEATING IN AIR

V.V. Garbuz, V.A. Petrova, A.V. Yakovlev, S.V. Nuzhda, L.N. Kuzmenko,
R.A. Morozova, V.D. Kurochkin, V.V. Skorokhod, Yu.M. Solonin

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science
of National Academy of Sciences of Ukraine
Krzhizhanovsky Str. 3, 03142 Kyiv*

The diagram has been built “temperature – composition” of solid state in system of powder TiH_x ($x = 2.00\dots0.64$) – air within was from 298 to 1473 K, by method of isothermal step-by-step heating with use of quantitative red/ox extraction, gas chromatography, and coulometry for experimental H, O, N, C gas-forming determinations.