

УДК 546.543.42

Изучение самоочистки реакционной системы в процессе СВС

А. А. Потехин, Д. А. Горькаев,
А. Ю. Постников, А. И. Тарасова,
А. Я. Малышев

Исследовано распределение неметаллических примесей – кислорода и азота – в образце гидрида титана, полученном методом СВС в разных установках. Показано, что наименьшее содержание контролируемых примесных элементов находится в центральной, более прогретой, части образца.

Исследован процесс самоочистки гидрида титана в процессе СВС. Предложен гипотетический механизм этого процесса и высказано предположение о влиянии величины удельной поверхности на степень самоочистки гидрида титана.

Введение

При синтезе многих тугоплавких соединений методом СВС происходит их самоочистка от примесей: содержание ряда газообразных и легколетучих примесей в конечном продукте оказывается существенно меньше, чем в исходных компонентах [1]. Установлено, что явление самоочистки, в основном, присуще системам, имеющим высокие температуры горения (2500–3500 °С), например, Me–C, Me–Si, Me–B. При этом из реакционной системы преимущественно удаляются примеси, имеющие высокие значения упругости пара, – Mg, Ca, Cu, Pb, Sn, и др.

Самоочистка высокотемпературных СВС систем от неметаллических примесей изучалась в работах [2–4]. При рассмотрении системы Ti–C установлено, что примесь кислорода удаляется из системы в виде CO и CO₂, было сделано предположение об удалении азота в виде N₂ [2].

В работе [1] показано, что самоочистка при СВС может происходить и при более низких температурах. На примере СВС систем Zr–H₂ и Ti–H₂, имеющих температуру горения 900–1200 °С, высказано предположение, что на степень процесса самоочистки может оказывать дополнительное влияние восстановительный характер водородной среды.

Изменение содержания неметаллических примесей в низкотемпературных СВС системах практически не изучалось, поэтому в настоящей работе проведено исследование возможности самоочистки реакционной системы Ti–H₂ от примесей кислорода и азота в процессе СВС гидрида титана.

Постановка задачи

Важнейшими задачами эксперимента являлись:

1. Осуществление синтеза гидрида титана методом СВС в металлическом реакторе и стеклянной установке.
2. Оценка степени возможной самоочистки СВС гидрида титана от примесей кислорода и азота с применением газового анализатора.
3. Предположение возможного механизма процесса самоочистки.

Экспериментальная часть

Для получения гидрида титана использовались два типа установок: металлический реактор высокого давления и стеклянная установка, описанная в [5]. Для синтеза гидрида титана в металлическом реакторе использовались прессованные образцы, имеющие форму таблетки, с $d = 20$ мм, $h = 10$ мм и относительной плотностью $\Delta = 0,7$. В стеклянной установке применялись два типа образцов, помещенных в кварцевые стаканчики: прессованные в таблетки с $d = 8$ мм, $h = 4$ мм и $\Delta = 0,7$ и в порошкообразном виде с $d = 8$ мм и $h = 6$ мм. Проведение синтеза осуществляли с применением порошков титана различных марок, а водород для синтеза получали из ванадиевого генератора путем термического разложения гидрида ванадия. Чистота применяемого для насыщения водорода контролировалась с применением газохроматографического метода анализа. Синтез гидрида титана в металлическом реакторе проводили при начальном давлении водорода 60–70 бар, а в стеклянной установке – 600–700 мбар. Инициирование СВС осуществляли мостиком накаливания, выполненным из нихромовой проволоки. За ходом процесса следили по изменению давления водорода в системе.

Перед инициированием СВС в стеклянной установке образцы (в спрессованном и порошкообразном виде) предварительно нагревали до температуры 150–200 °С с целью удаления адсорбированных на поверхности газов и паров воды. Нагревание осуществляли до установления остаточного давления не выше 10^{-2} Па. Перед проведением эксперимента и после его завершения отбирали пробы газа для проведения масс-спектрометрического анализа.

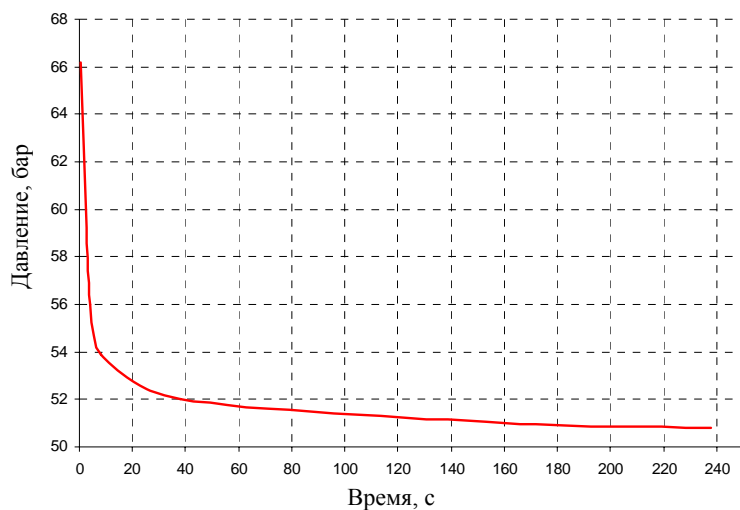
Анализ исходных и полученных в процессе СВС гидридов титана на содержание примесей кислорода и азота осуществляли с использованием анализатора ONH-2000. Содержание водорода в образцах контролировали волнометрическим методом.

Результаты и их обсуждение

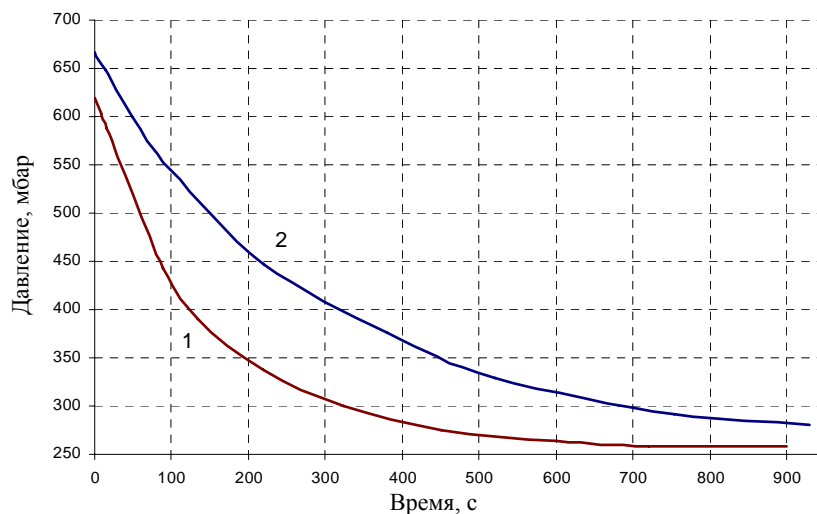
На рис. 1 представлены кривые поглощения водорода титаном в металлическом реакторе и стеклянной установке. По характеру кривых можно сделать вывод, что на скорость образования конечного продукта (гидрида титана TiH_2) влияет скорость отвода тепла из системы. Действительно, после прохождения фронта горения температура таблеток лежит в диапазоне 850–900 °С [1, 5], при котором может существовать только твердый раствор водорода в титане. Дальнейшая стадия догорания, т. е. объемное поглощение, в металлическом реакторе происходит быстрее: выделяющаяся при экзотермическом поглощении водорода теплота рассеивается на стенках реактора.

В табл. 1 представлены результаты определения содержания примесных элементов кислорода и азота в образце гидрида титана, полученном в металлическом реакторе, а также газосодержание, т. е. содержание водорода в $см^3$ на 1 г, в исследуемой области образца. По этим данным было построено распределение водорода и контролируемых примесей по объему образца (рис. 2).

Из приведенных экспериментальных данных следует, что в процессе СВС гидрида титана происходит неравномерное распределение примесных элементов по объему полученного образца. Так как выделяющееся при реакции титана с водородом тепло распределяется неравномерно (соприкасающаяся со стенками металлического реактора периферия разогревается слабее за счет теплоотдачи), то можно предположить, что происходит миграция или перенос примесей в менее прогретые области реакционной системы. Очевидно, что распределение азота и водорода (см. рис. 2) хорошо коррелируют друг с другом и, вероятнее всего, отражают распределение температур по образцу.



а



б

Рис. 1. Кривые поглощения водорода титаном в металлическом реакторе (а) и стеклянной установке (б): 1 – титан в прессованном виде, 2 – титан в виде порошка

Таблица 1

Результаты определения примесных элементов и газосодержания образцов

№ образца	Массовая доля кислорода, %		Массовая доля азота, %		Газосодержание, см ³ /г	
	центр	периферия	центр	периферия	центр	периферия
1	0,61	0,66	0,26	0,32	416,1	406,8
2	0,59	0,66	0,25	0,31	420,6	418,5
3	0,60	0,64	0,17	0,27	424,1	420,3
4	0,59	0,72	0,19	0,20	421,8	417,7
Исх.	0,60		0,31		–	–

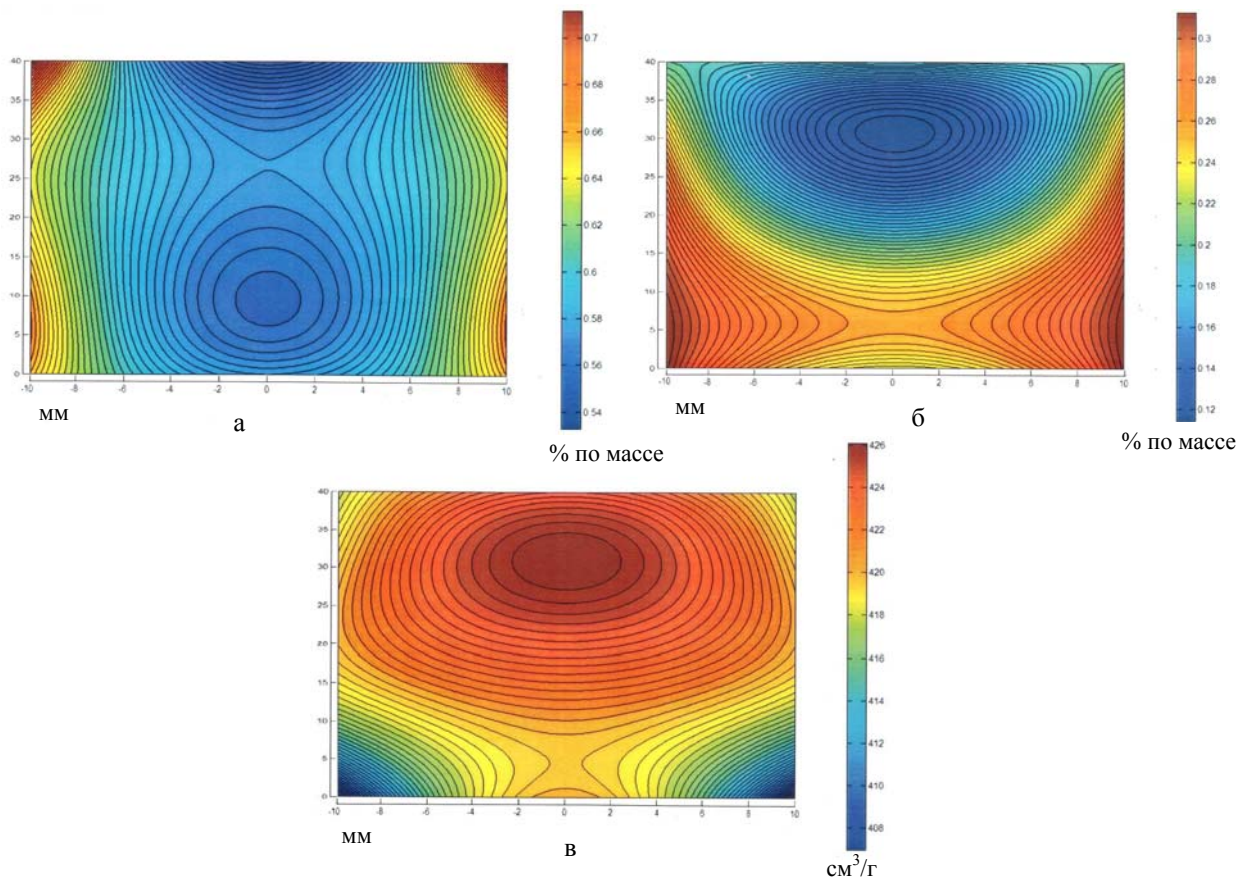


Рис. 2. Распределение кислорода (а), азота (б) и водорода (в) по объему СВС гидрида титана

Иная картина складывается с распределением примеси кислорода, где отсутствует ярко выраженный центр ее концентрации или миграции. Более того, не наблюдается значительного уменьшения содержания примесного кислорода в центральной, более прогретой, части образца. При этом общее количество кислорода в полученном образце несколько увеличивается (0,63 % по массе) по сравнению с исходным порошком титана (0,60 % по массе). Можно предположить, что в силу высокой химической активности гидрида титана по отношению к кислороду загрязнение образцов могло произойти в процессе их пробоподготовки к анализу вследствие кратковременного контакта с воздухом.

Уменьшение общего содержания примеси азота (с 0,31 до 0,25 % по массе) в синтезированном методом СВС гидриде титана говорит о частичном переносе этой примеси в свободный объем реактора, т. е. о самоочистке реакционной системы от примеси азота. Высокое газосодержание центральной части образца также свидетельствует о снижении содержания примеси азота, что, в соответствии с работой [6], увеличивает вероятность растворения водорода в титане.

Для дальнейшего изучения процесса самоочистки были проведены опыты по получению СВС гидрида титана на стеклянной установке с использованием геттера в виде азотной ловушки. Геттер необходимо вводить в систему для улавливания выделившихся в газовую фазу примесей, что может позволить увеличить степень очистки от примесей кислорода и азота.

На рис. 3 представлены данные масс-спектрометрического анализа при использовании в СВС титана в порошкообразном виде, наиболее ярко показывающие изменение состава реакционного газа по сравнению с исходным водородом.

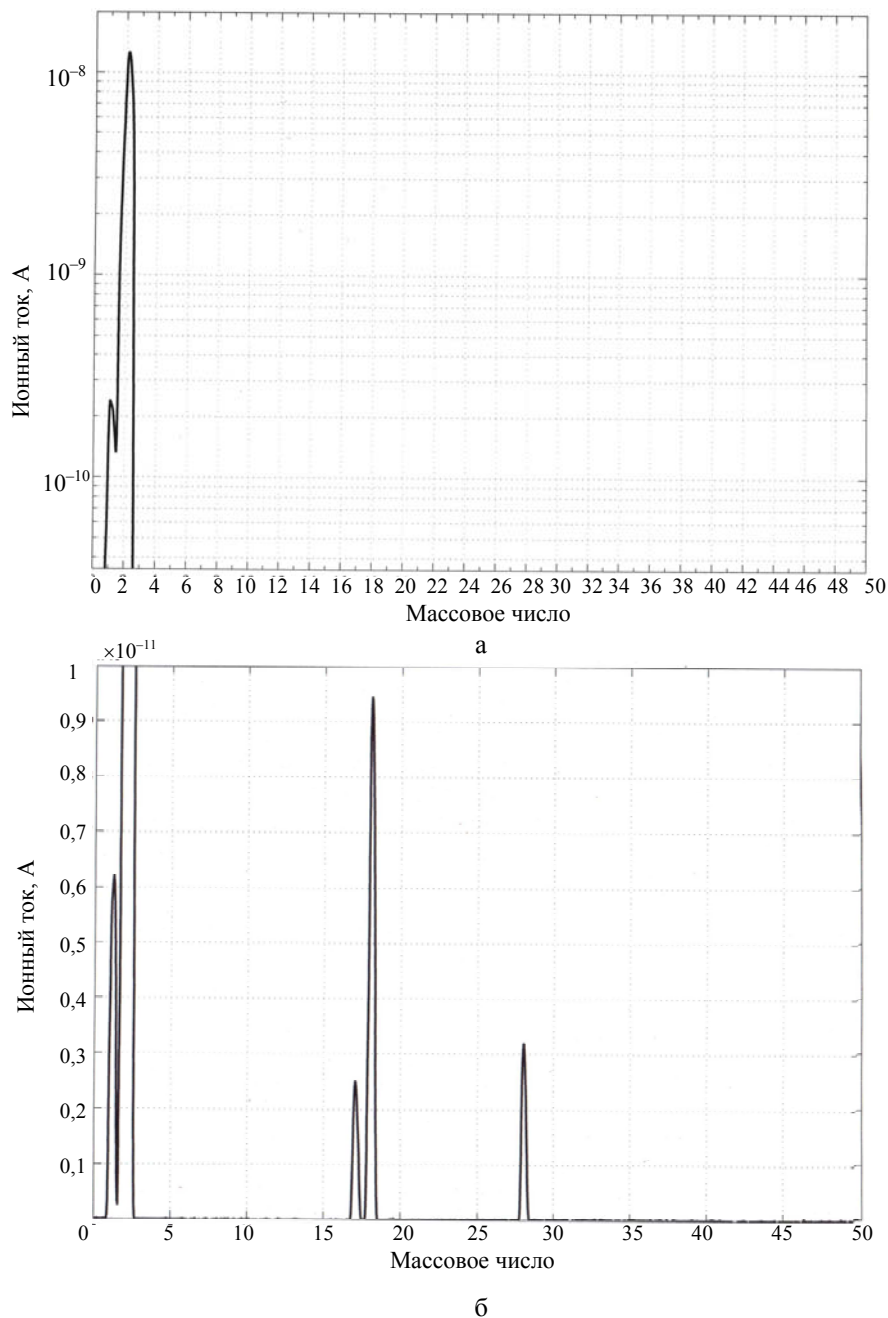


Рис. 3. Результаты масс-спектрометрического анализа реакционного газа до (а) и после (б) СВС

Видно, что после окончания СВС в остаточном водороде появляются примеси с массовыми числами 17, 18 и 28, что может соответствовать молекулам воды, азота, монооксида углерода. Подтверждением возможности уменьшения содержания примеси кислорода в системе TiH_x-H_2

служат результаты работы [7], в которой показано, что в процессе термического разложения гидроксида титана в диапазоне температур 420–520 °С наблюдается снижение массовой доли кислорода с 0,93 до 0,65 % по массе.

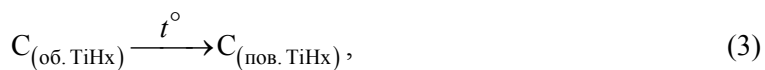
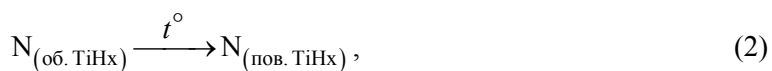
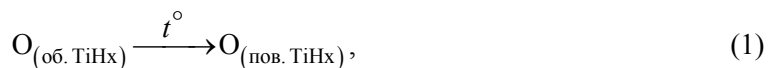
В табл. 2 показано изменение содержания примеси кислорода и азота в гидриде титана, полученном в условиях СВС в стеклянной установке. При этом в случае использования титана в порошкообразном виде степень самоочистки значительно выше, чем при использовании прессованных образцов, что может говорить о влиянии величины удельной поверхности реакционной массы на степень самоочистки конечного продукта.

Таблица 2

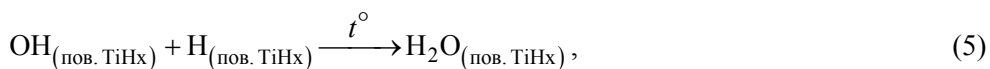
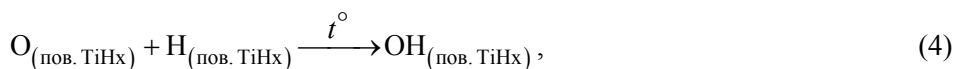
Результаты определения массовой доли кислорода и азота в исходном порошке титана и СВС гидриде титана

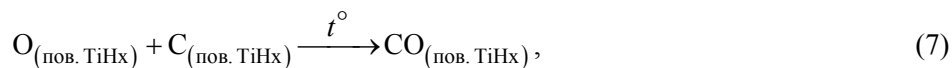
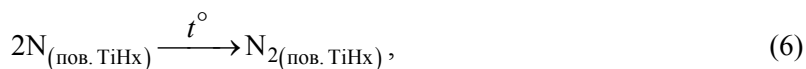
Вид титана	Массовая доля кислорода, %		Массовая доля азота, %	
	до СВС	после СВС	до СВС	после СВС
Порошкообразный	1,16	0,92	0,22	0,14
Прессованный		1,13		0,19

В заключение необходимо обсудить возможный механизм уменьшения содержания примесей кислорода и азота в процессе СВС гидроксида титана. После инициирования СВС происходит резкое разогревание исходного образца за счет теплоты реакции гидрирования с образованием твердого раствора водорода в титане. Это приводит к значительному увеличению коэффициента диффузии и способствует диффузионному массопереносу атомов примесей к поверхности частиц. Уже на поверхности атомы примесей азота и кислорода могут образовывать молекулы, которые впоследствии десорбируются в газовую фазу. Схему такого процесса можно представить следующими последовательными стадиями:

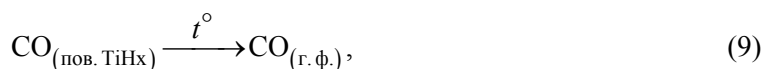
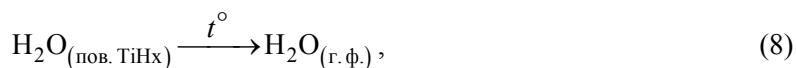


где $O_{(об. TiH_x)}$, $N_{(об. TiH_x)}$ и $C_{(об. TiH_x)}$ – атомы кислорода, азота и углерода в объеме частицы гидроксида титана TiH_x , $O_{(пов. TiH_x)}$, $N_{(пов. TiH_x)}$ и $C_{(пов. TiH_x)}$ – атомы кислорода, азота и углерода на поверхности частицы гидроксида титана TiH_x ;





где $H_{(\text{пов. TiH}_x)}$ – атом водорода на поверхности частицы гидрида титана TiH_x , $OH_{(\text{пов. TiH}_x)}$ – радикал OH на поверхности частицы гидрида титана TiH_x , $N_{(\text{пов. TiH}_x)}$ – атом азота на поверхности частицы гидрида титана, $H_2O_{(\text{пов. TiH}_x)}$, $N_{2(\text{пов. TiH}_x)}$ и $CO_{(\text{пов. TiH}_x)}$ – молекулы воды, азота и монооксида углерода, адсорбированная на поверхности частицы гидрида титана TiH_x ;



где $H_2O_{(\text{г. ф.})}$, $N_{2(\text{г. ф.})}$ и $CO_{(\text{г. ф.})}$ – молекулы воды, азота и монооксида углерода после десорбции с поверхности частицы и перехода в газовую фазу, содержащую газообразный водород.

По такому механизму может образовываться вода, азот, монооксид углерода (зафиксировать изменение содержания примеси углерода не представлялось возможным в силу отсутствия соответствующего аналитического оборудования).

Вполне очевидно, что самоочистка от примесей может происходить только в тех термодинамических и кинетических условиях, которые благоприятны для протекания всех стадий суммарного процесса. Можно сделать предположение, что скорость суммарного процесса лимитируется либо скоростью стадии диффузионного массопереноса атомов примесей из объема частиц к поверхности (стадии (1)–(3)), либо скоростью десорбции образовавшихся молекул (стадии (8)–(10)), оказавшихся на поверхности в результате последовательных элементарных реакций.

Выводы

1. Показано, что в процессе СВС гидрида титана возможно уменьшение содержания примесного кислорода и азота в конечном продукте (гидриде титана).
2. Удаление примесного кислорода и азота из реакционной системы осуществляется в виде воды и азота (примесь углерода удаляется, предположительно, в виде монооксида углерода).
3. Коэффициент самоочистки сильно зависит от условий проведения СВС (показано положительное влияние свободной удельной поверхности на степень очистки СВС гидрида титана) и может происходить только в тех термодинамических и кинетических условиях, которые благоприятны для протекания всех стадий суммарного процесса.

Авторы выражают благодарность А. А. Татынову, А. М. Воронцову, А. А. Бугрову, Р. Б. Шадиёву, И. М. Мироновой, Л. М. Деминой за помощь в проведении экспериментов, а также П. Г. Бережко – за ценные замечания и полезные советы при написании настоящей работы.

Список литературы

1. Мартиросян Н. А., Минасян Л. В., Долуханян С. К. Самоочистка гидридов титана и циркония в ходе СВ-синтеза // Проблемы технологического горения: Сб. мат. III Всесоюзной конференции по технологическому горению, ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1981. Т. 2. С. 32–35.
2. Шкиро М. М., Доронин В. Н., Землякова Л. Г. Исследование характера распределения примесных элементов в волне горения конденсированных систем // Там же. С. 29–32.
3. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Самоочистка СВС-карбида титана от примесного кислорода // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 6. С. 90–94.
4. Мартиросян Н. А., Долуханян С. К., Мкртчян Г. М. и др. Исследование процессов очистки при синтезе тугоплавких соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Порошковая металлургия. 1977, № 7. С. 36–40.
5. Агабабян Э. В., Харатян С. Л., Нерсисян М. Д., Мержанов А. Г. О механизме горения переходных металлов в условиях сильной диссоциации (на примере системы титан-водород) // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 4. С. 3–9.
6. Мюллер В., Блэкледж Д., Либовиц Дж. // Гидриды металлов. М.: Атомиздат, 1973. С. 285–287.
7. Matijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. et al. Modification of titanium hydride for improved aluminum foam manufacture // Acta Materialia. 2006. Vol. 54. P. 1887–1900.

Self-Purification from Impurities during SHS of Titanium Hydride

A. A. Potekhin, D. A. Gor'kaev, A. Yu. Postnikov, A. I. Tarasova,
A. Ya. Malyshev

It was studied the distribution of non-metallic admixtures, i. e. oxygen and nitrogen, in titanium hydride samples obtained using the SHS method in different facilities. It was shown that the least content of the controlled admixture elements was in the central, i. e. the most heated part of the sample.

Besides, it was researched the process of titanium hydride self-purification during SHS. The hypothetical mechanism of the aforementioned process is proposed and the assumption is formulated with respect to the influence of the specific surface size on the degree of titanium hydride self-purification.