

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ГИДРИДА ТИТАНА

А. Н. Голубков

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики, г. Саров, Россия
arcad@triton.vniief.ru

Введение

Так как гидрид титана является одним из наиболее привлекательных носителей водорода (по содержанию водорода на единицу объема уступает лишь VH_2 , он широко используется в различных областях техники. Например, он используется в качестве порообразователя при производстве пены из алюминия [1] или для длительного хранения

изотопов водорода в ловушках [2]. Поэтому изучению закономерностей термического разложения гидрида титана в зависимости от различных факторов посвящено достаточно большое количество работ.

В литературе имеются сведения о том, что характер термического разложения гидрида титана зависит от условий, в которых реализуется разложение (температуры, среды, давления газа, скорости нагрева образца), содержания водорода в гидриде, условий его синтеза и ряда других факторов [3–9]. Знание этих факторов позволяет в некоторой степени изменять температурный интервал разложения гидрида титана, т. е. менять его термическую стойкость в зависимости от области применения, т. к. иногда в этом возникает потребность. Например, при использовании гидрида титана в качестве порообразователя для производства пеноалюминия его термическую стойкость желательно повысить [10], а при использовании в геттерных ловушках для хранения изотопов водорода – понизить для упрощения выделения газа [2].

Целью работы являлось изучение влияния на термическую стойкость гидрида титана температуры его синтеза и обработки исходного металла в шаровой мельнице.

1. Методика проведения экспериментов, используемые материалы

В качестве объекта исследования был взят порошок Ti марки ТПП-8 производства ОАО «АВИСМА», фракция «– 0,16 мм». Использовался титан в состоянии поставки или производилась его обработка в шаровой мельнице. Для обработки титана использовалась шаровая мельница марки MM200 фирмы «Resch». Навеска титана массой 2 г перед проведением активации обраба-

тывалась в течение заданного времени одним шаром массой 64 г с частотой 5–15 Гц. Обработка в шаровой мельнице производилась в атмосфере Ar с содержанием O_2 и H_2O менее 0,1 ppm в боксе фирмы «MBraun».

Синтез гидрида производился в установке типа Сивертса после активации образцов. Активации заключалась в прогреве титана в условиях динамического вакуума (давление остаточных газов в установке $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ мбар) в течение 4 ч при температуре 300 °С. Контроль температуры образца осуществлялся с помощью, введенной в реакционную ампулу термопары, рабочий спай которой находился в центре порошкообразного образца. После завершения активации образец охлаждался или нагревался до заданной температуры и к нему подавался H_2 . Подача водорода осуществлялась из термодесорбционного источника на основе гидрида ванадия. Скорость подачи газа в ампулу с образцом подбиралась таким образом, чтобы температура образца не превышала заданную.

Контроль термической стойкости гидрида титана осуществлялся методами термического анализа по температуре пика, соответствующего максимальной скорости выделения водорода из образца (T_m). Измерения проводилась на термоанализаторе марки TG-DSC-111 фирмы «Setaram» с использованием защитных инконелевых чехлов на термодатчиках. Анализ проводился в динамическом вакууме (остаточное давление газов в термоанализаторе перед началом проведения анализа $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ мбар) или в самотенеризируемой образцом атмосфере. В последнем случае давление водорода в установке за счет разложения гидрида повышалось от исходного $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ до 13–15 мбар.

В качестве регистрируемых параметров использовались температура образца (кривая Т на термограммах), его масса (кривая ТГ), скорость изменения массы (кривая ДТГ). В отдельных экспериментах производилась также регистрация теплового потока к образцу (кривая ДСК). С помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS-200 в предварительных экспериментах было найдено, что регистрируемое изменение массы образцов связано с выделением из них водорода.

Скорость нагрева образцов при анализе составляла 1–10 °С/мин. В зависимости от скорости нагрева использовались навески гидрида от 10 до 95 мг. В насыпном виде они помещались в открытый тигель из плавленого кварца с внутренним диаметром 3 мм.

Все работы по извлечению образцов из реакционной ампулы, их взвешиванию и помещению в тигель термоанализатора производились в боксе фирмы «MBraun» в атмосфере Ar с содержанием O_2 и H_2O менее 0,1 ppm. После этого образцы извлекались из бокса, переносились в термоанализатор, и прибор откачивался. Время контакта образцов с воздухом в промежутке между извлечением из бокса и переносом в термоанализатор не превышало 15 с.

2. Результаты и обсуждение

Было найдено, что температура, при которой производился синтез гидрида, влияет на его термическую стойкость. На рис. 1 в качестве примера приведена термограмма нагрева гидрида титана, синтезированного при 700 °С. По-

сле активации образец Ti был нагрет до 700 °С, при этой температуре к нему был подан H₂ при давлении 6 бар, медленное охлаждение образца было начато после прекращения поглощения газа. Содержание H₂ в получившемся гидриде соответствовало составу TiH_{1,98}.

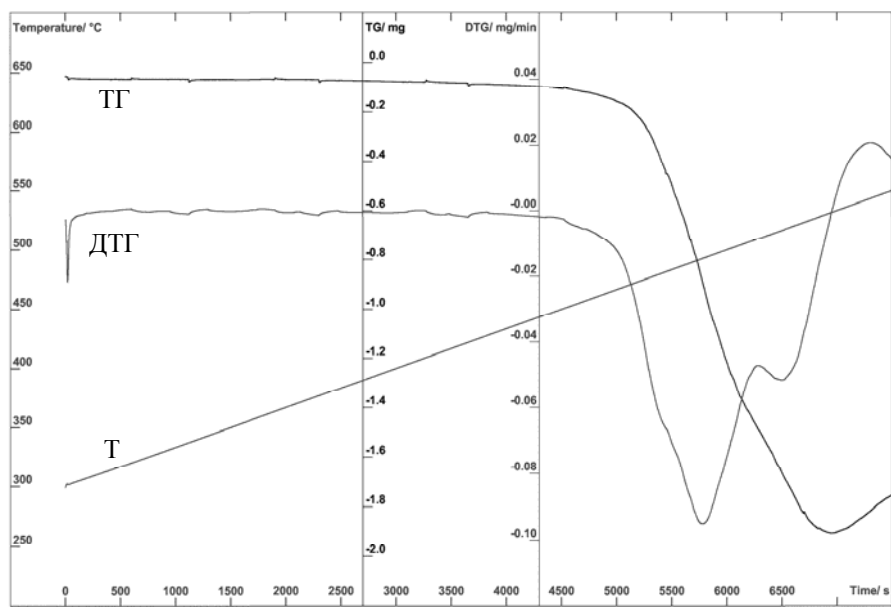


Рис. 1. Термограмма нагрева гидрида титана, синтезированного при 700 °С. Вакуум, скорость нагрева 2 °С/мин

Из рис. 1 видно, что при нагреве разложение гидрида начинается при ~ 400 °С и происходит в виде двух пиков. Значения T_m для этих пиков равны 492 и 520 °С. (Здесь и далее температуры пиков определялись по кривой ДТГ).

Описание разложения гидрида титана при термическом анализе в виде двух пиков наиболее часто встречается в литературе. В качестве объяснения этому приводятся версии частичного окисления исследуемого образца [3, 4], протекания реакции разложения гидрида через промежуточную фазу или фазы [5, 6], выхода газа из окта- и тетрапор гидрида [7, 8], разложения гидрида при термическом анализе в соответствии с фазовой диаграммой [3, 9].

Описание механизма термодесорбции водорода из гидрида титана при его нагреве не является целью настоящей работы, поэтому здесь не будет обсуждаться справедливость изложенных выше представлений. Краткий обзор литературных данных был сделан для того, чтобы показать, что характер разложения гидрида титана в виде двух пиков, представленный на рис. 1, является достаточно типичным.

На рис. 2 приведена термограмма нагрева гидрида титана, синтезированного при температуре – 15 °С. Содержание H₂ в образце соответствует составу TiH_{1,96}.

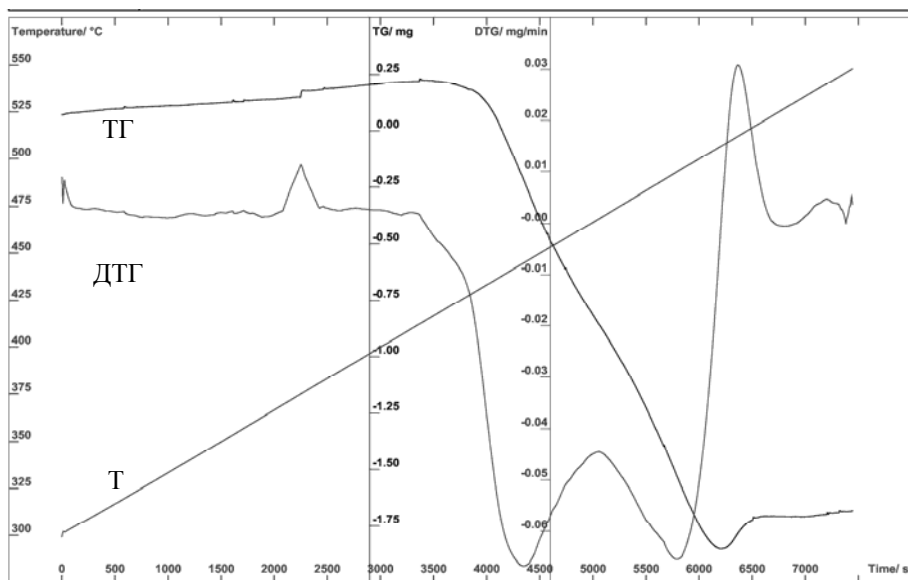


Рис. 2. Термограмма нагрева гидрида титана, синтезированного при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Вакуум, скорость нагрева $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Из рис. 2 видно, что разложение гидрида начинается при $\sim 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ и происходит также в виде двух пиков с T_m 446 и $495\text{ }^{\circ}\text{C}$. Как можно видеть из сравнения рис. 1 и 2, при снижении температуры синтеза величины T_m первого пика выделения водорода снизилась на 46, а второго – на $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из сравнений этих двух термограмм видно, что температура выделения водорода из гидрида (термическая стойкость гидрида) зависит от температуры его синтеза.

В качестве меры термической стойкости гидрида титана логично выбрать величину T_m для низкотемпературного пика. На рис. 3 приведена полученная зависимость величины T_m первого (низкотемпературного) пика выделения водорода от температуры, при которой производился синтез гидрида. Во всех случаях для получения гидрида использовался титан марки ТПП-8 в состоянии поставки, содержание H_2 в гидриде соответствовало составу $\text{TiH}_{(1,96-1,98)}$, анализ проводился в вакууме, при постоянной откачке, со скоростью нагрева $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Из рис. 3 видно, что температуру пика выделения водорода в некоторой степени можно изменять температурой его синтеза. Заметное повышение термической стойкости по сравнению со случаем синтеза при комнатных температурах можно получить, проводя насыщение при температурах $100\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$. И наоборот, проводя насыщение при низких температурах можно снизить термическую стойкость гидрида титана.

Для того чтобы понять, за счет чего происходит снижение температуры пиков, на примере низкотемпературного пика была проведена оценка кинетических параметров разложения гидрида. Эффективное значение энергии активации (E) выделения водорода определялось методом Киссинджера по зависимости T_m

от скорости нагрева образца (β) по уравнению $\ln(\beta/T_m^2) = E/RT_m + \text{const}$ [11]. (Здесь и далее при расчете кинетических констант используются значения T_m в Кельвинах).

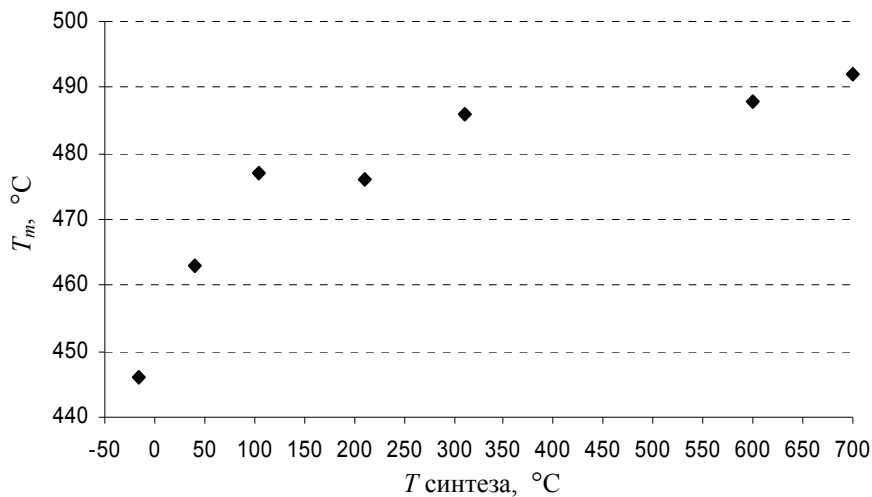


Рис. 3. Зависимость T_m первого (низкотемпературного) пика термодесорбции от температуры, при которой производился синтез гидрида

В качестве примера на рис. 4 представлена часть результатов, полученных для образцов, синтезированных при различных значениях температур.

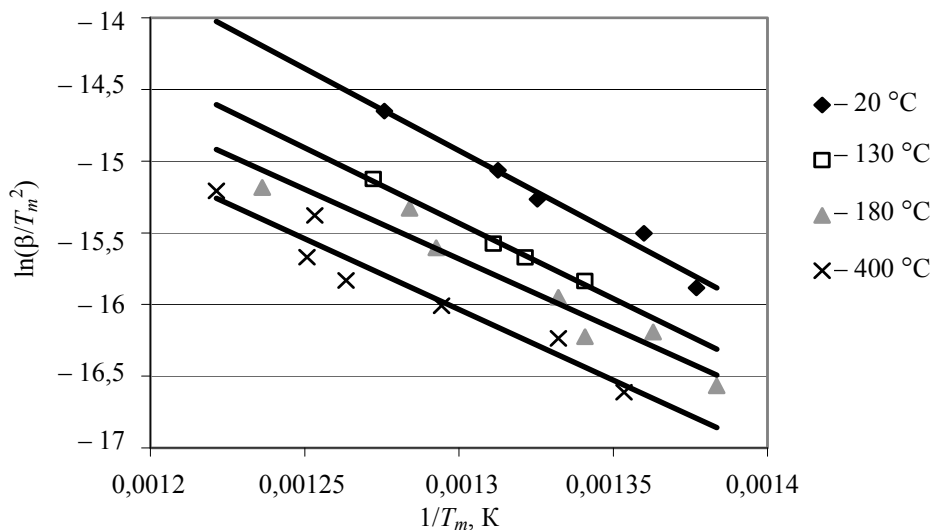


Рис. 4. Зависимость обратной температуры пика ($1/T_m$) от $\ln(\beta/T_m^2)$ для образцов гидрида титана, синтезированных при 20, 130, 180 и 400 °C

Из рис. 4 видно, что наклон прямых сохраняется, но происходит их смещение по оси ординат. Из постоянства наклона прямых следует, что эффективное значение E при разложении синтезированных при разных температурах гидридов остается постоянным. Среднее значение E , найденное после обработки данных, полученных для 8 синтезированных в температурном интервале 20–650 °С гидридов, составляет 103,4 кДж/моль. Эта величина согласуется с представленными в литературе данными для E процесса разложения гидрида титана, имеющими значения от 74,79 кДж/моль [6] до 106 кДж/моль [12].

Было найдено, что при нагреве гидрида титана для низкотемпературного пика степень разложения (α_m), соответствующая температуре T_m , близка к 0,65. Согласно работе [13] исходя из значений E , T_m и α_m было найдено, что процесс разложения гидрида титана можно описать в виде реакции на границе раздела фаз в виде

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT)(1-\alpha)^{2/3},$$

где α – степень превращения; t – время; R – газовая постоянная; A – предэкспонента.

Используя известное аналитическое выражение для предэкспоненты уравнения Аррениуса

$$A = \left(E\beta/RT_m^2 f'(\alpha_m) \right) \exp(E/RT_m),$$

где $f'(\alpha) = df(\alpha_m)/d\alpha$ [13], экспериментальные значения β , T_m и найденное значение E можно вычислить значение A .

На рис. 5 представлена найденная зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса от температуры, при которой синтезировался гидрид.

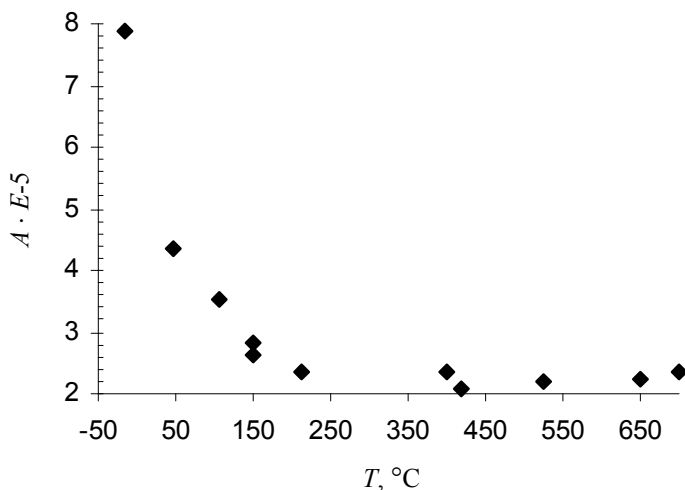


Рис. 5. Зависимость значения предэкспоненты A в уравнении Аррениуса от температуры, при которой синтезировался гидрид

Из рис. 5 видно, что при увеличении температуры синтеза с -15 до, приблизительно, 200 °С значение A в уравнении Аррениуса снижается в $\sim 3,5$ раза, т. е. во столько же раз снижается скорость термического разложения гидрида титана. При дальнейшем увеличении температуры синтеза значение A , практически, не меняется. Отмеченное ранее (см. рис. 3) изменение термической стойкости гидрида титана можно объяснить этим изменением величины A .

Причиной наличия полученной зависимости могут быть возникающие при синтезе гидрида в кристаллической решетке металла напряжения. Известно, что образование гидридов металлов происходит с увеличением объема. Исходя из кристаллических плотностей титана и гидрида титана легко рассчитать, что при образовании TiH_2 его объем увеличивается на ~ 24 % по сравнению с исходным металлом. Из-за этого в кристаллической решетке гидрида возникают напряжения, из-за которых может снижаться термическая стойкость гидрида, о чем будет сказано ниже. Как крайний случай проявления напряжений может происходить растрескивание, измельчение гидрида, что также может явиться причиной снижения термической стойкости гидрида титана. Эти процессы проявляются интенсивнее в случае синтеза гидрида при низкой температуре, когда релаксация напряжений меньше.

Таким образом, было найдено, что изменением температуры синтеза гидрида титана можно изменять его термическую стойкость.

Гидрид титана в технике обычно используется в виде порошка. Предварительное измельчение металла до необходимого размера чаще всего производится с помощью различных мельниц. Применение более мелкого порошка повышает скорость его взаимодействия с водородом, но может снизить его термическую стойкость. Известно, что при измельчении гидрида температура его разложения, в частности, температурные области выделения водорода, будут смещаться в область меньших температур. Так, в работе [6] было найдено, что после обработки гидрида титана в шаровой мельнице характер его разложения не меняется (во всех случаях наблюдалось разложение гидрида в виде двух пиков), но температуры пиков существенно снижаются с увеличением времени обработки. Если для исходного гидрида величины T_m составляли, приблизительно, 490 и 530 °С, то после обработки в течение 2 мин T_m для первого пика снизилась до, примерно, 435 °С при сохранении T_m для второго пика. Для образца, подвергнутого обработке в течение 4 ч, T_m первого и второго пиков снизились до, приблизительно, 400 и 500 °С [6]. Аналогичные изменения могут быть и при измельчении не гидрида, а исходного металла.

Для оценки изменений стойкости гидрида титана в результате обработки исходного металла в шаровой мельнице были сделаны несколько образцов с различными режимами обработки.

На рис. 6 представлена термограмма нагрева гидрида, приготовленного из титана после его обработки в шаровой мельнице в течение $0,5$ ч при ча-

стоте 5 Гц. Температура образца при синтезе гидрида составляла 40 °С, со-
дѣ

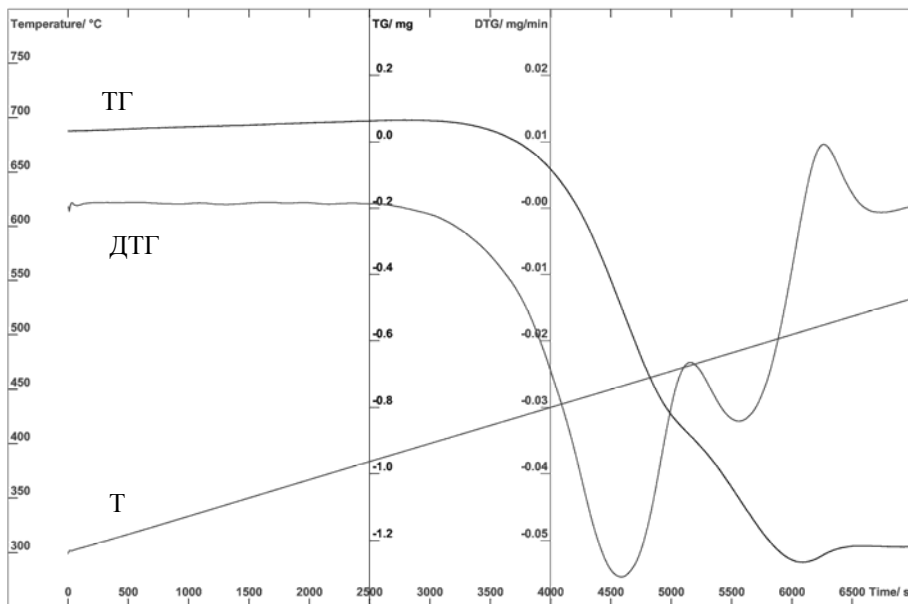


Рис. 6. Термограмма нагрева гидрида титана, приготовленного из титана после обработки в шаровой мельнице в течение 0,5 ч при частоте 5 Гц. Вакуум, скорость нагрева 2 °С/мин

Из рис. 6 видно, что разложение гидрида по кривой ДТГ регистрируется начиная с ~ 350 °С и происходит в виде двух пиков с T_m 455 и 487 °С. Из сравнения с термограммой, полученной для синтезированного при аналогичной температуре необработанного в шаровой мельнице образца найдено, что в результате обработки в шаровой мельнице величины T_m для первого и второго пиков снизились на, соответственно, 8 и 18 °С. Температура начала выделения водорода снизилась на ~ 40 °С.

Дальнейшее увеличение времени обработки титана при указанных условиях эффективным не было. К примеру можно сказать, что при увеличении времени обработки до 4 ч величины T_m для первого и второго пиков снизились еще только на 4 °С.

Для усиления эффекта процесс обработки в шаровой мельнице нами был интенсифицирован. Обработка титана была проведена в течение 12 ч при частоте 15 Гц. Синтез гидрида также проводился при температуре, не превышающей 40 °С. содержание H_2 соответствовало составу $TiH_{1,94}$. Термограмма нагрева полученного гидрида приведена на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что характер выделения водорода из образца отличается от ранее показанного. Основное отличие заключается в появлении низкотемпературной области выделения водорода в виде пика с T_m 400 °С. Две другие области выделения водорода в виде пиков с T_m 428 и 475 °С, видимо, соответ-

ствуют выделению водорода в виде пиков с T_m 455 и 487 °С на рис. 6. Снижение температурных диапазонов выделения в виде этих пиков может быть результатом измельчения титана в шаровой мельнице. По изменению массы образца было оценено, что в виде низкотемпературного пика выделилось $\sim 97 \text{ см}^3 \cdot \text{Н}_2/\text{г}$ гидрида.

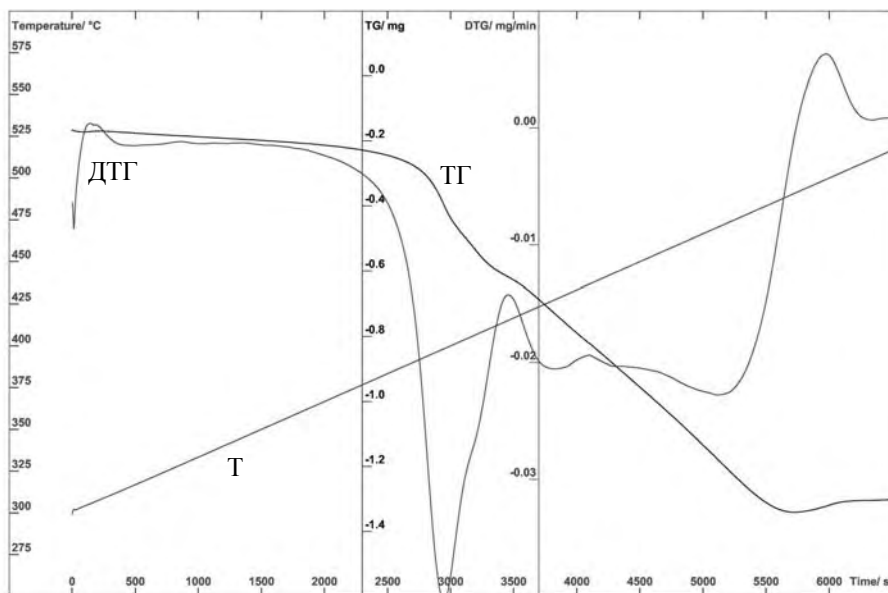


Рис. 7. Термограмма нагрева гидрида титана, приготовленного из титана после обработки в шаровой мельнице в течение 12 ч при частоте 15 Гц. Вакуум, скорость нагрева 2 °С/мин

Из рис. 7 можно видеть, что регистрируемое по кривым ТГ и ДТГ начало выделения водорода из образца снизилось до ~ 300 °С. В температурном диапазоне 300–325 °С происходило выделение водорода с примерно постоянной скоростью, а начиная с температуры ~ 325 °С на этот процесс налагается выделение газа, регистрируемого в виде пика с T_m 400 °С.

При дальнейшей интенсификации обработки произошло дальнейшее снижение термостойкости гидрида титана. На рис. 8 приведена термограмма нагрева гидрида, приготовленного из титана, подвергнутого обработке в течение 55 ч с частотой 10 Гц. Содержание Н_2 соответствовало составу $\text{TiH}_{1,83}$.

Из термограммы на рис. 8 видно, что величина T_m для первого пика снизилась до ~ 370 , второго – до 429 и третьего – до 473 °С. По потере массы образцом оценено, что в виде первого пика выделяется $\sim 114 \text{ см}^3 \cdot \text{Н}_2/\text{г}$ гидрида. Из сравнения данных, полученных для образцов с разной обработкой в шаровой мельнице, можно сделать вывод, что повышение интенсивности обработки титана в шаровой мельнице приводит к увеличению количества газа, выделяющегося в виде пика в области низких температур.

Начало выделения газа снизилось до $\sim 80^\circ\text{C}$ (Участок нагрева образца до 150°C на рис. 8 не показан. В температурном интервале $80\text{--}150^\circ\text{C}$ изменение массы образца соответствовало выделению $26\text{ см}^3 \cdot \text{H}_2/\text{г}$ гидрида). Выделение газа в температурном интервале $80\text{--}250^\circ\text{C}$ происходило с примерно постоянной скоростью. По изменению массы найдено, что в этом температурном диапазоне выделилось $\sim 106\text{ см}^3 \cdot \text{H}_2/\text{г}$ гидрида. Начиная с температуры $\sim 250^\circ\text{C}$ на этот процесс налагается выделение газа, регистрируемого в виде пика с $T_m 370^\circ\text{C}$.

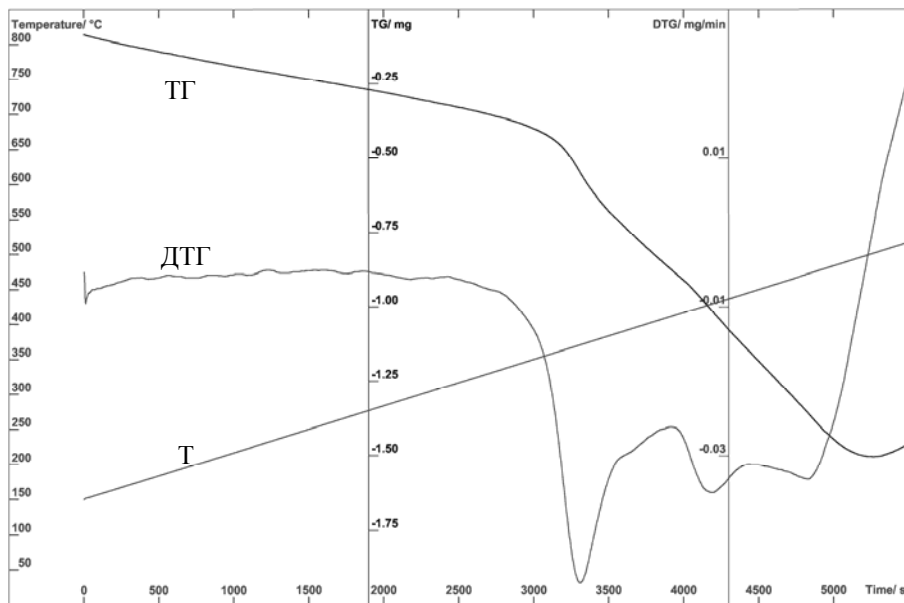


Рис. 8. Термограмма нагрева гидрида титана, приготовленного из титана после обработки в шаровой мельнице в течение 55 ч при частоте 10 Гц. Вакуум, скорость нагрева $4^\circ\text{C}/\text{мин}$

Как видно, по мере увеличения степени обработки титана в шаровой мельнице количество газа, выделяющегося до появления первого (низкотемпературного) пика, также растет. Общее содержание газа снижается.

Более отчетливо происходящее до первого пика выделение газа можно увидеть на термограмме нагрева образца в условиях самогенерируемой атмосферы. Суть использованного метода анализа в самогенерируемой атмосфере заключается в том, что разложение образца происходит в предварительно отвакууммированный объем без откачки выделяющегося газа. За счет увеличения давления фазовые переходы и превращения, температура которых зависит от внешнего давления, при этом удается «растянуть» по температуре друг от друга, сделать более четкими. В представленном случае соотношение массы образца и объема, в который выделялся газа, было таким, что давление водорода после полного завершения разложения образца составило 13 мбар. Начальное давление, как уже говорилось, составляло $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ мбар.

На рис. 9 представлена термограмма нагрева гидроксида, приготовленного из титана, подвергнутого обработке в шаровой мельнице при частоте 10 Гц в течение 55 ч, в условиях самогенерируемого газа. Этот образец аналогичен образцу, термограмма нагрева которого в вакууме представлена на рис. 8.

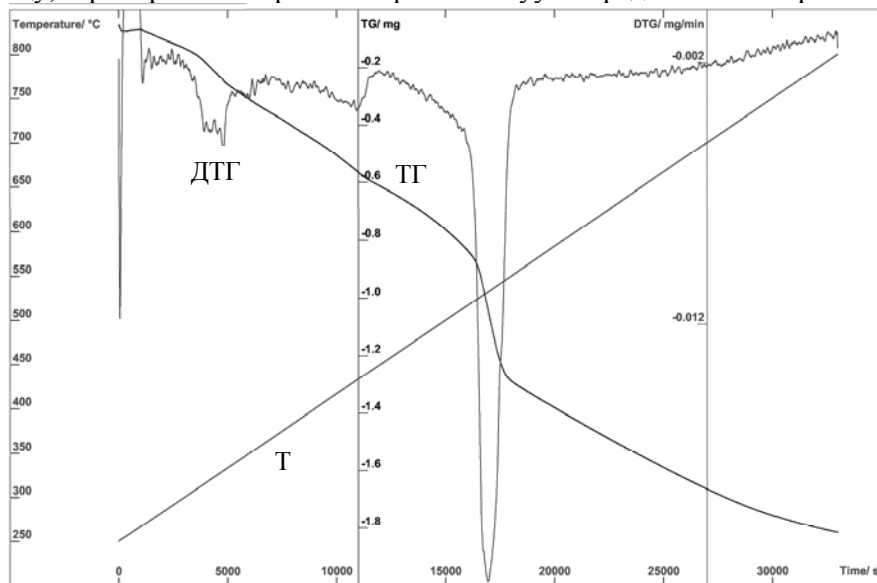


Рис. 9. Термограмма нагрева гидроксида титана, приготовленного из титана после обработки в шаровой мельнице в течение 55 ч при частоте 10 Гц. Самогенерируемая атмосфера. Скорость нагрева 1 °С/мин

Из рис. 9 видно, что начало разложения гидроксида титана регистрируется при ~ 250 °С. На кривой ДТГ можно выделить низкотемпературные пики с T_m 320 и 430 °С, но разложение происходит во всей температурной области регистрации. Это видно из кривой ДТГ, которая при температурах более ~ 250 °С имеет значения менее 0. Это показывает, что скорость изменения массы отлична от 0. Единственный выраженный пик имеет значение T_m 536 °С.

В литературе имеются сведения о том, что на поверхности гидридов переходных металлов всегда присутствует адсорбированный водород, выделение которого происходит при значительно более низких температурах, чем разложение гидроксида [14]. Так как обработка металла в шаровой мельнице сопровождается его измельчением и повышением дефектности кристаллической решетки, можно предположить, что в виде низкотемпературных пиков или низкотемпературной области выделяется водород, связанный с поверхностью металла или с дефектами кристаллической решетки. Для гидроксида титана количество такого водорода в работе [14] было найдено равным около 0,3 % от общего количества газа в гидриде (т. е. около $1,4 \text{ см}^3/\text{г}$).

В работе [15] было найдено, что в образцах гидроксида титана, в зависимости от дисперсности, присутствует разное количество водорода, а его равновесное давление при равных температурах и содержании газа в образцах также зависит от дисперсности. На этом основании предположено, что часть газа

в образцах в процессе гидрирования захватывается дефектами, порами, трещинами кристаллической решетки, а не самой решеткой. Этот водород был назван «нерешеточным» или «трещинным». («Нерешеточный» газ, согласно изложенным в работе [15] взглядам, является промежуточной фазой между гидридом и водородом в газовой фазе над образцом. Природа этого газа в работе [15] не установлена. Можно предположить, что речь идет об адсорбированном на поверхности гидрида газе, включая поверхность дефектов кристаллической решетки, таких как поры, трещины, границы зерен и блоков и т. д.). Было оценено, что «нерешеточный» водород в дисперсных образцах гидрида титана может находиться в количествах $2,1\text{--}2,6\text{ см}^3/\text{г}$ [15].

Образцы, термограммы которых представлены на рис. 7 и 8, исходя из способа приготовления должны иметь увеличенную по сравнению с необработанным в шаровой мельнице образцом поверхность, включая поверхность образовавшихся в результате обработки в шаровой мельнице трещин, пор и прочих дефектов. Поэтому можно предположить, что появление пика с T_m $400\text{ }^\circ\text{C}$ связано с выделением «нерешеточного» (по терминологии работы [13]) водорода. Как уже говорилось, проведенные оценки по потере массы образцами (см. рис. 7 и 8) показывают, что в виде низкотемпературного пика выделяется около, соответственно, 97 и $114\text{ см}^3 \cdot \text{H}_2/\text{г}$ гидрида, что в десятки раз больше указанных в работах [14, 15] величин. Это позволяет говорить о том, что в виде низкотемпературного пика выделяется газ, находящийся в решетке. Видимо, это газ, который находится в междоузлиях, которые деформированы или просто находятся в напряженном состоянии в результате обработки в шаровой мельнице. В результате этого свойства гидрида меняются, снижается его стабильность, в частности, температура разложения. Ситуация здесь может быть аналогична известной для интерметаллических соединений (ИМС). Для них установлено, что термическая устойчивость гидридов ИМС связана со способностью металлической решетки деформироваться [16, 17]. Дело в том, что процесс поглощения водорода металлом сопровождается увеличением межатомных расстояний «металл-металл», деформацией решетки. Чем труднее в ряду имеющих одинаковую структуру ИМС решетка деформируется при введении в междоузлия водорода, тем менее устойчив образуемый гидрид, выше равновесное давление водорода, меньше (по абсолютной величине) теплота образования гидрида. Можно предположить, что способность к деформации у исходного и обработанного в шаровой мельнице титана может быть различна из-за появившихся в решетке последнего напряжений, что и может являться причиной изменений для гидрида титана, аналогичных наблюдающимся для ИМС. Если же в результате обработки в шаровой мельнице хотя бы незначительно меняются параметры решетки, она деформируется, изменение таких свойств гидрида, как равновесное давление газа, теплота образования гидрида, становится неизбежным. Поэтому деформация решетки исходного титана или возникшие в ней напряжения могут быть причиной снижения стойкости гидрида из этого титана. Это, видимо, также является причиной снижения содержания газа в гидриде по мере интенсификации обработки титана в шаровой мельнице. Как видно из представленных данных после обработки Ti в шаровой мельнице в течение $0,5\text{ ч}$ при 5 Гц был получен гидрид состава $\text{TiH}_{1,96}$, после обра-

ботки в течение 12 ч при 15 Гц – состава $\text{TiH}_{1,94}$ и после обработки в течение 55 ч при 10 Гц – состава $\text{TiH}_{1,83}$. Эффект повышения термической стойкости гидрида титана при повышении температуры его синтеза (см. рис. 3 и 5) также может быть связан с релаксацией напряжений в кристаллической решетке гидрида.

Естественно предположить, что, проведя отжиг напряжений в кристаллической решетке гидрида титана, можно повысить его термическую стойкость. На рис. 10 приведена термограмма нагрева гидрида, приготовленного из титана, обработанного в течение 12 ч с частотой 15 Гц в шаровой мельнице. После синтеза гидрида он был подвергнут отжигу в среде H_2 при давлении 30 бар в течение 10 ч при 540 °С. Напомним, что термограмма не подвергнутого отжигу аналогичного образца представлена на рис. 7.

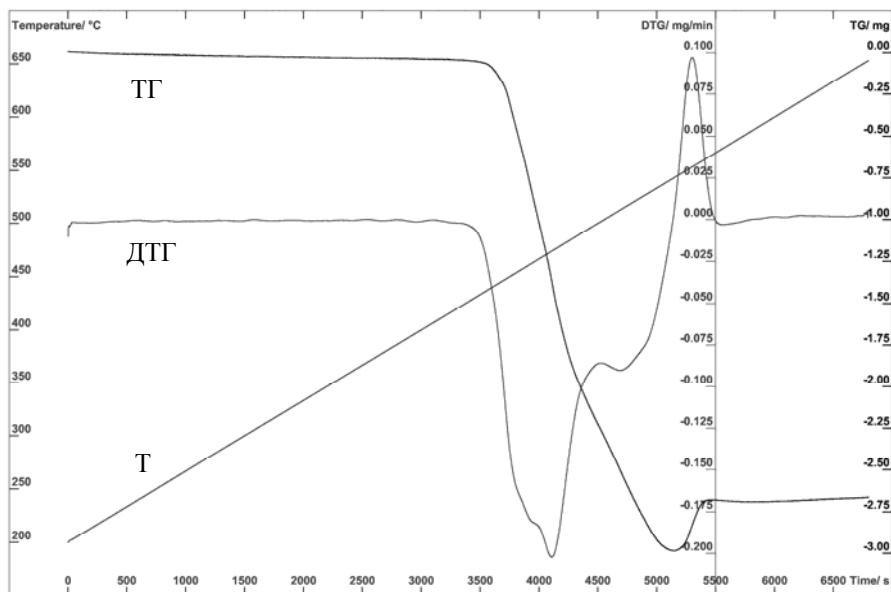


Рис. 10. Термограмма нагрева гидрида титана, приготовленного из титана после обработки в шаровой мельнице в течение 12 ч при частоте 15 Гц.

После приготовления образец отожжен в H_2 в течение 10 ч при 540 °С.

Вакуум, скорость нагрева 4 °С/мин

Из представленной на рис. 10 термограммы видно, что выделение газа начинается при температуре ~ 400 °С и происходит в виде двух пиков с T_m для первого пика ~ 473 и ~ 517 °С для второго. (По форме первого пика видно, что он состоит из двух налагающихся пиков, но разделить их не удалось). После отжига характер выделения газа из образца и температурные области его выделения стали схожими с наблюдавшимся для необработанных в шаровой мельнице образцов (см. рис. 1 и 2) или обработанного в течение непродолжительного времени (см. рис. 6). Из этого можно сделать вывод том, что появление низкотемпературного пика не было связано с измельчением металла в процессе его обработки в шаровой мельнице.

Для прояснения природы изменения стойкости гидрида титана в результате обработки в шаровой мельнице или отжига гидрида были измерены тепловые эффекты, которыми сопровождается выделение из него газа. Используемый в работе термоанализатор TG-DSC111 позволял проводить одновременный анализ изменения массы образца и сопутствующего ему теплового эффекта. Измерения показали, что для выделения газа в виде низкотемпературного пика ($T_m \sim 400$ °С) на рис. 7 требуется количество тепла ~ 113 кДж/моль \cdot H_2 . (Кривые ДСК на рис. 7, 8 и 10 не приведены из-за их значительного наложения на кривые ДТГ, что делает черно-белые рисунки неинформативными). Так как 2 более высокотемпературных пика с T_m 428 и 475 °С сильно налагаются друг на друга и разделить их не удалось, для них был измерен усредненный тепловой эффект. Для выделения этого газа требуется ~ 142 кДж/моль \cdot H_2 . Для подвергнутого более интенсивной обработке в шаровой мельнице образца (см. рис. 8), найдено, что для выделения газа в виде низкотемпературного пика ($T_m \sim 370$ °С) требуется ~ 75 кДж/моль \cdot H_2 , а для выделения газа в виде двух других пиков ~ 156 кДж/моль \cdot H_2 .

Усредненное количества тепла, требующееся для выделения водорода из подвергнутого отжигу образца (см. рис. 10), найдено равным 140 кДж/моль \cdot H_2 .

Как видно из сопоставления данных, полученных для образцов, обработанных 12 ч при 15 Гц и 55 ч при 10 Гц, количество тепла, требующееся для выделения газа в виде низкотемпературного пика, снижается при увеличении степени обработки титана в шаровой мельнице. Количество тепла, требующееся для выделения газа в виде двух других пиков, приблизительно остается постоянным.

Разницу между количествами тепла, требующимися для выделения газа в низкотемпературной области и остальной части газа, видимо, можно считать подтверждением того, что часть газа, находящаяся в деформированной решетке металла, имеет с ней более слабую связь. Это же подтверждает и исчезновение выделявшегося в области низких температур газа после отжига образцов, приготовленных из обработанного в шаровой мельнице титана.

Выводы

1. Показано, что термическая стойкость гидрида титана связана с температурой, при которой производился его синтез. Она повышается с повышением температуры, при которой гидрид был получен. Изменение термической стойкости объясняется изменением эффективных значений предэкспоненты A в уравнении Аррениуса.

Существование зависимости термостойкости гидрида от температуры его синтеза можно объяснить релаксацией возникающих при поглощении водорода в кристаллической решетке металла напряжений и меньшим измельчением гидрида.

2. Показано, что после обработки титана в шаровой мельнице термическая стойкость полученного из него гидрида титана снижается. На термограм-

мах появляется низкотемпературная область выделения водорода, отсутствующая при нагреве гидрида, приготовленного из исходного титана.

Количество выделяющегося в области низких температур водорода увеличивается с увеличением интенсивности обработки титана в шаровой мельнице, а температура его выделения снижается.

Предположительно, в области низких температур выделяется водород, находящийся в междоузлиях кристаллической решетки металла, которая деформирована или находится в напряженном состоянии.

Термическую стойкость гидрида, приготовленного из обработанного в шаровой мельнице титана, можно повысить отжигом гидрида в среде водорода.

3. Оценены количества тепла, требующиеся для выделения водорода из гидрида титана при его нагреве. Найдено, что количество тепла, требующееся для выделения газа в виде низкотемпературного пика, снижается при увеличении степени обработки титана в шаровой мельнице. Для образцов, обработанных в шаровой мельнице в течение 12 ч при 15 Гц и 55 ч при 10 Гц, это количество тепла найдено равным, соответственно, 113 и 75 кДж/моль · Н₂. Количество тепла, требующееся для выделения газа в виде 2 других пиков, приблизительно остается постоянным и найдено равным 142 и 156 кДж/моль · Н₂.

Список литературы

1. Gergely V., Clune B. The FORMGRIP Process: Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors // *Advanced Engineering Materials*. 2000, № 4. С. 2.
2. Kherani N. P., Shmayda W. T. Bulk getters for tritium storage // *Proc. 7th Ann. Conf. Canadian Nuclear Society*. Toronto, Canada. 1986. P. 232.
3. Падурец Л. Н., Шилов А.Л. О предельном составе и характере термического разложения гидрида титана // *ЖНХ*. 1997. Т. 42, № 8. С. 1258–1262.
4. Соколова Е. И., Падурец Л. Н., Кост М. Е., Кузнецов Н. Т. Особенности термического разложения гидрида титана // *ДАН СССР*. 1989. Т. 305, № 5. С. 1140–1142.
5. Кобзенко Г. Ф., Чубенко М. Р., Чуйко А. А. Особенности десорбции водорода из гидридов титана // *ЖФХ*. 1991. Т. 65, № 8. С. 2135–2144.
6. Bhosle V., Baburaj E. G., Miranova M., Salama K. Dehydrogenation of TiH₂. *Materials and Engineering A356*. 2003. P. 190–199.
7. Лавренко В. А., Шемет В. Ж., Долуханян С. К., Калиниченко А. М., Франкевич И. Н. Термическое разложение гидрида титана в аргоне // *ДАН СССР*. 1982. Т. 262, № 1. С. 136–139.
8. Трефилов В. И., Лавренко В. А., Момот Г. Г., Шемет В. Ж., Морозова Р. А. Термическое разложение и особенности взаимодействия с гелием гидрида титана с различным содержанием водорода // *ДАН СССР*. 1987. Т. 293, № 2. С. 403–405.
9. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы Ti-D // *Материаловедение*. 2005, № 11. С. 45–55.
10. F. von Zeppelin, Hirscher M., Stanzick H., Banhart J. Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals. *Composites Science and Technology*. 2003. Vol. 63. P. 2293–2300.
11. Kissinger H. E., *Anal. Chem.* 1959. Vol. 29. P. 1702.

12. Akito Takasaki, Yoshio Furuya, Kozo Ojima, Youji Taneda. Hydride dissociation and hydrogen evolution behavior of electrochemically charged pure titanium // *J. of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 224. P. 269–273.
13. Горбачев В. М. К проблеме определения кинетического уравнения по термоаналитическим кривым // Труды VIII Всесоюзной конференции по термическому анализу. Куйбышев, 1983. С. 23–26.
14. Зырянов Г. Г., Могутнов Б. М., Шварцман Л. А. Кинетика термической диссоциации переходных металлов // *ДАН СССР*. 1973. Т. 208, № 4. С. 888–891.
15. Софьина В. В., Азарх З. М., Гаврилов П. И. и др. Исследование системы титана-водород // Препринт 29–93. Арзамас-16: ВНИИЭФ, 1993.
16. Семенов К. Н., Яртысь В. А., Бурнашева В. В. «Деформируемость» кристаллической решетки и отношение интерметаллических соединений к водороду // *ДАН СССР*. 1979. Т. 245. С. 1127–1130.
17. Chung Y., Takeshita T., McMasters D., Gschneidner K. A. *J. Less-Common Metals*. 1980. Vol. 74. P. 217.