

ОКИСЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ ДИСПЕРГИРОВАННОГО ГИДРИДА ТИТАНА

*А. Ю. Постников, В. Н. Лошкарев, Д. В. Чулков, А. А. Потехин,
А. И. Тарасова, А. В. Стеньгач, И. К. Кремзуков, Л. Ю. Соколова,
А. В. Тихий, В. В. Иванов*

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики, г. Саров, Россия

Введение

Благодаря ценным свойствам гидриды переходных металлов являются постоянным объектом внимания исследователей [1]. Гидрид титана как материал с высокой плотностью водорода рассматривается как перспективный носитель и источник водорода. В качестве промежуточного продукта он используется и в некоторых процессах получения порошкообразного титана [2, 3]. В силу того, что титан обладает довольно высокой пластичностью, прямое его измельчение до мелкодисперсного состояния затруднительно [3]. Применение водорода как охрупчивающего элемента позволяет путем гидрирования компактного металла с последующими разломом и обезгаживанием получать мелкий порошок титана. Следует указать, что активность порошка, изготовленного гидридным способом, напрямую зависит от степени диспергирования гидрида титана. В любом случае изменение реакционной способности порошкообразных материалов в процессе их механического диспергирования может быть следствием изменения размера частиц, структуры, а также состава твердого тела за счет механохимического разложения и изменения концентрации примесей [4, 5]. Например, в работе [6] показано, что диспергирование гидрида титана в результате высокоэнергетического воздействия шаров планетарной мельницы может приводить к снижению его термической стабильности. Температура диссоциации гидрида $TiH_{1,9}$ (эффективный размер частиц 180 нм), диспергированного в течение 20 мин в шаровой мельнице со скоростью вращения 1680 об/мин в среде аргона, снизилась более чем на 100 градусов по сравнению с температурой диссоциации исходного гидрида (эффективный размер частиц 1200 нм). Обусловлено это, по мнению авторов [6], накоплением различных дефектов, преимущественно в приповерхностных и зернограничных областях диспергированных частиц, следствием чего является повышение свободной энергии частиц гидрида титана.

Влияние размера частиц гидрида титана на его реакционную способность по отношению к молекулярному кислороду отмечено в работе [7], согласно которой окисление порошка гидрида металла с размером частиц менее 50 мкм протекает с высокой скоростью и сопровождается значительным тепловыделением.

В работе [8] изучена кинетика окисления порошков гидрида титана на воздухе при атмосферном давлении в интервале температур 25–1105 °С. Использовались порошки гидрида титана, представляющие собой однофазные материалы с содержанием водорода 4,01 масс. %; содержание кислорода в них не превышало 0,51 масс. %. Во всех экспериментах использованы порошки гидрида титана одной и той же партии. Средний диаметр частиц порошка был равен 11,5 мкм. Удельная поверхность исходного порошка составляла 0,455 м²/г. Показано, что устойчивость порошков гидрида титана к высокотемпературному окислению на воздухе является сравнительно невысокой. Внедрение кислорода в решетку гидрида титана начинается при сравнительно низкой температуре (~ 250 °С) и сопровождается образованием на поверхности слоя из оксигидрида титана, который не обладает защитными свойствами. На последних стадиях окисления образуется TiO₂ (рутил) и скорость реакции лимитируется диффузией через слой TiO₂. Небольшие количества кислорода (~ 2–3 масс. %), растворенного в гидриде титана стабилизируют его решетку, что было показано методом рентгеноструктурного анализа. Интересно отметить, что при температуре окисления до 550 °С единственным продуктом реакции является водород; при температурах выше 550 °С образуются пары воды.

Анализируя представленные выше исследования по изучению реакционной способности гидридов титана, отметим важность контроля такого параметра как состав твердой фазы. Для гидрида – это, прежде всего, содержание водорода и примесей, которые в процессе измельчения также могут изменяться и оказывать влияние на химическую активность или стабильность материала. Возможно, влияние это не такое значительное, как изменения структуры и фракционного состава при диспергировании, но учет его в любом случае может дать более объективное представление об изменении реакционной способности материала.

Учитывая то, что примесь кислорода – одна из основных примесей, попадающих в гидриды металлов в процессе их получения, и тем более – в результате интенсивной обработки в шаровых мельницах, актуальным остается определение взаимосвязи реакционной способности гидрида титана по отношению к кислороду как со структурными изменениями диспергированного материала, так и с изменениями его соответствующих свойств.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики диспергирования гидрида титана и определение влияния структурных и химических изменений диспергированного порошка на его реакционную способность по отношению к кислороду воздуха в режиме политермического окисления.

Объекты и методы исследования

В качестве исходного материала для получения гидрида титана использовалась магнийтермическая губка марки ТГ100 ГОСТ 17746-96 (ОАО «АВИСМА»

г. Березники Пермской области). Перед насыщением водородом губчатого титана проводилась его активация при температуре 400 °С в течение 1 ч при постоянном откачивании объема реакционного аппарата до давления 0,133 Па. После завершения процесса активации в установку насыщения подавался водород при начальном давлении газа ~ 0,11 МПа и температуре 400 °С. Затем нагрев аппарата отключали, и насыщение титана продолжали при естественном охлаждении аппарата до комнатной температуры.

Измельчение гидрированной губки в количестве ~ 200 г проводилось в шаровой мельнице, барабан которой был укомплектован стальными шарами диаметром от 19 до 20 мм с массой загрузки шаров от 12,73 до 12,77 кг. При этом частота вращения барабана мельницы составляла 30 об/мин. Операции по измельчению и отбору проб гидрида титана проводились в среде аргона.

В основе метода контроля содержания водорода в гидриде титана лежит волюмометрическое определение водорода, выделяющегося в результате сплавления гидрида титана с медью.

Содержание кислорода в образцах определяли при помощи лазерного анализатора элементного состава марки LEA-S500. Для этого исследуемые порошки диспергированного гидрида титана прессовались в атмосфере аргона в таблетки с одинаковой плотностью и исследовались в потоке аргона.

Полную удельную поверхность ($S_{БЭТ}$) порошка (с учетом внутренних пор частиц) определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе «Тристар 3000». Метод основан на определении объема азота, который адсорбируется на поверхности исследуемого образца при температуре кипения азота. Удельная поверхность рассчитывается, исходя из объема, занимаемого одной молекулой азота, количества адсорбируемого азота и массы образца.

Политермическое окисление порошков гидрида титана проводили на термогравиметрическом комплексе TGA/SDTA 851^c Mettler Toledo. Реакционную способность диспергированных порошков по отношению к кислороду воздуха оценивали по температурным характеристикам кривых TG (термогравиметрическая кривая) и DTG (дифференциальная термогравиметрическая кривая). Параллельно по кривым TG определяли содержание общего титана. Используемый режим термогравиметрического анализа: нагрев образца порошка массой 24–25 мг в керамическом тигле от 25 до 1300 °С со скоростью 30 град./мин в потоке воздуха (60 мл/мин).

Рентгеноструктурный анализ образцов гидрида титана проводили на дифрактометре ДРОН-2.0. На основе полученных рентгенограмм определялась интегральная ширина линий (В) и период ГЦК – решетки гидрида титана.

Результаты и обсуждение

Степень диспергирования характеризуется гранулометрическим составом, который задается обычно в виде функций распределения частиц по фрак-

циям и удельной поверхностью порошка [4]. Наиболее удобна для характеристики дисперсности порошка удельная поверхность, так как она сравнительно легко поддается измерению различными методами адсорбции газов. Изменение удельной поверхности в зависимости от длительности диспергирования насыщенного водородом губчатого титана в среде аргона представлено на рис. 1. Кривая 1 (рис. 1) получена при измельчении в шаровой мельнице гидрида титана, масса загрузки которого составляла ~ 200 г. При этом частота вращения барабана мельницы составляла 30 об/мин. Увеличение частоты вращения (75 об/мин) и уменьшение массы загрузки (~ 100 г) легко позволяют добиться необходимых значений удельной поверхности и при меньшем времени измельчения (кривая 2 на рис. 1).

Для многих веществ кривая изменения удельной поверхности имеет максимум [4], что обусловлено одновременным протеканием двух процессов, а именно: разрушения частиц и их агрегации. Очевидно, что разрушение в изученном временном интервале при измельчении насыщенного водородом губчатого титана, в особенности – на начальном этапе, доминирует над агломерацией, которая может способствовать уменьшению удельной поверхности.

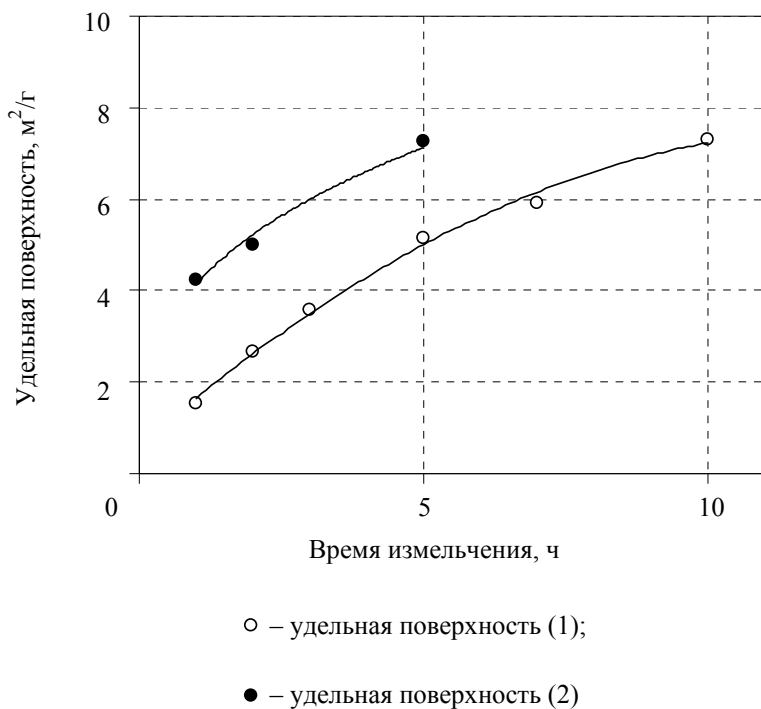


Рис. 1. Кинетика диспергирования гидрида титана в шаровой мельнице при различных условиях: 1 – масса загрузки гидрида ~ 200 г, частота вращения барабана мельницы 30 об/мин; 2 – масса загрузки гидрида ~ 100 г, частота вращения барабана мельницы 75 об/мин

Структурные изменения, происходящие при диспергировании гидрида, в данной работе оценивали по увеличению интегральной ширины дифракционной линии (B) на рентгенограммах, связанной с величиной микроискажений кристаллической решетки и размерами первичных кристаллов (блоков мозаики). Зависимость ширины линии B от удельной поверхности (рис. 2) в изученном интервале близка к линейной. Это может свидетельствовать об аналогичном характере влияния указанных параметров на реакционную способность диспергированного гидрида титана, которую определяли по температурным характеристикам термогравиметрических кривых окисления гидрида металла кислородом воздуха. При этом фиксировали следующие значения температур: T_0 – температура, определяемая по кривой TG, при которой отмечено начало изменения массы; T_n – температура, определяемая по кривой DTG и соответствующая началу интенсивного окисления; T_m – температура пика эффекта увеличения массы на кривой DTG, соответствующая окончанию процесса интенсивного окисления. Типичный вид кривых TG и DTG изображен на рис. 3. Изменение удельной поверхности, интегральной ширины линии и других характеристик гидрида титана, в совокупности определяющих его реакционную способность, в зависимости от длительности диспергирования представлены на рис. 4.

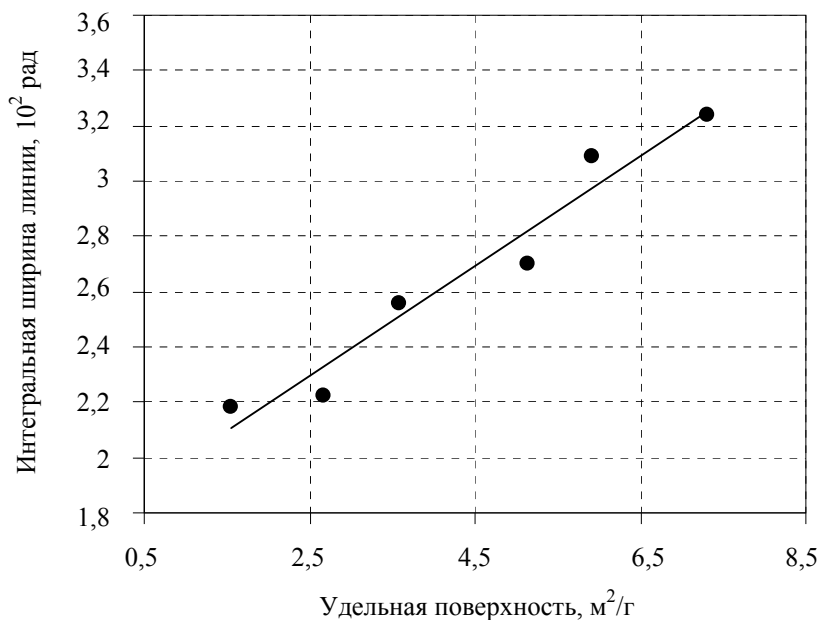


Рис. 2. Зависимость интегральной ширины дифракционной линии от удельной поверхности диспергированного гидрида титана

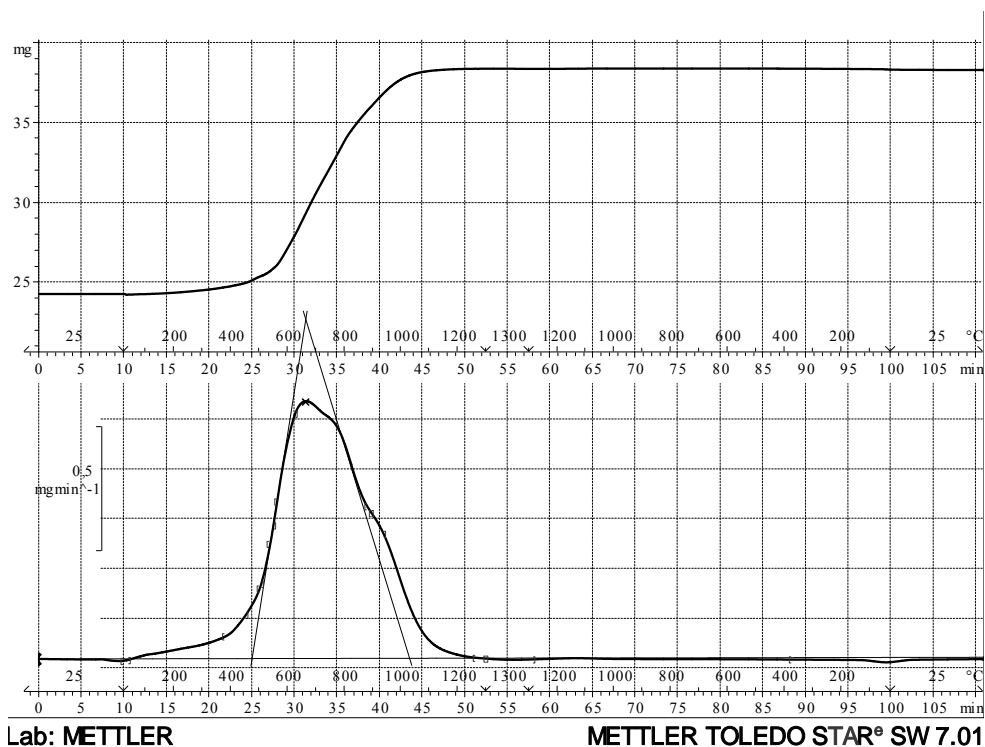


Рис. 3. Типичный вид кривой TG и DTG для окисления диспергированного гидрида титана (время измельчения – 7 ч, 30 об/мин)

Как видно из представленных данных (рис. 4), диспергирование гидрида сопровождается изменением состава твердой фазы, характеризующимся незначительным уменьшением газосодержания и увеличением содержания примеси кислорода. Потеря водорода, по всей видимости, обусловлена происходящим окислением активного порошка кислородом или парами воды, присутствующими в среде аргона, которое возможно реализуется на различных стадиях работы с гидридом в инертной среде: при измельчении; отборе проб и анализе на содержание кислорода. Ход кривых на рис. 4 показывает, что на начальном этапе диспергирования реакционная способность гидрида титана, оцениваемая по температуре начала интенсивного окисления, изменяется в большей степени, чем на последующих стадиях измельчения. Близкий к характеру изменения реакционной способности от времени измельчения имеет и характер изменения удельной поверхности, и интегральной ширины линии на дифрактограммах. Напротив, температура, соответствующая первому наблюдаемому на кривых TG изменению (увеличению) массы гидрида титана по мере увеличения времени измельчения практически не изменяется на начальном этапе (до 5 ч измельчения), при последующем увеличении времени диспергирования скорость уменьшения температуры начала окисления возрастает.

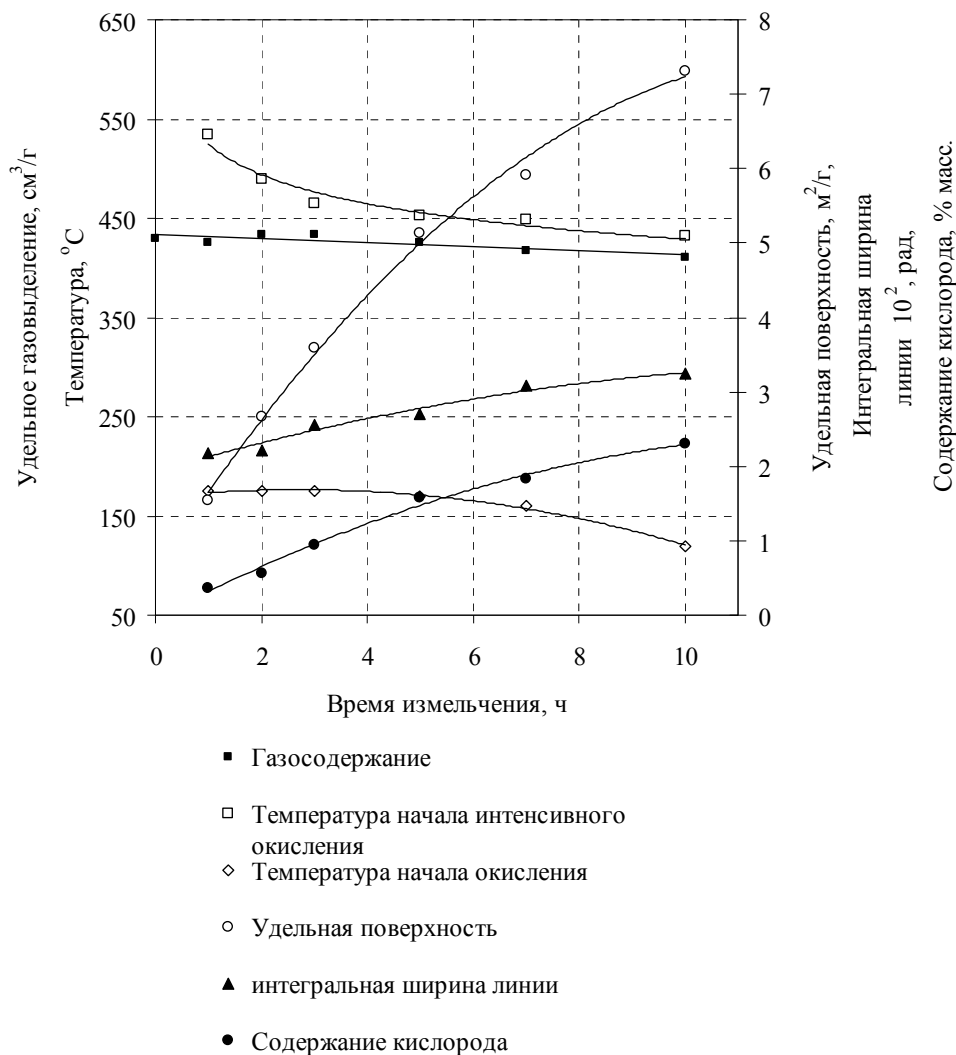


Рис. 4. Зависимость температурных характеристик окисления, удельной поверхности, интегральной ширины линии, удельного газосодержания и содержания примеси кислорода для диспергированного гидрида титана от времени его измельчения в шаровой мельнице

При повышении дисперсности в целом изменяется энергетическое состояние образца [9], и как следствие этого в работе наблюдается изменение температурных характеристик термического превращения гидрида. На рис. 5 изображена зависимость температурных характеристик T_n и T_m при окислении диспергированного гидрида титана.

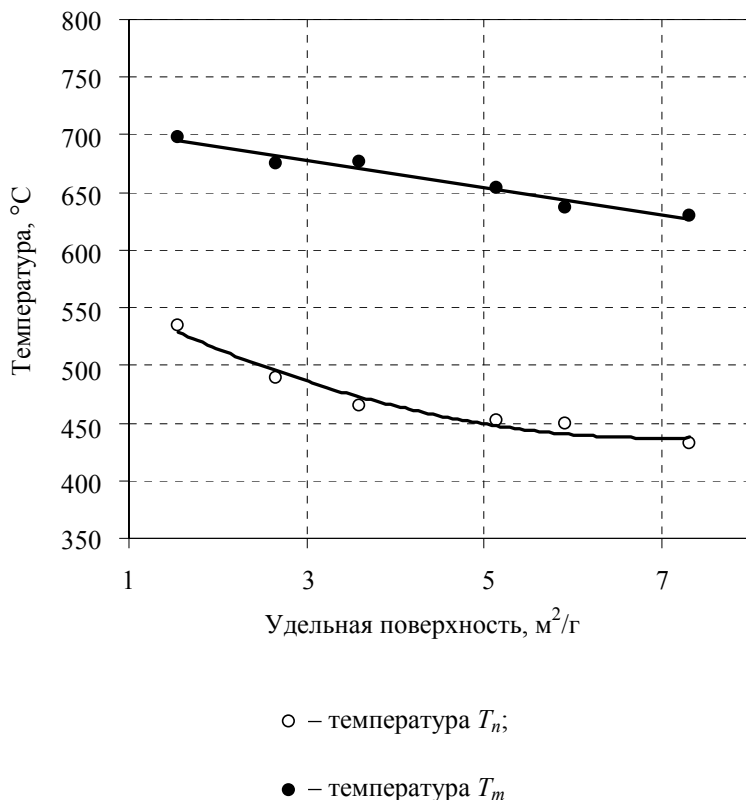


Рис. 5. Зависимости температуры начала (T_n) и окончания (T_m) окисления гидрида титана от удельной поверхности

Как видно из рис. 5, температура начала (T_n) окисления диспергированного гидрида титана линейно убывает с увеличением удельной поверхности порошка, что свидетельствует о все возрастающей его химической активности, пропорциональной его удельной поверхности (или интегральной ширине линии на дифрактограммах). Близкий к рассмотренному выше случаю характер изменения наблюдается на начальном этапе диспергирования и для температуры (T_m) окончания процесса окисления. При дальнейшем увеличении удельной поверхности (более $4 \text{ м}^2/\text{г}$) скорость изменения температуры (T_m) уменьшается. Отмеченный характер окисления в зависимости от времени диспергирования соответствует изменению длительности данного процесса во времени (если об этом судить по уширению пика на кривой DTG при увеличении удельной поверхности порошка).

Обработка полученных кривых TG позволила рассчитать степень превращения гидрида титана при его окислении в зависимости от температуры. На рис. 6 представлена такая зависимость.

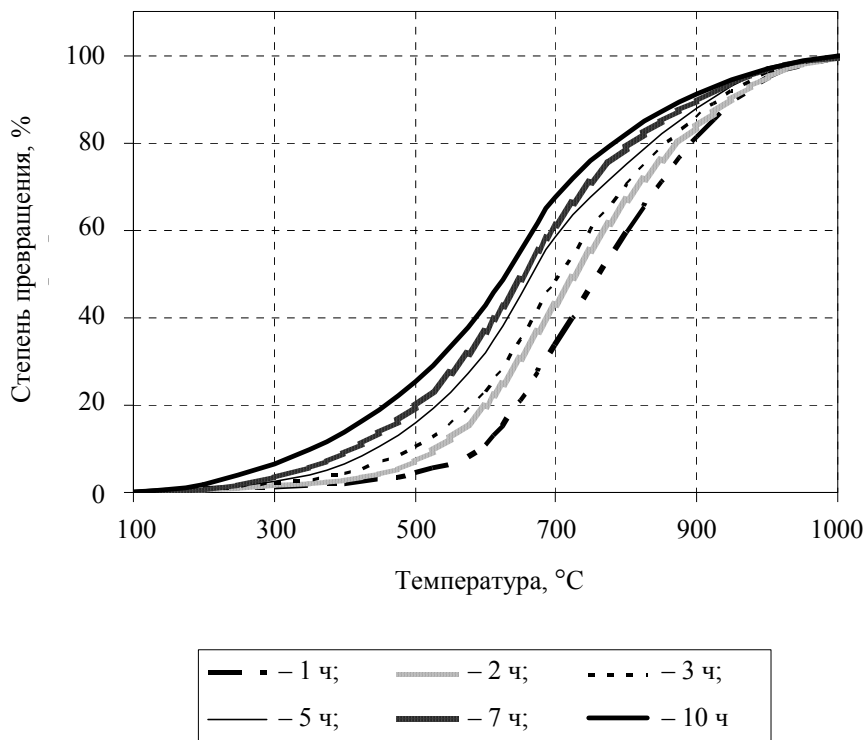


Рис. 6. Зависимость от температуры степени превращения при окислении гидроксида титана, диспергированного в течение различного времени

Как видно из представленных на рис. 6 данных, степень превращения при окислении диспергированного гидроксида титана в области 400–800 °C может существенно отличаться в зависимости от времени его предшествующего измельчения. В области высоких температур (~ 1000 °C) при заданной скорости нагрева происходит выравнивание значения степени превращения вплоть до полного завершения процесса окисления, наблюдаемого при температуре ~ 1100 °C.

Заключение

1. Проведено комплексное изучение кинетики диспергирования гидроксида титана. Изучены зависимости температурных характеристик окисления, удельной поверхности, интегральной ширины рентгеновской линии, удельного содержания газа и содержания кислорода в диспергированном гидроксида титана от времени его измельчения в шаровой мельнице.

2. Показано, что на начальном этапе диспергирования реакционная способность гидроксида, оцениваемая по температуре начала интенсивного окисления, изменяется в большей степени, чем на последующих стадиях измельче-

ния. Близкий к характеру изменения реакционной способности от времени измельчения имеет и характер изменения удельной поверхности и интегральной ширины рентгеновской линии. Диспергирование гидрида титана сопровождается также изменением состава твердой фазы, которое характеризуется уменьшением содержания водорода и увеличением содержания кислорода. При повышении дисперсности в целом изменяется энергетическое состояние образца и как следствие этого наблюдается изменение температурных характеристик термического превращения гидрида титана при прочих равных условиях. Чем больше время измельчения гидрида титана, тем выше степень его превращения. При фиксированной температуре наблюдаемое отличие в степени превращения при окислении порошков, диспергированных в течение разного времени, может быть существенным.

Авторы выражают благодарность П. Г. Бережко за ценные советы и замечания.

Список литературы

1. Сб. Гидриды металлов / Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1973. С. 196–427.
2. Гармата В. А., Гуляницкий Б. С., Крамник В. Ю. и др. Металлургия титана. М.: Metallurgia, 1967.
3. Тарасов А. В. Металлургия титана. М.: ИКЦ Академкнига, 2003.
4. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
5. Bhosle V., Baburaj E. G., Miranova M., Salama K. The dehydrogenation of TiH_2 // *Materials Science and Engineering*, A. 2003. Vol. A356. P. 190–199.
6. Добровольский В. Д., Радченко О. Г., Солонин Ю. М. и др. Влияние диспергирования и механического легирования бором на термическую устойчивость гидридных фаз сплавов системы Ti – B – H // *Порошковая металлургия*. 2006. № 9/10. С. 97–106.
7. Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Шилкин С. П. Окисление гидридов металлов молекулярным кислородом // *Журнал общей химии*. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 538–543.
8. Lavrenko K. A., Shemet V. Zh., Petrov L. A. et. al. High-temperature oxidation of titanium-hydride powders // *Oxidation of Metals*. 1990. Vol. 33, N 1/2. P. 177–189.
9. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара, 1996.