

О.Г. Єршова

Дослідження процесів гідрування – дегідрування титанового дроту

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, e-mail: dobersh@ipms.kiev.ua; 390-11-23*

Досліджено особливості процесу гідрування-дегідрування титанового дроту в сталевому капілярі на зразках різної довжини (від 0,3 до 4,5 м) при нормальному та підвищеному тисках водню. Розроблено нові температурні режими гідрування зразків дроту в капілярі і досліджено вміст водню в прогідрованих зразках, визначено їх термобаричні та барочасові характеристики процесу десорбції-ресорбції водню.

Ключові слова: гідрид титану, титановий дріт, гідрування, десорбція, водень, термобаричні характеристики

Стаття постуила до редакції 10.03.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Металогідриди знаходять все більше застосування, в першу чергу, як сплави накопичувачі водню з подальшим використанням їх у водневих компресорах, теплових датчиках, установках кондиціонування повітря і таке інше. Широке застосування як у промисловості так і в різних областях науки і техніки, знайшов гідрид титану [1 - 3]. Як правило, цей гідрид використовується у вигляді мілкого дисперсного порошку, стружки, пористих пресовок. Сьогодні добре відомо, що гідриди титану, як і гідриди інших гідридоутворюючих елементів, можна отримати прямим гідруванням, тобто насиченням воднем твердого металічного титану безпосередньо із газової фази [1, 4]. Термобаричні умови такого гідрування компактних зразків титану теж відомі [1, 4], як і те, що ці умови суттєво залежать від забруднень на поверхні і її попередньої механічної обробки. Умови гідрування порошку титану [5 - 7], а також його стружки [8, 9] теж досліджені.

Гідрид титану у вигляді прогідрованого титанового дроту є підходящим і зручним воденьсорбуючим матеріалом для виготовлення лінійних датчиків температури, які можуть бути застосовані в теплових мережах та в системах пожежної безпеки. В той же час умови (температура та час її витримки, тиск водню) гідрування зануреного в металевий капіляр титанового дроту, як елемента лінійного датчика температури, невідомі. Невідомо також скільки в цьому випадку циклів гідрування-дегідрування необхідно провести для досягнення близького до $TiH_{1,9}$ кінцевого складу

гідриду титану.

Задачею досліджень було встановлення термобаричних режимів процесу гідрування титанового дроту в капілярі, котрий в подальшому буде використовуватися в датчиках температури, визначення впливу на вказані режими чистоти поверхні титанового дроту, яку забезпечує в умовах заводу технологія його виготовлення.

I. Методика експерименту

Гідрування титанового дроту різної довжини, а також термодесорбцію водню із зразків гідриду Ті, проводили в металевому капілярі на комп'ютеризованій установці типу Сівертса при різних тисках водню. Установка дозволяла визначати вміст водню в зразках гідриду відомої маси шляхом вимірювання об'єму десорбованого водню при постійному його атмосферному тиску, а також визначати термобаричні характеристики зразків після проведення процесу гідрування титанового дроту в капілярі і контролювати таким чином якість кінцевого продукту. Вміст водню в зразках титанового дроту, прогідрованого в різних умовах, визначали методами рентгеноструктурного аналізу та термодесорбції водню. Рентгеноструктурний аналіз зразків гідриду титану виконували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі типу ДРОН-3М. Дифрактограми отримували в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях.

II. Результати та їх обговорення

2.1. Дослідження температурних режимів гідрування титанового дроту при нормальному тиску водню.

В перших дослідах на установці типу Сівертса була перевірена можливість прямого гідрування титанового дроту за відомою методикою [4]. Зразок титанового дроту довжиною 50 см і діаметром 0,4 мм клали в кварцевий реактор установки, який відкачували до вакууму $5 \cdot 10^{-1}$ Па (що відповідав приблизно тому тиску, який ми досягали в разі занурення титанового дроту в металевий капіляр) і нагрівали до температури 1073 К, витримуючи на протязі 1 години. Потім температуру знижували до 723 К і в реактор подавали чистий водень з металогідридного акумулятору при нормальному тиску, витримували 30 хвилин і повільно охолоджували реактор до кімнатної температури. Для визначення кількості поглинутого водню в результаті вказаної процедури гідрування, зразок не виймаючи з реактору знов нагрівали до температури 1373 К і вимірювали об'єм десорбованого водню при нормальному його тиску. Вимірювання показали, що поглинання водню, не зважаючи на проведення вищевказаної термічної активації при температурі 1073 К, практично не відбулося. Таку перевірку було проведено тричі на трьох різних зразках титанового дроту і у трьох дослідах було отримано однаковий негативний результат, причиною якого міг бути як недостатньо високий вакуум (в порівнянні, наприклад, з [4]), так і недостатня чистота поверхні титанового дроту у стані поставки. Тому було розроблено і експериментально перевірено іншу схему прямого гідрування Ті, котра відрізнялася суттєво від відомої і була більш пристосована до нашого випадку гідрування дроту в капілярі. Так термічну активацію проводили не при температурі

800 - 1000 °С, а значно меншій – 400 – 450 °С, яка вже дозволяла навіть в умовах форвакууму в значній мірі очистити поверхню титану від забруднень, але ще була недостатньо високою для утворення суцільного приповерхневого оксидного шару, який перешкоджає процесу прямого гідрування. Друга суттєва відмінність розробленої схеми в тому, що після напуску водню в капіляр з титановим дротом при температурі 450 °С і під тиском не менше 2 МПа температуру не знижували, а підвищували до 700-750 °С, потім знижували до кімнатної. Таким чином, гідрування в першому циклі починали не з охолодження зразка, а навпаки, нагріваючи під більш високим тиском водню, ніж за відомою схемою. Ефективність запропонованої схеми гідрування титанового дроту спочатку була перевірена в дослідах, в яких були визначені температурні режими гідрування при нормальному тиску водню. Реактор із зразком відкачували до вакууму $5 \cdot 10^{-1}$ Па, нагрівали до порядку 450 °С і робили витримку. Потім в циліндр з поршнем що з'єднаний з реактором, напускали з металогідридного акумулятору певну кількість чистого водню під атмосферним тиском і підвищували температуру. Коли досягали 530 – 550 °С можна було спостерігати початок поглинання водню титаном, про що свідчило опускання поршню в циліндрі, яке продовжувалось до температури близько 670 °С. Після цього нагрівання зупиняли і починали повільно охолоджувати реактор разом з піччю. Коли температура опускалась до 640 °С знову спостерігалось поглинання водню, яке продовжувалось до температури близько 530 °С. Криву залежності об'єму поглинутого зразком водню від температури в першому циклі гідрування за розглянутою схемою приведено на рис. 1. Найбільша швидкість поглинання водню зразком при його нагріванні мала місце при температурі близько 61 °С,

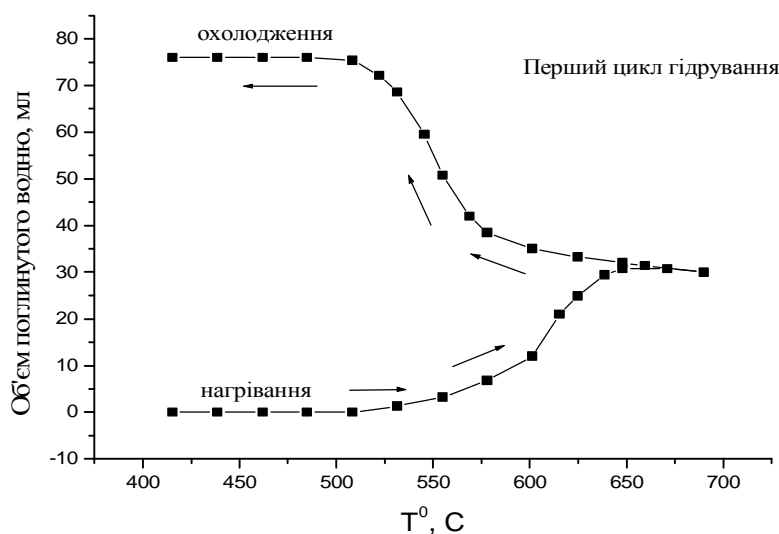


Рис. 1. Крива залежності від температури об'єму поглинутого водню зразком титанового дроту в першому циклі гідрування.

а при охолодженні зразка – при 550 °С. В розглянутому досліді зразок титанового дроту в поглинув в першому циклі нагріву-охолодження біля 76 мл газоподібного водню при нормальному його тиску, в другому з таких дослідів – 50 мл, а в третьому – 66 мл. Вказана кількість поглинутого водню відповідає такому формульному складу гідридів, що утворились в цих дослідях: $TiH_{1,83}$, $TiH_{1,2}$, $TiH_{1,59}$ відповідно. З приведеного видно, що в цих дослідях, тобто при нормальному тиску водню, спостерігається певна розбіжність результатів на різних зразках, які наводнювали в однакових умовах, що обумовлено, в першу чергу, різною чистотою поверхні різних зразків титану.

II.2. Дослідження температурних режимів гідрування титанового дроту при різних тисках водню, вищих за нормальний.

Температурні умови гідрування при різних тисках водню вище однієї атмосфери були встановлені в ряді дослідів на зразках титанового

дроту довжиною 30 см, які розміщували в сталевих капілярах довжиною 80 см і зовнішнім діаметром 1,6 мм. Після визначення температур та тисків водню, що відповідають найкращій кінетиці, та кількості циклів нагріву-охолодження, необхідних для повного насичення воднем зразків і утворення гідридів титану зі складом близьким до $TiH_{1,9}$, відпрацьовували режими такого гідрування вже на зразку дроту в капілярі більшої довжини, а саме 4,5 м.

Початковий тиск водню в капілярі довжиною 80 см, з якого починали гідрування, становив в першому з проведених дослідів 8,4 атм., в другому – 17,5 атм., в третьому -21,3 атм. Повне насичення воднем зразку в капілярі відбулося в першому досліді за 4 цикли нагріву – охолодження, в той час як при підвищенні початкового тиску водню в капілярі до 17,5 атмосфер в другому досліді для цього знадобилось всього 2 цикли. В третьому досліді теж за два цикли відбулося повне насичення воднем

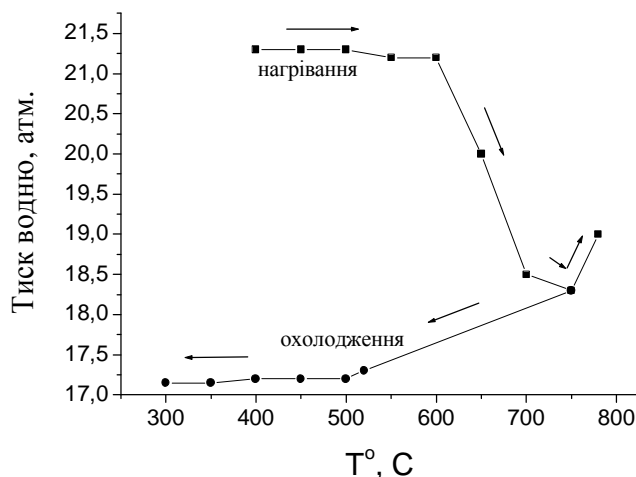


Рис. 2. Хід кривої „тиск – температура” в першому циклі нагріву – охолодження зразка титанового дроту (третій дослід).

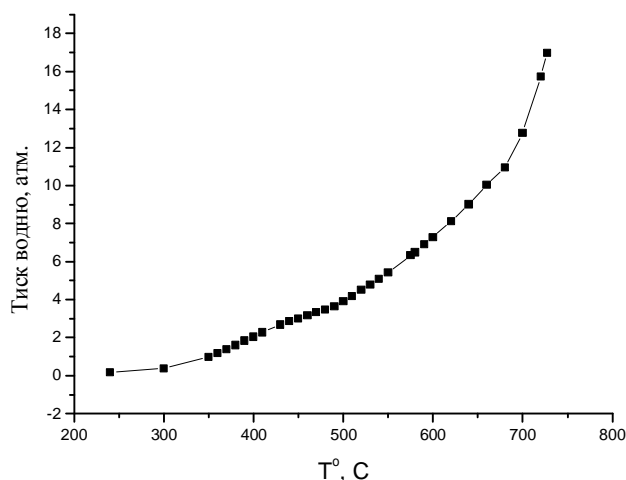


Рис. 3. Термобарична характеристика зразка довжиною 30 см, який гідрували при тиску водню 17,5 атм (другий дослід).

титанового дроту, гідрування якого в першому циклі починали при тиску водню 21,3 атм. На рис. 2 приведено хід кривої „тиск – температура” для першого циклу нагріву-охолодження в цьому третьому досліді гідрування зразку.

В кожному з проведених трьох дослідів після закінчення гідрування зразків в капілярі отримували їх термобаричні характеристики. На рис. 3 приведено термобаричну характеристику зразка довжиною 30 см, що гідрували в капілярі довжиною 80 см при тиску 17,5 атм. (другий дослід). Термобаричну характеристику зразку, що гідрували при тиску 21,3 атм. (третій дослід) приведено на рис. 4. Вже з вигляду приведених на вказаних рисунках кривих можна зробити попередній висновок про те, що вибрані в другому і третьому досліді умови гідрування зразків (тиск, температура, швидкість нагріву та охолодження, кількість циклів гідрування) забезпечують досить швидке утворення гідридної фази з непоганою кінетикою і достатньо високим вмістом водню. Про це свідчить крутий підйом кривих вище температури 400 °С і відсутність помітного падіння тиску водню в капілярі в області температур 400 – 600 °С, яке спостерігається в тих випадках, коли процес гідрування не завершено і повного насичення воднем титанового дроту не відбулося.

Остаточний висновок про фазовий склад зразку після його гідрування в третьому досліді, а також про точний елементний склад утвореної гідридної фази було зроблено після проведення рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу вказаного зразку і після визначення вмісту водню в отриманому гідриді титану методом термодесорбції. Для проведення рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу зразок виймали з капіляру і досліджували на рентгенівському дифрактометрі після чого на установці для дослідження термодесорбції водню шляхом нагрівання цього ж зразку в середовищі водню при нормальному тиску визначали об'єм десорбованого водню, а відповідно і його масу. Вказана послідовність проведення досліджень і аналізів одного й того ж зразку, але різними методами забезпечувала найбільш можливу точність визначення складу отриманого гідруванням в капілярі гідриду титану TiH_x . Рентгенофазовий аналіз дифрактограми, отриманої від зразка після гідрування в третьому досліді, показав наявність дифракційних ліній тільки однієї фази - кубічного γ -гідриду титану. Елементний склад цього гідриду визначали шляхом порівняння на його дифрактограмі та на дифрактограмі від еталонного гідриду титану положення в шкалі кутів 2θ одних і тих же дифракційних ліній (220), (311), (331), (420) і (511) кубічного гідриду титану. Аналіз показав, що положення всіх перерахованих ліній в межах похибки вимірювань співпадають на обох вказаних дифрактограмах – досліджуваного зразка та еталона. Звідси випливає, що склади обох зразків практично однакові та близькі складу $TiH_{1,92}$. Еталонний зразок кубічного гідриду титану був отриманий нами

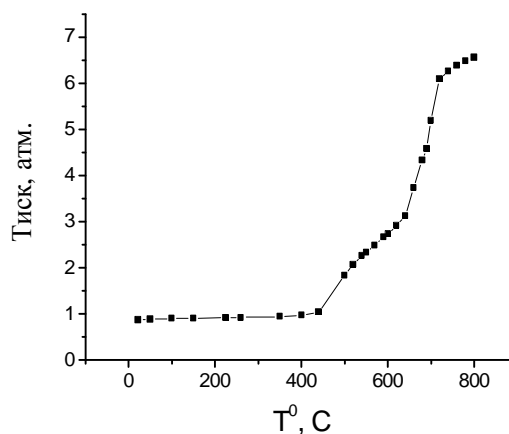


Рис. 4. Термобарична характеристика зразка довжиною 30 см, який гідрували в капілярі при тиску водню 21,3 атм (третій дослід).

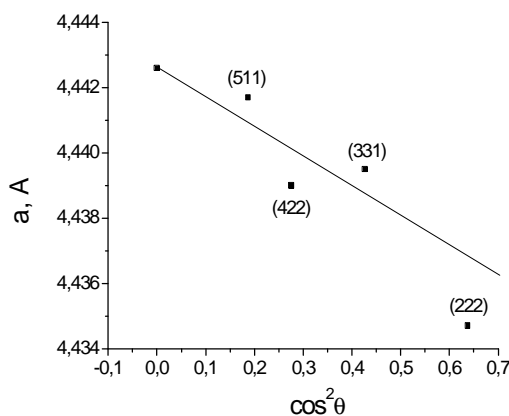


Рис. 5. Періоди кубічної ґратки гідриду титану для дифракційних ліній (222), (331), (422), (511).

прямим гідруванням із газової фази йодидного титану за методикою [4]. Для визначення постійної кристалічної ґратки отриманого гідриду була виконана прецизійна зйомка дифракційних спектрів декількох ліній на великих кутах відбивання: (222), (331), (422), (511). Отримані значення періодів кубічної ґратки гідриду титану для вказаних дифракційних ліній наведені на рис. 5. Методом екстраполяції з використанням функції $\cos^2\theta$ обчислено значення постійної кристалічної ґратки кубічного γ -гідриду $a = 4,4426$ Å. Співставлення цього значення періоду решітки з значенням $a = 4,4430$ Å, отриманим в роботі [4] для зразка гідриду титану $TiH_{1,97}$, а також використання даних Шреґе [10], що стосуються залежності періоду решітки γ -фази від вмісту в ній водню, дозволило визначити формульний склад еталонного зразку гідриду титану як $TiH_{1,92}$.

Проведені досліді показали, що температурні та часові умови прямого гідрування зразків титанового дроту в капілярі можуть дещо змінюватись не тільки зі зміною тиску водню в капілярі, при якому проводять гідрування, але також і зі зміною

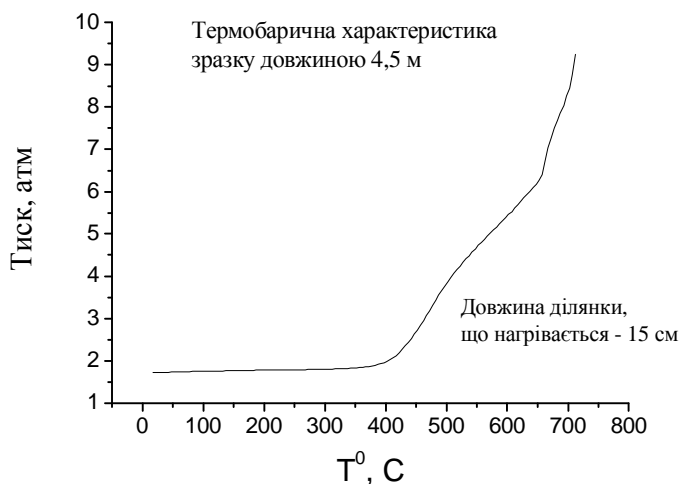


Рис. 6. Термобарична характеристика зразку довжиною 4,5 м.

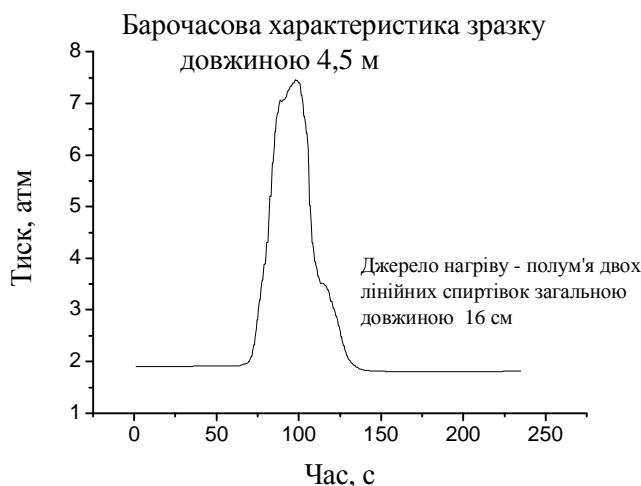


Рис. 7. Барочасова характеристика зразку довжиною 4,5 м.

(збільшенням) довжини останнього. Тому до гідрування зразків дроту в капілярі довжиною 4,5 м приступили тільки після того, як розроблені режими гідрування були спочатку перевірені і відпрацьовані на зразках меншої довжини. Згорнутий в коло капіляр, всередині якого містився зразок титанового дроту, розміщували в муфельній пічі і відкачували з капіляру повітря до вакууму 10^{-2} торр, а потім нагрівали (продовжуючи відкачувати) до 400°C і робили витримку при цій температурі на протязі певного часу, що залежить від ступеня забруднення поверхні дроту, але не менше 30 хвилин. Після вказаної витримки відключали форвакуумний насос і подавали в капіляр водень під тиском 20 атмосфер. Далі повільно піднімали температуру від 400 до 750°C на протязі не менше 1 години. Потім капіляр охолоджували з піччю до кімнатної температури. Такий цикл нагрівання - охолодження повторювали ще тричі.

На рис. 6 приведена термобарична

характеристика зразку титанового дроту в капілярі довжиною 4,5 м. Довжина ділянки капіляру, яка нагрівалась, складала 15 см. З розгляду отриманої характеристики видно, що при нагріванні вказаної ділянки від кімнатної температури до 500°C тиск десорбованого водню в капілярі підвищується на 2 атмосфери, а при нагріванні до 700°C – на 6,7 атмосфер. На рис. 7 приведена барочасова характеристика цього ж зразку, з якого видно, що при нагріванні ділянки капіляру довжиною 16 см полум'ям двох спиртівкок підвищення тиску на 5,5 атмосфер відбувається за 35 с, а при охолодженні цієї ж ділянки поглинання всього десорбованого водню - за 45 с, що свідчить про повну зворотність і досить швидко кінетику досліджуваного процесу дегідрування-гідрування ділянки титанового дроту в капілярі.

Висновки

З проведених експериментів можна зробити висновок, що відомі способи прямого гідрування титану не можуть бути застосовані, так як умови гідрування, яких вони потребують (ступінь вакууму, чистота поверхні) не можуть бути забезпечені в випадку гідрування титанового дроту в капілярі довжиною декілька метрів. Запропоновані схеми гідрування титанового дроту в металевому капілярі

забезпечують досить швидке утворення гідридної фази з достатньо високим вмістом водню. Отримані термобаричні та барочасові характеристики зразку титанового дроту в капілярі довжиною 4,5 м вказують на повну зворотність і швидку кінетику процесу десорбції-ресорбції водню при нагріванні-охолодженні невеликої ділянки досліджуваного зразка.

Єршова О.Г. – к.т.н., ст.н.сп.

- [1] А.Н. Рубцов, Ю.Г. Олесов, М.М. Антонова. *Гидрирование титановых материалов*. Наукова думка, К, 126 с. (1971).
- [2] К. Маккей. *Водородные соединения металлов*. Мир, М., 85 с. (1968).
- [3] В. Мюллер. *Гидриды металлов*. Атом.издат, М., 423 с. (1973).
- [4] Л.Н. Падурец, А.Л. Шилов. О предельном составе и характере термического разложения гидрида титана // *Неорганическая химия*, **8** (42), сс. 1258-1262 (1997).
- [5] С.К. Долуханян, М.Д. Нерсисян, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. Способ получения гидридов переходных металлов. А.С. 552293 от 30.03.1977.
- [6] В.А. Дрозденко, А.М. Петрунько, О.М. Іванишин. Д.Г. Саввакін, Г.В. Дрозденко, Ф. Фроєс. *Спосіб гідрування титану*. А.С. 56117 UA від 15.04.2003.
- [7] П.Г. Бережко, А.И. Тарасов, А.А. Кузнецов, Н. В. Анфилов. Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов. *Альтернативная энергетика и экология*, **5** (37), сс. 83-87 (2006).
- [8] О.М. Шаповалова, Е.П. Бабенко, Д.И. Шевчук. *Способ переработки титановых отходов машиностроительного производства*. А.С. 1635580 от 15.11.1990.
- [9] О.М. Shapovalova, E.P. Babenko, J.V. Babenko. The influence of hydrogen on structure & properties of titanium powders. *NATO Hydrogen Materials Science & Chemistry of Metal Hydrides*, pp.69-76 (2002).
- [10] A. Chretien, W. Freundlich, M. Bichara. // *Comptes rendus*, **13** (238), pp. 1422-1425, (1954)

О.Г. Ershova

The Investigation of Hydrogenation/Dehydrogenation Process of Ti-Wire

*Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine,
Krzhyzhanovsky 3, Kiev 03142, Ukraine, e-mail doberesh@ipms.kiev.ua, m. (044) 390 11 23*

The peculiarity of hydrogenation\dehydrogenation process of Ti-wire in steel pipe (wire from 0,3 to 4,5 m) at pressures 0.1 MPa and 1,73; 2,13 MPa hydrogen have been investigated. New temperature condition for hydrogenation of Ti-wire in pipe was find. The temperature hydrogen capacitor in samples, temperature-pressure and pressure-time characteristic of sorption/desorption of hydrogen have been established.