

ГИДРИДООБРАЗОВАНИЕ В ТИТАНОВЫХ ПОРОШКАХ РАЗНОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА

Шаповалова О.М., Бабенко Е.П.*

Днепропетровский национальный университет
ул. Научная, 13, Днепропетровск, 49050, Украина

* E-mail: v_babenko@dp.ukrtel.net

Наводороживание всегда сопровождает процесс получения титановой губки, порошков, а также сплавов. Цветная металлургия основную массу металла поставляет с содержанием водорода меньше допустимых концентраций, при которых возможна водородная хрупкость. Однако, и при производстве порошков, и при технологических операциях в процессе изготовления изделий возможно увеличение концентрации водорода до значений, приводящих к образованию гидридов титана [1]. В процессе производства порошков или изготовления изделий в таких случаях не исключено развитие водородной хрупкости. Поэтому, борьба с наводороживанием является одной из важнейших проблем в производстве титановых порошковых изделий, применяемых в авиастроении, машиностроении, ракетостроении.

С другой стороны, гидрирование титана широко используется в промышленности, причем область применения гидрида титана расширяется, и способы гидрирования совершенствуются. Гидрид титана применяется в ядерной технике, в реакторах атомных двигателей для космической аппаратуры, электронике, металлокерамическом производстве, энергетике. Гидрид титана – эффективное средство для биологической защиты от нейтронов и жестких γ -лучей. В последнее время операция гидрирования используется как эффективный способ охрупчивания отходов титановых материалов при их рафинировании [2]. Растущий интерес в современной технике к проблемам гидридообразования в титановых порошках вызывает необходимость тщательного изучения данного процесса.

В связи с этим актуальной проблемой в производстве титановой губки и порошков является всестороннее систематическое изучение процесса гидридообразования в порошках титана, полученных разными способами.

Наводороживание порошков может происходить на всех стадиях производства, а в особенности, при их гидрометаллургической обработке, поскольку частицы, которые соприкасаются с электролитом и водным раствором соляной кислоты, взаимодействуют с атомами

водорода, хлора, кислорода, гидроксидными группами.

В окружающей атмосфере свободного водорода практически нет. Основными источниками наводороживания при производстве порошков титана являются электролит, расплав, водные растворы соляной кислоты при выщелачивании. При взаимодействии с титаном гидроксидная группа (ОН) разлагается на кислород и водород, т.е. на поверхности частиц будут находиться одновременно и атомы водорода, и атомы кислорода, которые начинают проникать в глубь металла.

Титановые порошки, полученные разными способами, имеют структуру α -Ti, обладающую двумя типами междоузельных пор: октаэдрическими и тетраэдрическими с размером радиуса поры 0,62 нм и 0,34 нм соответственно. Скорость же диффузии атомов внедрения в титане различная и зависит от размера их радиуса, который представлен в табл. 1. Атомы этих газов располагаются в октаэдрических порах твердого раствора, а не в тетраэдрических, только потому, что они больше по размеру. Октаэдрические поры менее жесткие, чем тетраэдрические и легко увеличивают размеры в направлении наименьшей диагонали октаэдра [3]. Водород, находясь в таких пустотах, обладает большой свободой колебаний атомов, что повышает энергию системы. По этой причине растворимость водорода в α -фазе мала.

Таблица 1.

Скорость диффузии атомов внедрения в титане

Наименование элемента	Скорость диффузии, м/с $\cdot 10^{-15}$	Размер атомного радиуса, м $\cdot 10^{-10}$
O	1,6	0,68
N	1,2	0,74
H	2,0	0,41
Cl	0,9	0,99

С другой стороны, в ОЦК решетке β -модификации титана пустоты с радиусом 0,44 нм почти точно соответствуют атомному радиусу водорода 0,41 нм, и свободных колебаний атомов в междоузлиях не происходит.

Поэтому водород хорошо растворяется в β -фазе (до 2 %), стабилизируя ее [3].

Как показано в табл.1, наиболее высокой скоростью диффузии обладает водород. Размер радиуса его атома составляет $0,41 \cdot 10^{-10}$ м, а размер октаэдрической поры в α -Ti – $0,62 \cdot 10^{-10}$ м, т.е. меньше на 34 % размера октаэдрической поры кристаллической решетки титана. Передвигаясь по октаэдрическим порам, водород свободно и быстро движется в глубь частицы.

В то же время и кислород имеет достаточно высокую скорость диффузии $1,6 \cdot 10^{-15}$ м/с, но размер его радиуса атома на 10 % больше, чем размер октаэдрической поры α -Ti. Поэтому, уже при комнатной температуре, атом кислорода, попавший в октаэдрическую пору, растягивает ее, но выйти из нее не может. Тем самым образуется монослой оксидной пленки на поверхности частицы порошка.

Поскольку титан, как химически активный элемент, может менять валентность от -2 до +4, при выщелачивании на поверхности частицы может находиться не один вид соединений титана с кислородом.

В табл. 2 приведены данные по энтропии, энтальпии соединений титана с раствором кислоты на поверхности частицы.

Таблица 2.

Термодинамические свойства соединений титана с кислородом, азотом, водородом

Соединение	Энтропия, Дж/моль·град	Энтальпия, кДж/моль	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м ³
Ti ₂ O	–	177,9	1540	4950
TiO	34,8	608-518,7	1750	4930
Ti ₂ O ₃	78,7	1627-1519	1900	4550
Ti ₃ O ₅	129,4	2457	2177	4570
TiO ₂	50,2	913,4-944	1850	4260
TiN	30,1	336	2950	4220
TiH ₂	62,6	29-31	650	4150

Из табл.2 видно, что гидрид титана имеет низкую энтальпию, равную 29-31 кДж/моль, и высокую энтропию для образования и создания упорядоченной системы TiH₂. Это самые низкие термодинамические показатели в образовании неметаллических соединений титана среди оксидов, нитридов, гидридов. Рентгенографическими исследованиями порошков различной твердости после коррозионных испытаний в растворах соляной кислоты различной концентрации установлено, что в первые часы образуется оксид Ti₂O. У него энтальпия составляет

177,9 кДж/моль. С увеличением времени выдержки в растворе соляной кислоты валентность титана меняется с -2 до +4, и при этом энтальпия возрастает до 944 кДж/моль (TiO₂).

Это подтверждено исследованием отработанных растворов, где определяли валентность ионов титана после выхода в раствор. Поэтому, чтобы следующим порциям водорода пройти в глубь частицы, необходимо было преодолеть монослой оксида титана Ti₂O, располагающийся на поверхности частиц титановых порошков. Оксидная пленка резко замедляла диффузию водорода в глубь металла. Кроме того, кислород, имеющий высокую скорость диффузии, тоже стремился диффундировать с поверхности в глубь частицы, образуя тем самым обогащенный кислородом альфированный слой.

Как установлено металлографическими исследованиями, поверхностный альфированный слой не содержит гидридов, они появляются в структуре металла на некотором расстоянии от поверхности. Гидридные иголки размещаются во всем объеме частицы под углом друг к другу 60 и 120 градусов. Поэтому на растворимость водорода в порошках оказывает заметное влияние содержание кислорода.

Как показала компьютерная обработка статистических данных, существует прямая корреляционная взаимосвязь между водородом и кислородом. Содержание водорода растет с увеличением содержания примесей в порошках и с изменением способа производства.

По результатам проведенных исследований можно заключить:

- свойства титановых порошков существенно зависят от содержания газовых примесей в порошках;
- существует взаимосвязь между содержанием водорода и кислорода;
- состав, механизм роста, морфология гидридных образований зависят от способа производства титановых порошков.

Литература

1. Shapovalova O.M., Babenko E.P., Babenko J.V. Influence of hydrogen on structure and property of titanic powders // VII International Conference "Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides". - Ukraine. - 2001.
2. Рубцов А.Н., Олесов Ю.Г., Антонова М.М. Гидрирование титановых материалов. - Киев: Наукова думка, 1971. - 127 с.
3. Колачев Б.А. Физическое металловедение титана. - М.: Металлургия, 1976. - 184 с.