

11. Хикс Ч. Основные принципы планирования эксперимента. – Москва: Мир, 1967. – 400 с.
12. Дубров Ю. И. К вопросу об оптимизации многопараметрических технологий: Сб. научн. тр. Строительство. Вып. 5. – Днепропетровск: АТЗТ ВКФ “Арт-Пресс”, 1998. – С. 128–133.
13. Налимов В. В. Теория эксперимента. – Москва: Наука, 1971. – 207 с.
14. Финни Д. Введение в теорию планирования эксперимента. – Москва: Наука, 1970. – 287 с.
15. Vox G. E. P., Wilson K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions // J. of the Royal Statistical Society. Ser. B. – 1951. – 13, No 1, 1. – P. 1–45.

Приднепровская государственная академия  
строительства и архитектуры, Днепропетровск

Поступило в редакцию 12.06.2007

УДК 541.124

© 2008

М. П. Савяк, И. В. Уварова, И. И. Тимофеева, В. Ф. Литвиненко,  
член-корреспондент НАН Украины Ю. М. Солонин

## Взаимодействие механически активированного гидрида титана с азотом и кислородом

*The milling of titanium hydride in a planetary mill is shown to increase the specific surface area of powder, to decrease the hydrogen content in it, and to intensify chemical activity. This makes it possible to obtain titanium nitride from the titanium hydride in a nitrogen atmosphere at as low temperature as 500 °C. Due to the presence of oxygen adsorbed by a mechanically activated powder under heating in a nitrogen atmosphere, the reaction of intramolecular oxidation-reduction of titanium takes place. As a result, the lower oxide Ti<sub>2</sub>O is formed.*

Проблема устойчивости гидрида титана изучается как для снижения его температуры диссоциации с целью получения эффективных аккумуляторов водорода, так и для использования его в качестве прекурсоров при получении различных соединений. Влияние примесей кислорода (углерода, азота) на температуру диссоциации гидридов описано в работе [1]. Воздействие механического диспергирования на термическую устойчивость гидрида титана TiH<sub>1,9</sub> изучено в работе [2], где авторы указывают на существенное снижение температуры диссоциации диспергированного гидрида, а также на образование примесей железа за счет намола мелющихся шариков, что, в свою очередь, может повлиять на снижение температуры разложения гидрида титана.

Задача данной работы — изучить влияние механической активации гидрида титана в среде азота на процессы его взаимодействия с азотом и кислородом при температурах 300–600 °С.

**Методика эксперимента.** Порошок гидрида титана TiH<sub>1,89</sub> (производство Запорожского титано-магниевого комбината) с удельной поверхностью 0,1 м<sup>2</sup>/г и размером частиц 0,5–1 мм подвергали интенсивной механической обработке в планетарной мельнице АИР (скорость вращения водила 1440 об/мин) в стальных барабанах с использованием стальных шаров в среде азота в течение 15 и 60 мин. Среда азота в барабанах создавалась посредством заполнения барабана жидким азотом. В качестве кислородсодержащей компоненты

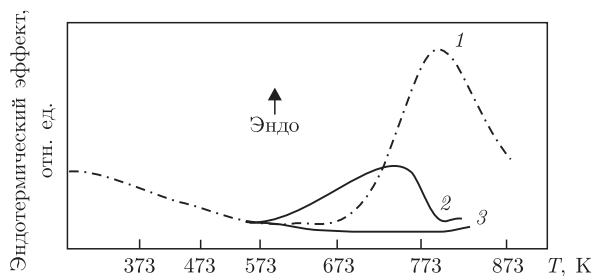


Рис. 1. Термограмма дегидрирования  $\text{TiH}_{1,89}$ :

1 — исходный; 2, 3 — после механической обработки в среде азота в течение 15 и 60 мин соответственно

и дополнительного источника азота вводили добавки мочевины. Активированный интенсивным размолот порошок гидрида титана нагревали в среде азота. Для исходных материалов и полученных продуктов был проведен химический анализ на содержание азота, кислорода и водорода методом окислительно-восстановительного плавления проб с хроматографической регистрацией выделившихся газов. Съемка рентгеновского дифракционного спектра была выполнена на установке ДРОН в  $\text{SiK}\alpha$ -излучении. Удельную поверхность измеряли методом тепловой десорбции азота. Термическую устойчивость гидрида титана определяли с помощью дифференциального термического анализа в потоке аргона. Азотирование диспергированного гидрида титана изучали в проточном азоте в течение 1 ч при 300–600 °С.

**Результаты эксперимента.** Химический состав и величины удельной поверхности исходного и подвергнутого механической обработке гидрида титана представлены в табл. 1. Механическая обработка гидрида титана в планетарной мельнице приводит к уменьшению количества водорода. В исходном гидриде титана количество водорода по массе равно 3,8%, что соответствует химической формуле  $\text{TiH}_{1,89}$ . После размола в течение 15 и 60 мин содержание водорода уменьшается, что соответствует формулам  $\text{TiH}_{1,82}$  и  $\text{TiH}_{1,68}$ . Следует отметить, что в процессе измельчения происходит также намол железа до 1% по массе.

На рис. 1 сравниваются кривые ДТА десорбции водорода для исходного гидрида титана промышленного производства и размолотого в течение 15 и 60 мин в среде азота. Эндотермический эффект для исходного гидрида титана наблюдается при температуре выше 500 °С и равен 120 кДж/моль, что соответствует данным работы [3] и связано с разложением гидрида. Размол в среде азота в течение 15 мин приводит к снижению температуры начала десорбции водорода (см. рис. 1, кривая 2). Смещение температуры начала десорбции размолотого гидрида в область более низких температур может быть связано с понижением энергии активации нанодисперсного гидрида  $\text{TiH}_{1,82}$  и большим количеством дефектов в водородной подрешетке, а также с присутствием примесей железа, которые используются в

Таблица 1

Исследуемый материал	$S_{уд.}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$\text{O}_2$ , % (мас.)	$\text{N}_2$ , % (мас.)	$\text{H}_2$ , % (мас.)	$D \cdot 10^{-8}$ , см	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^{-2}$
Исходный $\text{TiH}_2$	0,1	0,1	0	3,8	—	—
$\text{TiH}_2$ (15 мин размола)	6,6	3,0	0	3,6	7,2	6,6
$\text{TiH}_2$ (60 мин размола)	8,0	3,8	0	3,4	9,8	13,1
$\text{TiH}_2 + 5\%\text{NH}_2\text{CONH}_2^*$	10,0	5,9	1,8	2,0	—	—
$\text{TiH}_2 + 15\%\text{NH}_2\text{CONH}_2^*$	6,0	6,4	1,4	2,5	—	—

\* 60 мин размола

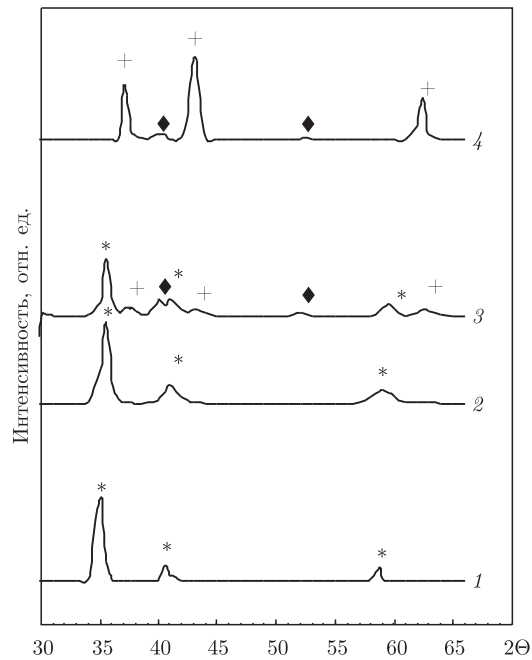


Рис. 2. Рентгенографические дифрактограммы гидрида титана:  
 1 — исходного; 2 — подвергнутого механохимической активации в течение 1 ч; 3 — отожженного после механохимической обработки в атмосфере азота при 300 °С и 4 — при 500 °С  
 Условные обозначения: ◆  $Ti_2O$ ; \*  $TiH_2$ ; +  $TiN$

качестве катализаторов. Роль кислорода, возможно, заключается в образовании поверхностных оксидов, которые, в свою очередь, способствуют снижению температуры разложения. Для гидрида титана, размолотого в течение 60 мин в среде азота, возрастания сигнала ДТА, соответствующего эндотермическому процессу дегидрирования, не наблюдалось. Согласно работе [4], область гомогенности гидрида титана  $\approx 60\%$  (ат.) водорода (от  $TiH_2$  до  $TiH_{1,5}$ ), а энтальпия образования гидридов зависит от состава и изменяется от  $-14,2$  для  $TiH_{1,61}$  до  $-121,3$  кДж/моль для  $TiH_{1,97}$ . Исходя из сказанного выше, следует ожидать уменьшения величины эндотермического сигнала для гидрида  $TiH_{1,82}$ , (кривая 2) и  $TiH_{1,68}$ , полученного после размола в течение 60 мин. Кроме того, возможно совмещение во времени эндотермического процесса разложения гидрида титана и экзотермических процессов окисления титана за счет кислорода как адсорбированного размолотым порошком, так и присутствующего в инертном газе носителе: при 500 °С появляется оксидная фаза  $Ti_2O$  в среде азота (рис. 2). Судя по результатам химического анализа по кислороду, размолотый в течение 60 мин гидрид титана, сохраняя структуру гидрида, адсорбирует до 3,8% по массе кислорода.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 2) показали, что по сравнению с исходным порошком дифракционные пики гидрида титана, размолотого в течение 60 мин в среде азота (кривая 2), размыты и в небольшой степени смещены в сторону больших углов, что указывает на некоторое уменьшение периода кристаллической решетки. Межплоскостное расстояние (111) гидрида титана, размолотого в течение 60 мин, уменьшается от 0,257 до 0,254 нм, что соответствует изменению периода кристаллической решетки гидрида титана от 0,45 до 0,44 нм.

Размол порошка гидрида титана сказывается на уширении его дифракционных линий. Анализ уширения линий отражения от плоскостей (200) и (400) гидрида титана показал, что

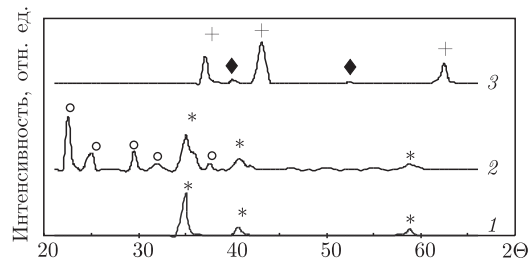


Рис. 3. Рентгенографические дифрактограммы гидрида титана: 1 — исходного; 2 — с добавками мочевины размолотого в течение часа; 3 — отожженного после механохимической обработки в атмосфере азота при 500 °С  
Условные обозначения: ◆ Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ○ TiO<sub>2-x</sub>; \* TiH<sub>2</sub>; + TiN

уже после 15 мин размол происходит существенное дробление областей когерентного рассеяния ОКР (Д), размер которых достигает  $7,2 \cdot 10^{-8}$  см, что коррелирует с увеличением более чем на порядок удельной поверхности диспергированного гидрида титана (см. табл. 1). Увеличение времени размол до 60 мин не приводит к дальнейшему существенному дроблению ОКР и увеличению удельной поверхности. Однако наблюдается значительный рост микроискажений кристаллической решетки  $\Delta a/a$ , величина которых увеличивается с увеличением продолжительности размол и характеризует рост дефектности в решетке размолотого гидрида титана. Размол в течение 15 мин не приводит к смещению дифракционных пиков.

Как видно из рис. 2 (кривая 2), при размол гидрида титана не образуются оксидные фазы. Хотя массовое количество кислорода после его выгрузки увеличивается от 0,1 до 3,8%, структура гидрида сохраняется. Учитывая тот факт, что величина удельной поверхности порошка выросла от 0,1 м<sup>2</sup>/г в исходном порошке до 8 м<sup>2</sup>/г после размол его в течение часа, можно предположить следующее: кислород находится в адсорбированном состоянии.

Размол гидрида титана в среде азота с добавками 15% мочевины в течение 60 мин приводит к образованию высших оксидов (рис. 3, кривая 2). Как видно из рисунка, добавка 15% мочевины и интенсивный размол способствуют образованию оксидной фазы титана TiO<sub>2-x</sub>. Период решетки TiH<sub>2</sub> не изменяется. Из таблицы следует, что содержание кислорода в случае 15% мочевины составляет 6,4%. При этом создаются условия для появления отдельных оксидных фаз титана из наиболее дефектного гидрида титана. При этом происходит сохранение периода кристаллической решетки оставшегося гидрида, количество которого уменьшается. Можно предположить, что для появления оксидной фазы при интенсивном помол гидрида титана необходимо присутствие в системе предельного содержания кислорода, после чего наблюдается распад обедненного водородом гидрида на отдельные фазы гидрида титана и его оксида. Рентгеновская дифрактограмма порошка гидрида титана с добавками 5% мочевины, размолотого в течение 60 мин, идентична таковой для порошка, размолотого без добавок (см. рис. 3, кривая 2), т.е. линии размыты и немного смещены в сторону больших углов.

Выдержка размолотого гидрида титана в среде азота при 300 °С в течение часа способствует появлению оксидной фазы Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая формируется с участием адсорбированного кислорода (см. рис. 2, кривая 3). Кроме того, видно появление слабых линий нитридной фазы TiN. Процесс образования нитрида титана из механически активированного гидрида проходит через стадию превращения гидрида титана в нитрид, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности рентгеновских линий отражения гидрида с одновременным появлением линий TiN. При 400 °С процесс превращения гидрида титана усиливается, о чем

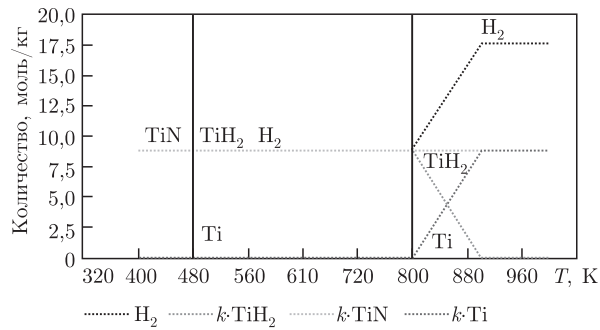


Рис. 4. Равновесный состав системы  $\text{TiH}_2\text{-N}$  (1 : 0,5 моль)

можно судить по увеличению интенсивности линий  $\text{TiN}$ . Однако при выдержке в течение 1 ч при  $400^\circ\text{C}$  в среде азота фаза гидрида титана еще наблюдается и только повышение температуры до  $500^\circ\text{C}$  приводит к полному превращению фазы  $\text{TiH}_2$  в нитрид титана (см. рис. 2, кривая 4). Период решетки полученного нитрида титана равен  $0,424\text{ нм}$ , величина удельной поверхности  $5\text{ м}^2/\text{г}$ . Нужно отметить, что порошок, размолотый в течение 60 мин, более активный по сравнению с гидридом титана, размолотым в течение 15 мин, так как при отжиге порошка гидрида титана, активированного в течение 15 мин, при  $500^\circ\text{C}$  еще сохраняются дифракционные пики, соответствующие гидриду титана. В процессе нагрева гидрида титана с добавками 15% мочевины в атмосфере азота оксидная фаза  $\text{TiO}_{2-x}$  превращается в фазу  $\text{Ti}_2\text{O}$ . Восстановление высших оксидов происходит за счет продуктов разложения мочевины ( $\text{CO}$  и  $\text{NH}_3$ ), а также за счет водорода, выделяющегося при разложении гидрида титана. В работе [5] указано, что диоксид титана при нагревании восстанавливается водородом до низших оксидов. Повышения уровня превращения активированного гидрида в нитрид с добавками мочевины не наблюдалось. При температурах  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  на дифрактограммах еще присутствуют линии гидрида, и только повышение температуры до  $500^\circ\text{C}$  способствует его полному превращению в нитрид титана.

Для исследования процессов азотирования гидрида титана нами проведено математическое моделирование системы  $\text{TiH}_2\text{-N}$  в области температур  $400\text{--}1000\text{ К}$  при давлении  $0,1\text{ МПа}$  с помощью автоматизированной системы термодинамических расчетов АСТРА [6]. Учитывалась возможность существования в системе конденсированных фаз  $\text{Ti}$ ,  $\text{TiH}_2$ ,  $\text{TiN}$ , а в газовой фазе —  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и их производных. В расчетах использовали термодинамические свойства веществ из базы данных АСТРА, сформированной из апробированных результатов. Как показали расчеты, в рассмотренном температурном интервале (при наличии достаточного количества азота ( $\text{N} : \text{Ti} \geq 1$  моль) в твердой фазе образуется только наиболее стабильный нитрид титана, а в газовой — присутствует аммиак, содержание которого постепенно уменьшается при повышении температуры и исчезает из-за диссоциации на азот и водород при  $\sim 600\text{ К}$ . Из расчетов следует, что химический потенциал атомов титана наиболее низкий в нитриде, несколько выше в гидриде при температурах ниже  $900\text{ К}$  и наивысший в титане при температуре ниже  $800\text{ К}$ , когда начинается разложение гидрида (рис. 4). Несмотря на то, что в рассмотренной модели не учитывались области гомогенности гидрида и нитрида титана, а также растворов водорода и азота в титане, приведенные результаты удовлетворительно согласуются с литературными данными и полученными нами.

Отжиг механически активированного порошка гидрида титана в атмосфере азота способствует фазовому превращению  $\text{TiH}_2$  непосредственно в нитрид титана без появления

промежуточной фазы титана в температурном интервале от 300 до 600 °С, что согласуется с приведенными выше термодинамическими расчетами. Такое превращение происходит благодаря смещению в область низких температур процесса разложения гидрида титана, и увеличению скорости протекания реакции за счет большой удельной поверхности. При образовании нитрида не наблюдаются ни тетрагональная  $Ti_2N$  фаза, ни титан, для которого характерна гексагональная плотная упаковка.

Отметим, что указанное превращение согласуется с принципом ориентационно-размерных соотношений П. Д. Данкова (1938 г.) в любой системе с наибольшей скоростью образуются фазы, структура которых в наименьшей степени отличается от структуры исходного вещества. Для нитрида и гидрида титана характерна ГЦК структура, в узлах которой располагаются металлические атомы.

Из вышесказанного можно сделать выводы, что при интенсивном размоле гидрида титана в планетарной мельнице в среде азота происходит уменьшение содержания в нем водорода и образование дефектной структуры, степень которой возрастает с увеличением времени размолла. Диспергирование гидрида титана и образование дефектной структуры способствует интенсивной адсорбции кислорода. В процессе размолла гидрида титана с добавкой 15% мочевины наблюдается образование высших оксидов титана. После интенсивного размолла гидрид титана полностью превращается в нитрид в азотной среде при 500–600 °С в течение 1 ч.

*Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS, грант № 05-1000005-7671.*

1. Андреевский Р. А. Материаловедение гидридов. – Москва: Металлургия, 1986. – 128 с.
2. Savyak M. P., Lyudvinska T. A., Muratov V. B. et al. Peculiarities of low temperature interaction of mechanically activated titanium hydride with nitrogen and oxygen // Hydrogen Mater. Sci. Chem. Carbon Nanomater. – 2007. – С. 693–698.
3. Лавренко В. А., Антонова М. М., Шемет В. Ж. Кинетика процессов в гидридных системах. – Киев: Наук. думка, 1992. – 187 с.
4. Сталинский Б. Физикохимия твердого тела. – Москва: Химия, 1972. – 253 с.
5. [www.titanium-chemical.com/properties.htm](http://www.titanium-chemical.com/properties.htm).
6. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – Москва: Наука, 1982. – 264 с.

*Институт проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 12.06.2007*