

УДК 541.123.38

ХИМИЯ

А. М. СУХОТИН, Э. И. АНТОНОВСКАЯ, Е. В. СГИБНЕВ,
И. И. КОРНИЛОВ, В. В. ВАВИЛОВА

ПОВЕДЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА В ВОДОРОДЕ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 22 IX 1972)

Известно тормозящее влияние кислорода, растворенного в металле, а также поверхностных окисных фаз на газонасыщение титановых сплавов в водороде (^{1,2}). Отмечается, что при окислении титана и его сплавов в атмосфере кислорода или воздуха образуется окалина, состоящая в основном из двуокиси TiO_2 , в форме рутила (³⁻⁵). При недостатке кислорода в системе возможно образование низших окислов Ti_3O_5 и Ti_5O_9 , наряду с TiO_2 (⁶). В работах (⁷⁻⁹) указывается, что кроме TiO_2 в состав окалины входит TiO .

Исследованиями Дэвиса и Бриченалла (¹⁰) установлено присутствие в окисленном образце на поверхности Ti_2O_3 . Дядченкс при анализе поверхностных фаз, образующихся при окислении титана, получил смесь рутила с небольшими количествами Ti_3O_5 (¹¹). Было высказано предположение, что окисные фазы определенного состава, находясь на его поверхности, могут защищать металл от насыщения.

Кофстад (¹²) отмечает, что в процессе окисления титана, после того как концентрация кислорода в слое металла, прилегающего к поверхности раздела металл — окисел, достигает значения, отвечающего формуле $TiO_{0.35} \sim (Ti_3O)_5$, дальнейшее окисление и растворение кислорода создают в металле значительные напряжения, приводящие к появлению трещин, что может ухудшить защитные свойства поверхностных окисных фаз. В связи с изложенным, представляло интерес исследовать взаимодействие различных кислородных соединений титана с водородом при повышенных температурах и давлениях.

Кислородные соединения титана, содержащие от 5 до 25 ат. % кислорода, были выплавлены из иодидного титана и лигатуры $Ti-O$ (с содер-

Таблица 1

Газонасыщение кислородных соединений титана в водороде при 600°,
давлении 100 кг/см², длительности опыта 48 час.

№№ п.п.	Характери- стика исход- ных фаз		При- вес, %	Содержание водорода пос- ле опыта		Колич. обра- зовавшейся воды		Общий состав образцов после опыта	Фазовый состав после опыта (согласно рас- чету из аналитиче- ских данных)
	со- держ. О, ат. %	фазо- вый состав		вес. %	ат. %	% от исх. фазы	% от исх. ко- лич. О		
1	5	$Ti_{10}O$	4,0	4,05	67,8	0,02	1,0	$Ti_{10}OH_{37,5}$	Ti_2O ; 17 $TiH_{2,0}$
2	14,3	Ti_6O	2,18	2,6	57,2	0,06	1,0	$Ti_6OH_{7,87}$	Ti_2O ; 4 $TiH_{1,97}$
3	17,0	Ti_5O	2,02	2,07	51,4	0,07	1,0	$Ti_5OH_{5,3}$	Ti_2O ; 3 $TiH_{1,77}$
4	20,0	Ti_4O	1,75	1,8	47,8	—	—	Ti_4OH_4	Ti_2O ; 2 TiH_2
5	22,0	$Ti_{3,5}O$	1,45	1,51	43,4	—	—	$Ti_{3,5}OH_3$	Ti_2O ; 1,5 TiH_2
6	25,0	Ti_3O	1,13	1,18	37,4	0,576	5,1	$Ti_3OH_{1,9}$	Ti_2O ; $TiH_{1,9}$
7	33,0	Ti_2O	0,31	0,34	14,6	0,45	2,8	$Ti_2OH_{0,4}$	$Ti_{1,8}O$; 0,2 TiH_2
8	50,0	TiO	0,008	0,01	0,5	0,11	0,39	TiO	
9	66,7	TiO_2	0,003	0,003	0,15	0,00	0	TiO_2	

жанием кислорода 15,8 вес. %) в дуговой печи с нерасходуемым электродом в атмосфере аргона. Затем сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при 800° С в течение 1000 час. при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-4} мм рт. ст. Сплавы, содержащие более 33 ат. % кислорода, были синтезированы путем спекания смеси мелкоизмельченных порошков TiO_2 и Ti в вакуумной печи при 1500—1600° и остаточном давлении $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в течение 30 мин. ⁽¹³⁾. Чистота полученных окислов подтверждена рентгеноструктурным анализом. Свойства кислородных соединений титана описаны в работах ⁽¹⁴⁻¹⁶⁾. Опыты по взаимодействию субоксидов Ti_6O , Ti_3O и Ti_2O и окислов титана TiO и TiO_2 с чистым водородом проведены при температуре 600°, давлении 100 кг/см² и длительности 48 час. При

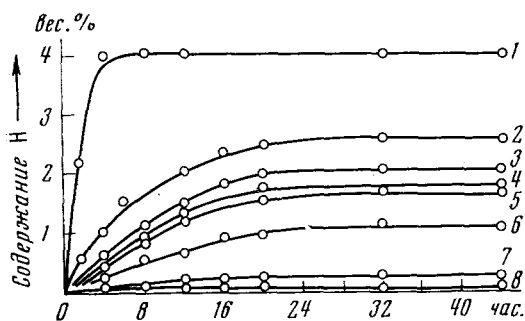


Рис. 1. Кинетика газонасыщения кислородных соединений титана в водороде при температуре 600° С, давлении 100 кг/см². 1—5% О; 2—14,3% О; 3—17% О; 4—20% О; 5—22% О; 6—25% О; 7—33% О; 8—66,7% О

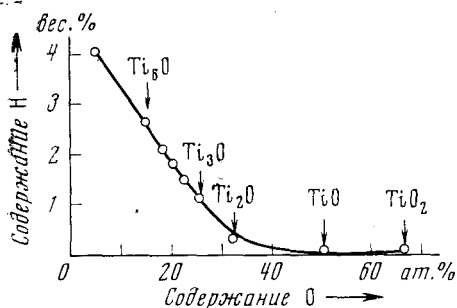


Рис. 2. Зависимость равновесного насыщения водородом кислородных соединений титана от их состава при температуре 600° С, давлении 100 кг/см² и длительности опыта 48 час.

указанных условиях исследования кинетика насыщения водородом образцов кислородных соединений титана и определены в них концентрации водорода при максимальном насыщении. В процессе наводороживания субоксидов и окислов титана установлено образование воды, количество которой определялось следующим образом: водород из реакционного пространства после опыта выдувался тщательно осушенным гелием и пропусклся через специальный вымораживатель — ловушку, охлажденную жидким азотом. Ловушка взвешивалась до и после опыта. Привес соответствовал количеству образовавшейся воды.

Полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Как видно, скорость и уровень наводороживания окислов титана зависит от содержания в них кислорода. Так, например, при содержании 5 ат. % кислорода в титане последний насыщается водородом практически как чистый титан и содержание в нем водорода составляет 67,8 ат. %. Субоксиды Ti_6O и Ti_3O поглощают водород значительно меньше. Газона-

сыщение Ti_2O составляет 14,5 ат. %, а TiO лишь 0,44 ат. %. Однако следует отметить, что привес образцов Ti_6O и др. меньше, чем содержание в них водорода, определенное анализом. Последнее связано с тем, что они частично восстанавливаются водородом до воды, которая удаляется из образца. Во всех образцах кислородных соединений титана, содержащих до 33 ат. % кислорода, после опыта был обнаружен с помощью рентгеноструктурного анализа гидрид титана TiH_2 . Используя данные химического анализа, рассмотрим состав фаз, образующихся при взаимодействии водорода с субоксидами, исходя из того, что часть титана связывается в гидрид, близкий по составу к TiH_2 . Нетрудно показать, что оставшаяся фаза во всех случаях представляет собой Ti_2O . Соответствующие данные представлены в табл. 1. Отношение TiH_2/Ti_2O убывает с увели-

чением содержания кислорода. При взаимодействии субоксидов Ti с водородом в наших условиях весь титан, избыточный по сравнению с составом Ti_2O , гидрируется до TiH_2 . Можно предположить, что в процессе наводороживания при 600° происходит перераспределение атомов кислорода в кристаллической решетке.

Учитывая полученные результаты, можно понять, почему окисные фазы, образующиеся на поверхности титана и его сплавов при $500-600^\circ$ под действием водорода (100 кг/см^2), содержащие примесь до 0,3% O_2 , состоят из окислов титана Ti_2O , TiO_2 и др., но не содержат субоксидов Ti_3O и Ti_4O . Последнее утверждение следует из наших многочисленных опытов по рентгеноструктурному анализу таких образований на сплавах BT1-1, AT-2, OT4-1, TC-5.

Становится очевидным, что образование субоксидов в этих условиях невозможно, так как они полностью подвергаются диспропорционированию водородом на TiH_2 и Ti_2O . По характеру взаимодействия с водородом все субоксиды напоминают металлический титан.

Низший стехиометрический окисел титана Ti_2O также малоустойчив по отношению к гидрированию, он поглощает до 14,6 ат.% водорода. В структурном и химическом отношении Ti_2O занимает промежуточное положение между субоксидами и окислами. При переходе Ti_2O к TiO стойкость в водороде резко, скачкообразно, повышается и становится максимальной для TiO_2 . В том же направлении изменяется и стойкость окислов по отношению к отщеплению кислорода в форме H_2O . Степень превращения в H_2O кислорода субоксидов соизмерима с той же величиной для Ti_2O . Двухкись титана вообще не вступает в эту реакцию. Полученные данные показывают, что среди всех соединений, существующих в системе Ti—O, максимальной стабильностью обладает высший окисел — TiO_2 . Можно полагать, что именно этот окисел в максимальной степени способен тормозить взаимодействие титана с водородом при $500-600^\circ$ и давлении 100 кг/см^2 .

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Ливанов, А. А. Бухалова, Б. А. Колачев, Водород в титане, М., 1962. ² R. Haynes, J. Inst. Metals, 89, 7, 249 (1961). ³ П. Кофстад, Высоко-температурное окисление металлов, М., 1964. ⁴ W. Kinna, W. Krogg, Zs. Metallkunde, 47, 118 (1956). ⁵ A. E. Jenkins, J. Inst. Metals, 82, № 1, 213 (1953—1954). ⁶ С. Г. Майков, В. А. Резниченко, Сборн. Проблемы металлургии титана, Изд. АН СССР, 1967, стр. 64. ⁷ H. S. Richardson, N. J. Grant, Trans. AIME, 200, 69 (1954). ⁸ P. I. Conjeand, Rech. Centre Nat. Res. Sci., 32, 273 (1955). ⁹ P. H. Morton, W. M. Baldwin, Trans. Am. Soc. Metals, 45, 1004 (1953). ¹⁰ M. H. Davies, C. E. Brichenall, Trans. AIME, 191, 877 (1951). ¹¹ М. Г. Дядченко, Докл. АН УССР, № 4, 445 (1958). ¹² P. Kofstad, P. Andersson, Krudtaa Less Comm. Metals, 3, № 2, 89 (1961). ¹³ И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом, «Наука», 1967. ¹⁴ А. С. Бай, Д. И. Лайнер и др., Окисление титана и его сплавов, М., 1970. ¹⁵ E. S. Hamps, H. D. Kessler, M. Hansen, Trans. Am. Soc. Metals, 45, 1008 (1953). ¹⁶ Окисление металлов, 2, под ред. Ж. Бепара, М., 1969.