Статья поступила в редакцию 28.10.15. Ред. рег. № 2395 The article has entered in publishing office 28.10.15. Ed. reg. No. 2395

УДК 541.44:546.261 doi: 10.15518/isjaee.2015.21.010

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕКОМПОЗИЦИЯ ГИДРИДА ТИТАНА

Л.В. Спивак[1], Н.Е. Щепина[2]

[1]Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990 Пермь, ул. Букирева, д. 15
E-mail: lspivak@psu.ru
[2]Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета
614990 Пермь, ул. Генкеля, д. 4

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

Обзор посвящен ретроспективному анализу публикаций по исследованию термической диссоциации гидрида титана. Рассмотрены данные, полученные с использованием различных методик исследования: измерение кинетики выхода водорода в потоке нейтрального газа, дегазация в замкнутом объеме, дифференциальный термический анализ, дифференциальная калориметрия, термогравитационный анализ, масс-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и др. Обращено внимание на значительное расхождение в данных различных исследований, в том числе и проведенных с одинаковыми методиками. Предложена своя трактовка последовательности процессов, происходящих при термической диссоциации гидрида титана. Она предполагает три стадии этого процесса, завершающим этапом которых является образование твердого раствора водорода в титане как необходимого условия для выхода водорода из гидридных гранул.

Ключевые слова: водород, декомпозиция, гидриды, энтальпия, энтропия, фазовые превращения.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

THERMAL DECOMPOSITION OF TITANIUM HYDRIDE

L.V. Spivak[1], N.E. Shchepina[2]

[1]Perm State University
15 Bukirev str., Perm, 614990, Russia
E-mail: lspivak@psu.ru
[2]Natural Sciences Institute of Perm State University
4 Genkel str., Perm, 614990, Russia

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

The review is devoted to the retrospective analysis of publications on research of thermal dissociation of titanium hydride. The data obtained from application of various techniques of research are under consideration: measurement of kinetics of hydrogen exit in a stream of neutral gas, decontamination in the closed volume, the differential thermal analysis, a differential calorimetry, the thermogravitational analysis, masses spectroscopy, the X-ray diffraction analysis, etc. The attention to a considerable divergence in data of various researches, including carried out with the identical techniques is paid. The author's interpretation of the sequence of the undergoing processes at thermal dissociation of titanium hydride is offered. It assumes three stages of this process which final stage is the formation of hydrogen solid solution in the titanium as a necessary condition for hydrogen exit from the hydride granules.

Keywords: hydrogen, decomposition, hydrides, enthalpy, entropy, phase transformations.

Лев Волькович Спивак
Lev V. Spivak

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физики твердого тела ПГНИУ, академик РАЕН, Засл. работник высшей школы.

Образование: Пермский гос. университет (1959).

Область научных интересов: эффекты механического последействия в деформированных металлах и сплавах, термодинамика и кинетика фазовых переходов в системах металл-водород, калориметрия полиморфных превращений в ОЦК, ГЦК и ГПУ металлах и сплавах на их основе, взаимодействие водорода с упорядоченными и неупорядоченными металлическими сплавами, термодинамические и кинетические закономерности при термической декомпозиции гидридов переходных металлов..

Публикации: более 170, 3 патента, 2 монографии, 8 учебных пособий.

Information about the author: professor of solid state physics, Perm State National Research University, Dr. sci. sciences, Academy of Natural Sciences, Honored worker of higher school.

Education: Perm State University (1959).

Research area: effects of mechanical aftereffect in deformed metals and alloys, thermodynamics and kinetics of phase transitions in metal-hydrogen systems, calorimetry of polymorphic transformations in BCC, FCC and HCP metals and alloys based on them, the reaction of hydrogen with the ordered and disordered metallic alloys, thermodynamic and kinetics of thermal decomposition at transition metal hydrides.

Publications: more than 170, 6 copyright certificates of the USSR, 2 monographs, 8 textbooks.

Надежда Евгеньевна Щепина
Nadezhda E. Shchepina

Сведения об авторе: д-р хим. наук, профессор, старший научный сотрудник, зав. научно-исследовательской лабораторией радиохимии Естественнонаучного института ПГНИУ.

Образование: Пермский гос. университет (1972).

Область научных интересов: разработка и использование ядерно-химического метода генерирования промежуточных реакционно-способных частиц – карбениевых ионов, адсорбция и спилловер водорода на металлических наначастицах с помощью β-радиоактивности трития, материаловедческие проблемы водородной энергетики.

Публикации: 140, 18 авторских свидетельств СССР, 6 патентов РФ.

Information about the author: head of the laboratory of radiochemistry of Natural Sciences Institute of Perm State University, senior scientist, Dr. sci. sciences (chemistry).

Education: Perm State University (1972).

Research area: elaboration and application of nuclear-chemical method of intermediate reactive particles – carbenium ions generation; hydrogen adsorption and spillover on metal nanoparticles with the help of tritium β-radioactivity; materials research problems of hydrogen power.

Publications: 140, 18 copyright certificates of the USSR, 6 patents of the Russian Federation.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Термической диссоциации гидрида титана посвящено значительное число исследований. Это связано, во-первых, с тем, что гидрид титана имеет многочисленные практические приложения в различных отраслях техники (катализ, геттеры водорода, получение пористых сплавов и т.п.). Во-вторых, сами по себе процессы диссоциации представляют несомненный интерес для теории термической деструкции гидридов переходных металлов. Тем более что кинетика и механизм разложения гидридов могут существенно отличаться от кинетики обычных реакций разложения типа твердое тело 1 → твердое тело 2 + газ.

Для исследования термической диссоциации гидрида титана применяются существенно отличающиеся друг от друга методики. Условно их можно разбить на две группы. К первой следует отнести работы по определению кинетики выделения водорода при различных температурах изотермической выдержки (реже – при непрерывном нагреве). При этом используется технология «несущего газа» (аргон, гелий, азот) или экстракция водорода в замкнутом объеме.

Ко второй группе методов относятся методы дифференциального термического анализа (DTA) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), которые часто сопровождаются термогравитационными измерениями (TG). Первая группа методов позволяет определять кинетические особенности процесса термической диссоциации гидридных соединений. Вторая – термоактивационные параметры термической деструкции гидридной фазы.

Кинетика выделения водорода при термической диссоциации гидрида титана

Одним из первых систематических исследований этого явления следует считать цикл работ, выполненных с определением скорости выделения водорода при прохождении аргоном зоны разложения гидрида [1, 2]. В работе [1] регистрировался тепловой эффект при прохождении продуктов окисления водорода через серную кислоту. Рассмотрена кинетика выделения водорода при изотермических выдержках гидридов титана, циркония, тантала и ниобия. В частности, для гидрида титана до 250 °C наблюдалось медленное выделение водорода, что обусловлено его десорбцией с поверхности гранул (~ 0,5 мм). Максимум скорости этого процесса наблюдался при 248,2 °C. Кинетика процесса описывается уравнением $V = kt^{-m}$, типичным для десорбции с неоднородной поверхности (m = 0,6 для TiH_2, m = 0,9 для ZrH_2).

Собственно разложение гидрида титана начинается выше 488 °C, и соответствующие кинетические кривые имеют сложный характер. Кинетика разложения не описывается уравнением $\alpha = [1 - \exp(-kt^n)]$, обычно характеризующего процесс с возникновением и ростом зародышей новой фазы. Процесс десорбции ускоряется при уменьшении размеров частиц.

Прохождение кривых через максимум скорости выделения водорода обусловлено тем, что разложение гидрида состоит из двух последовательных реакций: собственно разложения и рекомбинации образовавшихся атомов водорода. Для второго процесса

существенна роль поверхности. Реакция разложения – реакция первого порядка. Реакция рекомбинации – реакция второго порядка. В работе впервые высказано предположение и сделана попытка его доказательства, что по мере обеднения гидрида водородом реализуется его фазовый переход в более низкую по концентрации водорода гидридную фазу. Этот переход осуществляется по достижении границ существования данной модификации на диаграмме состояния Ti-H. Авторы не рассматривали роль диффузионных явлений на этапах деструкции гидрида титана.

В работе [2] также методом несущего газа (аргон) определяли кинетику выделения водорода из гидрида $TiH_{1,95}$. Размер частиц составлял 0,08-0,3 мм. В качестве регистрации выделения водорода использовался хроматограф ЛХМ-8МД.

Приведены данные для изотермической выдержки при 300 °C (TiH_2, ZrH_2). Для изотермической выдержки при 600 °C представлены результаты только для ZrH_2. Для 700 °C – только для TiH_2. Все кривые выделения характеризуются наличием нескольких максимумов. Вид кривых зависит от времени, прошедшего после приготовления гидридов. В отличие от [1], в [2] уменьшение скорости выделения водорода объясняется снижением количества водорода в гидриде. Рассматривается возможность изменений в структуре поверхности гидрида без изменения содержания водорода в самом гидриде. Путем быстрого охлаждения с температур изотермической выдержки фиксировалось содержание водорода в гидриде. Это было осуществлено только для гидрида циркония. Предложена следующая последовательность фазовых переходов: $ZrH(\varepsilon) \rightarrow ZrH(\delta) \rightarrow ZrH(\delta + \beta)$. По кинетике выделения водорода в интервале температур 490-627 °C определена энергия активации выхода водорода из δ-фазы – 70±12 кДж/моль для ZrH_2. При изотермических выдержках в вакууме вблизи комнатных температур (см. [3]) лимитирующей стадией считается диффузия водорода в кристаллической решетке. Отмечается также, что из-за широкой области гомогенности гидридных фаз на фазовой диаграмме кинетические уравнения могут быть малоинформативны. Считается (см. [3], что термическая декомпозиция гидрида титана не подчиняется реакции первого порядка.

В работе [4] сделана попытка сформулировать общие закономерности термического разложения гидридов переходных металлов на основе данных по кинетике выделения водорода из гидридов. Экспериментальной базой для такого обобщения служили данные, полученные на базе методик, использующих технологию несущего газа.

Обращено внимание на роль оксидных пленок для изотермических процессов до 250 °C. Для высокотемпературных процессов влияние окисных пленок авторы считают незначительным. Перегибы на кривых и максимумы скорости выделения водорода из гидридов (выше 300-400 °C) обусловлены фазовыми переходами, связанными с уменьшением в гидридах концентрации водорода, и их переходом в новые морфологические формы. В этом случае кинетика разложения описывается уравнениями последовательно идущих реакций первого порядка: $C\text{н}(\beta)^{k1} \rightarrow C\text{н}(\alpha + \beta)^{k2} \rightarrow C\text{н}(\alpha)^{k3} \rightarrow M\text{е}$.

Предположение о том, что по мере обеднения гидридной фазы водородом происходит ее трансформация в другие кристаллогеометричекие формы, в последующем стало предметом специального и плодотворного анализа (см. [5-7]).

Надо отдать должное авторам обзора [4], что, предложив закономерности термического разложения гидридов переходных металлов, они указали и на значительное число неучтенных факторов, которые могут влиять на выделение водорода из гидридов. В частности, последовательность переходов может состоять из ряда стадий: химический акт, связанный с разрушением материнской кристаллической решетки и образованием новой кристаллической решетки; массоперенос; десорбция водорода в окружающую среду и т. п. В этом используемые методики небезупречны. Существует заметный градиент температур в реакторе, что может приводить к первоначальному разложению в приповерхностных слоях гидрида. В то же время в образце существует значительное количество β-фазы и на кинетические кривые накладываются два процесса. Может проходить диффузия по границам зерен (фаз). Разрушение гидрида при его деструкции создает новые поверхности раздела газ-частица с иными свойствами, чем исходная поверхность, и т.п.

Естественно поэтому, что исследование термической диссоциации гидридов, в частности гидридов титана, продолжается уже с использованием более новых и совершенных методов анализа.

Так, одна из немногих работ [8], где метод несущего газа (аргон, 99,9999% Ar) был использован для изучения термической диссоциации при непрерывном нагреве гидрида титана, охватывала диапазон температур до 827 °C. Скорость нагрева – 10 К/мин. Количество водорода определялось с помощью детектора термической проводимости с записью информации на компьютер. Был получен (см. также [9-12]) спектр температурной программной декомпозиции (TDS), характеризующийся выше 320 °C заметной фоновой составляющей с максимумом скорости выделения водорода (пик) при 667 °C.

Весь спектр TDS в диапазоне температур 370-710 °C был представлен как суперпозиция отдельных процессов со своими характерными температурами регистрации максимальной скорости выхода водорода. Всего таких процессов – 4. Исходя из предположения, что подпроцессы описываются уравнением первого порядка, рассчитаны кинетические коэффициенты и получены значения энергии активации процессов. При 467 °C энергия активации равна 125 кДж/моль, при 579 °C – 184 кДж/моль, при 667 °C – 677 кДж/моль, при 707 °C – 200 кДж/моль. До 837 °C

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

наблюдался выход водорода из навески. Первый порядок реакции типичен для гомогенных реакций в твердой фазе, тогда как скорость реакции пропорциональна непрореагировавшему компоненту. Это, по-видимому, некорректно для описания гетерогенных газ/твердое тело реакций.

Хотя в работе была предпринята попытка применить подходы, учитывающие и второй порядок реакций декомпозиции гидрида титана, однако неясно, почему для реакций первого и второго порядка применены одинаковые (Аррениус) уравнения скорости выделения атомов водорода. Следует отметить, что природа каждого этапа и механизмы процессов, реализующихся при термической диссоциации гидрида титана, в этой работе не обсуждаются, хотя и рассмотрены результаты исследований других авторов по термической диссоциации гидрида титана другими методами: TG, DTA, DSC. Наряду с явными достоинствами дифференциального термического анализа указывается на то, что эти методики не дают возможности определения кинетических коэффициентов в уравнениях реакций первого и второго порядка.

При нагреве в вакууме тонких (20-220 нм) пленок TiD со скоростью 30-180 К/мин каждый спектр TDS (см. [13]) характеризуется близкой к постоянной скоростью выделения дейтерия при низких температурах и высоким пиком при повышенных температурах. Ход кривых TDS и влияние на них толщины пленок описывается простой феноменологической моделью. Она была основана на балансе, в котором закон температура – давление – состав характеризует двухфазную область ($\alpha - \alpha + \beta - \beta$) на диаграмме TiD. Для температур ниже 300 °С модель хорошо согласуется с экспериментом. Для более высоких температур она дает только удовлетворительные результаты.

Низкотемпературная декомпозиция гидрида титана (259-330 °С) была исследована (см. [14]) также по изменению давления в вакуумной камере. Активационная энергия определена как 122 кДж/моль, что существенно отличается от данных работ [1-4].

Наряду с другими методами (DTA, TG) в работе [15] методом TDS изучалась термическая десорбция водорода в TiH_2, ZrH_2, MgH_2. Исследовались коммерческие порошки: TiH_2 (99,0% TiH_2, < 63 мкм). ZrH_2 (99,7% ZrH_2, < 44 мкм). MgH_2 (< 54 мкм). Кроме того, составлялись смеси этих гидридов. Измерение TDS проводили в высоком вакууме, гелии (99,999% He), Ar и воздухе. Образцы нагревали со скоростью 5 К/мин от 20 до 850 °С. Перед исследованием образцы выдерживали на воздухе, в атмосфере аргона, гелия (1 бар) и вакууме.

Десорбция водорода при нагреве на воздухе начинается выше 350 °С и имеет максимум скорости при 655 °С. Выход водорода продолжается до 860 °С. Деструкция в высоком вакууме также начинается при 350 °С, но достигает максимума скорости при 516 °С и весь водород выходит до 600 °С. Этот результат связан с наличием окисной пленки на поверхности гидридных гранул. При нагреве в гелии наблюдается промежуточный эффект. Дегазация также начинается при 350 °С и имеет максимум скорости выделения водорода при 520 °С. Таким образом, даже небольшое количество кислорода в окружающей среде может изменить кинетику термической декомпозиции гидрида титана.

Оксидная пленка на поверхности частичек гидрида влияет на дегазацию водорода, поскольку создает эффективные барьеры для диффузии (см. также [16]). Водород не только диффундирует в матрице гидрида к поверхности частички, но также преодолевает оксидный барьер, что влияет на кинетику десорбции гидрида титана.

Обычно частицы гидрида титана имеют слегка окисленную поверхность вследствие выдержки при комнатной температуре. В случае нагрева в вакууме оксидная пленка может модифицироваться. Она имеет тенденцию к исчезновению, после чего водород может быть удален из гранулы более легко. Этот процесс начинается при 300 °С и заканчивается при 450 °С и связан с еще одним явлением: диффузией кислорода в объем частицы [17]. Он объясняет различную скорость потери массы гидрида, когда порошок нагревается в вакууме. В добавление к сказанному, данный эффект имеет свою специфику, связанную с различными коэффициентами термического расширения гидридного ядра и оксидной скорлупы. Как следствие, может происходить разрушение оксидной пленки, что облегчает диффузию водорода в окружающую гранулы среду.

Если гидрид нагревается на воздухе, кислород создает дополнительную оксидную пленку (слой) на поверхности и сразу закрывает возможные промежутки в оксидной скорлупе, сохраняя, тем не менее, термические напряжения. Тем самым создаются все более и более плотные оксидные пленки, которые образуют более эффективные барьеры для диффузии водорода и дальнейшего протекания десорбции.

Декомпозиция гидрида титана в области температур 400-1000 °С рассмотрена в работе [18]. В температурной области 400-600 °С процесс контролируется диффузией водородных атомов вдоль эпитаксиального слоя Ti_2O_3. При 700-800 °С порошок гидрида декомпозируется в две стадии. Первая стадия описывается гиперболическим уравнением, и процесс контролируется внутренней диффузией. После этого давление водородного газа достигает постоянного значения (вторая стадия останавливается). На этой стадии уравнение скорости декомпозиции порошка гидрида титана имеет нулевой порядок: $TiH_2 \rightarrow TiH_x \rightarrow \alpha Ti$. Таким образом, первая стадия контролируется диффузией водородных атомов в слое TiH_x. Вторая стадия контролируется химической реакцией. Активационная энергия первой стадии 59 кДж/моль, второй – 388 кДж/моль.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Дифференциальный термический анализ и термогравиметрия

В работе [19] гидриды ($TiH_{1,9}$, $ZrH_{1,66}$, MgH_2) были получены методом механической активации при 20 °C в атмосфере водорода. Термическая устойчивость таких гидридов была исследована с применением DTA и TG методов. Нагрев гидрида происходил со скоростью 20 К/мин в потоке чистого аргона. Количество водорода в образцах определялось методом элементного анализа. Размер гранул гидрида – менее 0,15 мм. Использовались также просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ (РСА или XRD). Для гидрида титана РСА дает формулу $TiH_{1,9}$ без следов αTi.

Зависимости ДТА имеют сложный характер с эндотермическим минимумом при 588 °C. В эндотермической области наблюдается основная потеря массы навески. Между 387 и 736 °C теряется 1,17% веса гидридной фракции. РСА показывает, что после нагрева выше температуры эндотермического пика в навеске фиксируется только αTi.

Наблюдается различие в количестве водорода в исходном состоянии и потере веса. Это различие, возможно, связано с окислением порошка. Если предварительно осуществить помол титанового порошка, а затем ввести водород, то не удается достичь механическим легированием содержания водорода, необходимого для образования δ-фазы.

В [20] изучено термическое разложение гидрида титана TiH2, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в статических условиях в среде аргона. На DTA зависимости в аргоне отмечается два пика, которые локализованы при 520 и 623 °C. С помощью метода протонного магнитного резонанса установлено, что, начиная с температуры 507 °C, параллельно с процессом разложения происходит частичное перераспределение водорода из тетраэдрических междоузлий кристаллической решетки TiH_2 в октаэдрические. Двойной пик был объяснен перераспределением позиций водорода в титане: одни позиции тетраэдрические, другие – октаэдрические (см. [2]). При этом выше 627 °C на процесс выделения водорода накладывается еще один процесс, который предположительно отнесен авторами к высокотемпературной адсорбции аргона.

В работе [21] проведено изучение термической стабильности γ-фазы TiH_ν с различным содержанием водорода, полученной частичным гидрированием йодидной титановой стружки в очищенном водороде в статических условиях при 870 К (597 °C), а также окончательным гидрированием с применением длительного стабилизирующего отжига при 670 К (397 °C). Исследование выполнено для области температур от комнатной до 1300 К (1027 °C) в статических условиях в среде гелия при давлении газа $1{,}11 \cdot 10^5$ Па на термоанализаторе французской фирмы “Setaram” (скорость изменения температуры – 20 К/мин).

Данные DTA и DTG свидетельствуют о том, что процесс разложения гидридов титана во всех случаях является двухстадийным. Второй эндотермический пик на DTA-кривых существенно большей интенсивности и относится к удалению водорода из тетраэдрических позиций решетки.

В [21] на основании теоретического расчета и экспериментальных данных по рентгеновским эмиссионным спектрам [22] показано, что заполнение октаэдрических междоузлий подрешетки титана γ-фазы гидрида титана атомами водорода способствует разложению гидрида.

С помощью DSC определена энтальпия процесса выделения водорода из октаэдрических междоузлий полученного методом СВС TiH_2, составляющая величину ΔH = 40 кДж/моль – порядка или несколько выше энергии хемосорбции газа.

Десорбция водорода в TiH_2 с помощью DTA, TG изучалась и в других работах [15, 23, 24]. Во всех случаях отмечались эффекты окисления. В частности, в работе [15] наряду с DTA, TG изучались и спектры TDS. Авторы полагают, что измерения DTA и TG могут вводить в заблуждение, потому что существенна кинетика выделения водорода, а не реакционная энтальпия. Считается, что TG недостаточно чувствительно к малым количествам газа (TiH_2 содержит 4 %вес. водорода). По-видимому, лучшие результаты может дать масс-спектроскопия.

Имеются и альтернативные точки зрения. По мнению авторов [15], все эти предположения носят спекулятивный характер и не объясняют полученные в работе результаты. Показано, что имеется хорошее соответствие между видом первой производной сигнала TG (DTG) и DTA зависимостью в интервале температур наблюдения эндотермического эффекта.

Десорбция на воздухе начинается при более высокой температуре, выше 350 °C, и имеет максимум скорости при 655 °C. Выход водорода продолжается и при нагреве выше 850 °C. В вакууме деструкция также начинается при 350 °C, но максимум наблюдается при 516 °C. Выход водорода в этом случае завершается при нагреве до 600 °C. Это объясняется наличием окисной пленки на поверхности гранул. Окисные пленки играют важную роль в кинетике десорбции. Отмечается еще один интересный эффект: диффузия кислорода в объем гидридной частицы [17].

Изучение влияния размера частиц на декомпозицию гидрида титана проведено, в частности, в работе [25]. Исходный размер гидридных гранул ~ 40 мкм. Размол проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона. Соотношение масс 10:1. Измельчение в течение 2 мин приводило к образованию частичек гидридов со средним размером 83 нм, 16 часов – 8,3 нм. Использованные методы исследования: DTA, TG, просвечивающая и трансмиссионная микроскопия, РСА (in situ). Нагрев осуществляли в среде аргона с постоянной скоростью – 20 К/мин. На кривых DSC наблюдаются два эндотермических пика и

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

снижение TG в районе эндотермического процесса. Первый пик небольшой. Следующий за ним второй пик больше. Отмечено полное соответствие между видом первой производной сигнала TG (DTG) и DSC. Зависимость DTG от температуры также указывает на две стадии декомпозиции.

Температура декомпозиции уменьшается с уменьшением размеров частиц. Количество водорода, выходящего на первой стадии, увеличивается с уменьшением размера частичек, в то время как на второй стадии уменьшается.

Фаза TiH_x не обнаруживается при нагреве выше первого пика (450 °C). Тем не менее, после охлаждения с 420 °C наблюдалась только фаза TiH_2. Однако все рефлексы на дифрактограммах РСА смещаются к большим углам, что свидетельствует об уменьшении количества водорода в гидриде титана.

Дифракционные рефлексы указывают на одновременное сосуществование αTi и TiH. Существование двухфазной структуры определяется размерами образцов. Возможно, очень мелкие частицы уже перешли в αTi, тогда как большие содержат водород и TiH при высоких температурах.

Проведенные эксперименты не подтверждают положения об особой роли процессов окисления в области температур двух этапов декомпозиции (см. также [26]).

Постулируются две стадии процесса: $TiH_2 \rightarrow$ $\rightarrow TiH_x \rightarrow \alpha Ti$, $0,7 < x < 1,1$. Метастабильная фаза TiH_x имеет кристаллическую структуру TiH. В работе методом Кисинджера [58] определена активационная энергия для гранул размером 16 нм. Для стадии $TiH_2 \rightarrow TiH_x$ она оказалась раной 74,9 кДж/моль. Для стадии $TiH_x \rightarrow \alpha Ti$ – 132 кДж/моль. Для других размеров гранул данные не приводятся.

Более мелкие частицы содержат меньше водорода во второй фазе. Это следствие увеличения их поверхности при размоле. Низкое содержание водорода в TiH_x есть результат частичной дегидрогенизации TiH_2. Возможность пошаговой трансформации $TiH_2 \rightarrow \alpha Ti$ была описана ранее при других исследованиях (см., например, [27-30]). Высокая термическая стабильность TiH_x также связана с большей активационной энергией процесса. При охлаждении фаза TiH_2 переходит в $TiH_x + \alpha Ti$. Этот процесс подобен выделению включений из матрицы при распаде твердого раствора.

Термическая декомпозиция гидрида титана (порошок, δ-фаза) до α-фазы исследовали методами TG в высокочистом аргоне и высокотемпературной рентгеновской дифракцией в высоком вакууме [31]. Интервал температур 20-1000 °C. Проведены также изотермические исследования при 450 и 650 °C. Анализ данных TG показал, что потеря веса становится заметной при нагреве выше 450 °C. Выше 500 °C декомпозиция завершается меньше чем за 30 мин. В гидриде $TiH_{0,5}$ предполагается возникновение вакансии в кристаллической решетке.

Скорость десорбции лимитируется стадией с активационной энергией, зависящей от давления, температуры, состояния поверхности и т.п. Считается, что в большинстве случаев стадия, лимитирующая скорость декомпозиции, не может быть определена прямыми методами.

Было высказано предположение (см. [32]), что на процессы десорбции влияет транспорт водорода через поверхностные оксидные пленки. Во всех случаях главная трудность – определение концентрации водорода в конце процесса десорбции.

Кинетика выделения водорода была определена методом TG нагревом в высокочистом аргоне со скоростями 5-20 К/мин на гранулах угловатой формы размером ~ 35 мкм. Наблюдалась потеря веса в 2,91%, что соответствует 60 ат.% водорода. Энергия активации подсчитана по времени исчезновения 50% δ-фазы. Она оказалась равной 63±6 кДж/моль. Это значительно выше энергии активации диффузии водорода в титане: 42-54 кДж/моль [32, 33]. Для транспорта водорода через поверхностную оксидную пленку в [30, 31] дано 67 кДж/моль.

Большие погрешности в изотермических экспериментах объясняются начальной нестабильностью системы [33]. Второй источник погрешностей – малое количество водорода [34]. При этом нельзя исключить взаимодействие титана с углеродом и кислородом даже в очень высоком вакууме. Поэтому в большинстве случаев нет возможности определить ведущий механизм декомпозиции гидрида титана. Наиболее приемлемая гипотеза – роль поверхности в кинетике десорбции.

Такасаки [35] исследовал декомпозицию полученного электролитически гидрида титана и нашел для декомпозиции δ-фазы энергию активации 105 кДж/моль из данных DTA и 49 кДж/моль из данных TDS.

Влияние среды, в которой происходит термическая декомпозиция гидрида титана, рассмотрено в работе [36]. Для этого использовались масс-спектроскопия (определение водорода и воды), DTA и TG методы.

Кислород содержится во всех порошках и определяется при нагреве и газовой экстракции. В исходном состоянии в порошках был 1 %вес. кислорода. При обработке (нагреве) на воздухе содержание кислорода увеличивалось до 7 ат.% (520 °C, 360 мин). Обработка в аргоне ведет к некоторому уменьшению содержания кислорода (0,65 ат.%).

Выход водорода при нагреве гидрида титана начинается около 390 °C. Если нагрев проводится на воздухе, то возникает окисленный слой 100-180 нм и выход водорода начинается при более высокой температуре (480 °C).

Для необработанного гидрида титана результаты хорошо согласуются с приведенными в литературе данными (см. [37, 38]). Старт выхода водорода ~ 380-420 °C. Это зависит от порошка. Есть и другие данные: 440 °C [39].

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Два декомпозиционных пика и одно плечо показывают, что процесс идет в три стадии. На первой стадии выходит 25% всего водорода, что согласуется с [39]. Начало первой стадии наблюдается при 415 °С, а максимум – при 594 °С. Начало второй стадии фиксируется при 560 °С и максимум при 626 °С. Плечо, расположенное около 800 °С, не исследовалось.

Масса образцов постепенно уменьшается вплоть до 929 °С. Общая потеря массы при достижении этой температуры 3,78 %вес., что близко к теоретической, 4 %вес., для гидрида TiH_2. Некоторое количество воды обнаружено при нагреве, но ее в 30 раз меньше водорода.

При нагреве на воздухе окисление начинается при 250 °С и ведет к увеличению веса гидридной фракции. Данные по DTG и MS водорода хорошо воспроизводят друг друга. Предварительная термическая обработка уменьшает количество выделяемого водорода.

Все методы DTA, TG, DSC и MS дают сравнимые результаты. Смещение между пиками DTG и MS связано, вероятно, с задержкой во времени при транспортировке водорода. DSC – наиболее чувствительный метод по сравнению с TG и MS, особенно при низких температурах. Тонкая пленка окислов препятствует окончательному выходу водорода из гидрида (см. [40]).

В работе [41] гидрид титана получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для идентификации возникающих фаз использовали РСА, DTA, TG и другие методы. На DTA кривых фиксируется область эндотермических процессов, которая синхронизирована с потерей массы образцов. Структура эндотермического пика свидетельствует о наложении двух процессов, протекающих в близких температурных интервалах. При нагреве в вакууме наблюдается большая потеря веса. Однако конкретные данные не приводятся. Активационная энергия фазовой декомпозиции оценена по TG зависимости. Она оказалась равной 83 кДж/моль.

Аналогичные исследования были проведены в работе [42]. Гидрид титана был также получен методом СВС. DTA, TGA исследования применены исключительно как подтверждение образования гидрида титана. Анализ самого процесса декомпозиции не являлся целью цитируемой работы.

Достаточно экзотическая работа [43] проведена по изучению влияния скорости нагрева на декомпозицию гидрида титана на воздухе. Увеличение скорости нагрева не меняет общих закономерностей в ходе зависимостей DTA и TG, полученных при нагреве гидрида титана с различными скоростями (5, 10, 20, 25, 30 К/мин). РСА указывает на развитие процессов окисления. Отмечено наличие семи стадий декомпозиции.

DTA кривые ведут себя по-разному в двух температурных областях. Эндотермические максимумы наблюдаются области температур 735-780 °С. При температурах ниже 600 °С (пик 1-3) процесс контролируется диффузией атомов водорода в кристаллической решетке гидрида титана. После выхода водорода на поверхности порошка зафиксированы тонкие слои TiH и окислов. При температурах, больших 700 °С, ведущим является процесс окисления порошка гидрида титана. Фактически это начинается выше 650 °С, и эта температура увеличивается с увеличением скорости нагрева. TG зависимости менее информативны, но при нагреве выше 650 °С они демонстрируют увеличение веса. Естественно, чем больше скорость нагрева, тем процессы окисления начинаются при более высоких температурах.

Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия

Работ, в которых применялись методы сканирующей калориметрии при исследовании термической диссоциации гидрида титана существенно меньше, чем с DTA. Так, например, в работе [40] показано, что декомпозиция обычно начинается при 380-400 °С. При постоянной скорости нагрева в коммерческих гидридах появляется аппаратный эндотермический пик DSC в районе 518-579 °С для скорости нагрева 10 К/мин и 569-649 °С для скорости нагрева 40 К/мин. В диапазоне температур нагрева 380-800 °С теряется 43,4% всего водорода. В двухфазной области – 29,1%. В двухфазной области выше температуры декомпозиции – 5,4%. При еще более высоких температурах – 22%. В работе изотермическая обработка коммерческого гидрида титана (99%) с размером гранул менее 63 мкм проводилась на воздухе, азоте, аргоне. Нагрев до 400 и 500 °С осуществлялся со скоростью 10 К/мин с выдержкой при этих температурах до 50 часов. При исследовании применяли: DTA, РСА и сравнительный анализ поверхности для определения ее чистоты (XPS). Обычно эксперименты начинали с атмосферы аргона (99,996% Ar). Лазерные технологии использовали для определения размера частиц. Была определена поверхность насыпки.

Все опыты в основном осуществлены при 400 °С. Главное внимание было уделено термическому анализу, так как этот метод прямо реагирует на декомпозицию. DSC кривая характеризуется двумя эндотермическими пиками. Вид кривых зависит от характеристик образца, чистоты гидрида, скорости нагрева, атмосферы и базовой линии.

Первый эндотермический пик наблюдается при 519 °С, второй – при 579,5 °С. Согласно [20], первый пик связан с транспортом водорода из тетраэдрических позиций в октаэдрические. После этого обычно остается 20% водорода, тогда как второй пик связан с удалением оставшегося водорода из октапор.

В большинстве случаев величина первого пика зависит от концентрации, температуры и времени выдержки. На его появление влияет время обработки при 400 °С на воздухе, аргоне, азоте. С увеличением времени выдержки в газовой фазе температу-

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

ра пика смещается к большим температурам. Высказываются предположения о взаимодействии аргона с гидридом титана (влияет время выдержки в аргоне – 30 часов).

После предварительной выдержки гидридных гранул при 500 °C на DSC кривых остается только второй пик. Выход водорода наблюдается в интервале температур 400-800 °C, то есть за пределами температур, при которых наблюдаются эндотермические эффекты. TG кривая лежит тем выше, чем дольше гидрид находился в аргоне при 400 °C. Рассматривается возможность взаимодействия гидрида титана с кислородом.

Из-за большой чувствительности DSC стартовые точки обычно наблюдаются при несколько более низких температурах (см. [36]). Площади под первым и вторым пиком соотносятся как 1:3,21; 1:3,22 и 1:3,0 для MS, DTG, DSC сответственно. Около 25% потери водорода происходит в районе температур наблюдения 1 пика.

Сильный эндотермический эффект начинает проявляться при 600 °C и ведет к пику при 680 °C. Выход водорода начинается выше 330 °C, тогда как удаление воды происходит выше 510 °C.

Общий прирост массы при нагреве на воздухе от 20 до 1200 °C достигает 59,7 %вес., что коррелирует (60% вес.) с реакцией $TiH_2 \rightarrow TiO_2$. При этом наблюдается хорошая корреляция между данными масс-спектроскопии и DTG. Два декомпозиционных пика и одно плечо показывают, что процесс идет в три стадии. 25% водорода уходит на первой стадии и согласуется с [15].

Механическая активация гидридных частичек TiH_2 в работе [44] была осуществлена в течение 10 часов. Методы DSC были применены для исследования термической декомпозиции гидрида титана. Энергия активации для перехода $TH_x \rightarrow \alpha Ti$ определена как 140 кДж/моль. Проведены изотермические исследования при разных температурах и PCA анализ. Механическая активация оказывает сильное влияние на критические температуры и на различие между первым и вторым этапами декомпозиции.

Работа [45] посвящена получению пористого никелида титана. В ней, в частности, исследовалась термическая декомпозиция гидрида титана при его нагреве в различных средах (аргон, гелий, воздух, вакуум). Методики исследования: DSC, TG. Скорость нагрева 10 К/мин. Диапазон исследованных температур 30-1000 °C. Определялась также кинетика выхода водорода по изменению давления в замкнутом объеме. Осуществлен in situ PCA.

На DSC кривых наблюдался ряд особенностей. Экзотермический пик *p*1 регистрировался в диапазоне температур 310-475 °C. Пик *p*4 – 540-700 °C.

Реакция декомпозиции включает две различных фазовых трансформации: вблизи 460 °C и 580 °C. Имеются, соответственно, два «плеча» между ними. При 310-440 °C фиксируется слабо выраженный эндотермический процесс. Он ускоряется в области 475-540 °C с небольшой экзотермической реакцией, определяемой как *p*2 и *p*3. Следующая стадия декомпозиции наблюдается в интервале температур 540-700 °C (пик *p*4). Затем идет слабый экзотермический пик *p*5 между 700-750 °C, связанный с окислительными процессами в аргоне.

Теоретически общая потеря веса должна быть равна 3,864%, что отвечает соединению TiH1,96. Однако в действительности происходит увеличение веса на 58%. При увеличении веса на 64% TiH1,96 переходит в TiO2. Поэтому выход водорода не может быть зарегистрирован в этом температурном интервале в этих условиях эксперимента. После завершения процесса в навеске наблюдается 67% кислорода.

Данные по TG отличаются от полученных при нагреве в гелии [30, 31]. Вес гранул увеличивается в диапазоне температур 250-1000 °C. И это особенно заметно между 560 и 950 °C. Реализуются два превращения: $TiH_{1,96} \rightarrow TiH_{1,6}/TiH_{1,7}$ между 300 и 400 °C и $TiH_{1,7} \rightarrow \alpha Ti$ между 400 и 600 °C

В интервале 310-550 °C скорость выделения водорода небольшая. Эта скорость увеличивается скачком выше 550 °C. PCA in situ проведен при 550 °C. При нагреве на воздухе оксидная пленка может препятствовать выходу водорода.

Порошок представлял собой частички размерами 75 и 45 мкм. Чистота порошка – 99,5%. Порошок был нагрет в муфельной печи и в вакууме ($3 \cdot 10^{-4}$ Торр) от 300 до 1000 °C. Скорость нагрева 10 и 30 К/мин.

Таким образом, на DSC кривых наблюдаются два хорошо выраженных эндотермических пика и 5 малых пиков. Начало процесса определено как 360 °C. Пик *p*5 связан с процессами окисления, несмотря на то, что атмосфера среды аргон.

Образующийся при деструкции αTi окисляется. Нет удовлетворительного соответствия между DSC и DTG. Общая тенденция и не более. Более того, снижение веса наблюдалось только при нагреве в аргоне. В гелии, азоте, воздухе фиксировался только рост массы. И в аргоне при нагреве выше 600 °C также наблюдается рост веса гранул (см. также [31, 39, 46, 47]).

В вакууме скорость выхода водорода несколько больше, что не может быть связано с диффузией. PCA указывает на отсутствие окислов и фазовую трансформацию при нагреве в вакууме в интервале температур 300-1000 °C. При 500-550 °C обнаружен оксид титана – рутил.

Естественно, приведенный обзор не претендует на полноту освещения явлений, связанных с термической декомпозицией гидрида титана. В частности, эти вопросы рассмотрены также в [48-52]. Декомпозиция в две стадии наблюдалась в [39, 54]. Роль окисных пленок – в [55]. Поведение при нагреве на воздухе – в [40, 39, 53-55].

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Обсуждение результатов исследования по термической диссоциации гидрида титана

Таким образом, к настоящему времени ни методы «потока газа», ни методы вакуумирования, ни методы TDS, ни методы термического анализа не дают сравнимых результатов ни по температурам максимальных скоростей выделения водорода из гидридных гранул, ни по значениям энергии активации процессов, протекающих при разложении гидрида титана.

Оказалось, и это понятно, что конкретные результаты исследования зависят от способа получения гидрида титана (насыщение из газовой фазы, насыщение водородом из электролита, механическое легирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и т.п.), дисперсности и морфологии гидридных частичек, степени окисления их поверхности, типа окружающей среды при нагреве или изотермической выдержке, методов термического анализа декомпозиции гидрида титана, многих других не всегда учитываемых факторов.

Однако есть некоторые общие моменты, в той или иной степени находящие свое отражение в научных публикациях. К ним следует отнести мультиплетный характер термической диссоциации гидрида титана, при котором фиксируется двухстадийный характер такого процесса.

Большое внимание уделяется роли состояния поверхности гидридных гранул, появлению окисных пленок и т.п. Рассматривается возможность трансформации кристаллической решетки гидрида титана по мере уменьшения количества водорода в гидридных частичках (по мере выхода водорода из гидридных гранул).

Дифференциальная сканирующая колориметрия высокого разрешения

С появлением аппаратуры калориметрического анализа высокого разрешения появилась возможность провести новый цикл исследований закономерностей термической диссоциации гидридов переходных металлов, в частности титана, при его нагреве в среде с низким парциальным давлением водорода. Тем более что практически отсутствуют исследования, в которых бы проводилась оценка и структура тепловых эффектов при термической декомпозиции гидрида титана.

Такие исследования были проведены в работах [56, 57] и выявили следующие закономерности.

Кривые TG демонстрируют основную потерю веса образца при декомпозиции гидрида титана в области температур регистрации на кривых DSC активного эндотермического процесса. Более детальный анализ полученных зависимостей показывает, что развитие эндотермического процесса начинается при заметно меньших температурах (~420 °C), чем процесс эвакуации водорода из навески (~500 °C). Данное обстоятельство может быть связано с тем, что процессу декомпозиции предшествует некоторая структурная перестройка в самом гидриде титана. В частности, появляется «полочка» на DSC кривой в начале эндотермического процесса.

Характер изменения второй производной сигнала DSC в области эндотермического пика свидетельствует о мультиплетном характере процесса декомпозиции. Оказалось, что данный экзотермический пик можно представить как суперпозицию нескольких подпиков с различными термоактивационными параметрами фазовой трансформации.

Такой сложный характер эндотермических процессов распада гидрида титана установлен по данным DSC анализа впервые. Было проведено изучение влияния скорости нагрева на закономерности декомпозиции гидрида титана. При скорости нагрева 5 К/мин наблюдается расщепление эндотермического пика в районе температур декомпозиции гидрида титана. С увеличением скорости нагрева при сохранении общих закономерностей в ходе кривой DSC отмечается смещение максимальной скорости процесса диссоциации гидрида титана в область более высоких температур и уменьшение теплового эффекта декомпозиции. При этом мультиплетный характер эндотермического процесса сохраняется.

Методом Кисинджера [58] в данной работе оценена энергия активации процесса декомпозиции гидрида титана. Она оказалась равной 160 ± 30 кДж/моль.

Термогравиметрия показала, что потеря веса при декомпозиции данного гидрида титана мало зависит от скорости нагрева и составляет 3,6 ± 0,2%. Теоретически для гидрида стехиометрического состава TiH_2 потеря веса при его декомпозиции должна составлять 4%. Наблюдаемое отклонение экспериментальных результатов от теоретического значения может быть связано с тем, что в исследуемом гидриде наблюдается дефицит по атомам водорода (твердый раствор вычитания) и гидрид титана в действительности имеет формулу TiH_x, где $1 < x < 2{,}0$.

Для выяснения роли гранулометрического состава на процесс декомпозиции гидрида титана был осуществлен размол исходного порошка (0,5-1,5 мм) и получена композиция со средним размером частичек меньше 0,1 мм. DSC и TG кривые нагрева дисперсного гидрида титана отличает от DSC кривой исходного состояния ряд особенностей. «Полочка» на DSC кривой трансформировалась в наличие сравнительно небольших, но хорошо дифференцированных близко расположенных эндотермических эффектов. Процесс деструкции гидрида начинается раньше, и его максимальная скорость наблюдается при несколько более низких температурах, чем при нагреве исходной композиции. Как и при нагреве исходной композиции, экспериментальные данные по DSC можно представить как суперпозицию нескольких подпиков приблизительно с таким же соотношением парциальных вкладов каждого из них в общий баланс поглощаемого при данном процессе тепла.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Тепловой эффект превращения оказался того же порядка, что и при нагреве исходного продукта. Существенно, что первая производная сигнала TG практически воспроизводит характер изменения в этом температурном интервале сигнала DSC (см. также [15, 25]). Это свидетельствует о тесной связи калориметрических эффектов при декомпозиции гидрида титана с кинетикой выхода водорода из навески.

В районе температур регистрации «полочки» наблюдается осциллирующее в небольших пределах значение веса навески. Поскольку среда нагрева – высокочистый аргон (99,999% Ar), то вероятность изменения веса за счет процессов окисления или растворения других газов невелика. В сопоставлении с данными DSC анализа это свидетельствует о том, что процессам активного разложения гидрида титана, по-видимому, предшествует его структурная перестройка, ведущая к изменению объема материала. И только после завершения этого этапа запускается основной механизм декомпозиции гидрида титана. Следовательно, процесс декомпозиции гидрида титана состоит из трех этапов, наличие которых не связано с дисперсностью гидридных гранул, технологией получения самого гидрида и является присущей данному явлению закономерностью.

Приведенные выше подходы к интерпретации данных DTA (DSC) и TG в более ранних работах не во всем согласуются с новыми экспериментальными данными DSC анализа и термогравиметрии. Действительно, потеря веса происходит во всем температурном интервале декомпозиции гидрида. Кинетика этого процесса коррелирует с данными DSC анализа. Кроме того, диффузия водорода, которая считается (см., например, [3, 36]) лимитирующим скорость процесса фактором, протекает во всем температурном интервале диссоциации с одной и той же энергией активации [36]. Но на DSC кривых диффузионные процессы обычно не приводят к появлению выраженных особенностей. Поэтому сложная структура эндотермического пика при декомпозиции гидрида должна быть обусловлена иными процессами.

Выше 310 К гидрид титана с близким к стехиометрическому составом существует в виде кубической кристаллической решетки, тетраэдрические поры которой заняты атомами водорода [59, 60]. Отмечается наличие нескольких кристаллографических форм гидрида титана, содержащих более 65 ат.% водорода и отличающихся друг от друга различным типом упорядочения атомов водорода по тетраэдрическим позициям в металлической решетке. В этом случае сосуществуют β-, γ- и, возможно (см. [3, 36]), δ-фазы гидрида титана (твердый раствор водорода в титане содержит при 20 °C менее 0,1 ат.% водорода). Таким образом, не исключается существование гидрида титана в нескольких кристаллографических модификациях твердого раствора вычитания на базе химического соединения TiH_2.

Представляется поэтому логичным связать особенности эндотермического процесса при термической декомпозиции гидрида титана с этапами его кристаллографической перестройки в одну из его кристаллографических модификаций. По мере того как водород покидает кристаллическую решетку гидрида, происходит дискретный переход от одной пространственной конфигурации в расположении атомов водорода в другие в рамках прежней кристаллографической структуры (см. также [2, 5-7]).

В [57] рассмотрено изменение сигналов DSC при нагреве гидрида титана в аргоне и в слабо окислительной среде – низком вакууме (форвакууме ~10^{-1} мм рт. ст.). Можно отметить следующие очевидные различия.

Первое – отчетливо выраженное смещение температурного интервала регистрации эндотермического эффекта, связанного с термической декомпозицией гидрида титана, в сторону более высоких температур при нагреве гранул в форвакууме. Это справедливо для всех исследованных скоростей нагрева.

Во-вторых, при сохранении общего хода DSC кривых отмечается уменьшение теплового эффекта термической диссоциации гидрида титана при нагреве в форвакууме. Для данного конкретного случая они, соответственно, равны 1200 и 1000 Дж/г.

Ход второй производной сигнала DSC позволяет утверждать, что декомпозиция гидрида титана носит осциллирующий характер. Такие закономерности присущи как нагреву в среде аргона, так и нагреву в форвакууме.

Третье отличие состоит в величине потери веса при термической диссоциации гидрида титана. При нагреве в аргоне эта величина практически не зависит от скорости нагрева и равна 3,6 ± 0,2 %вес. Тогда как при нагреве в форвакууме потеря веса оценивается как 2,2 ± 0,2 %вес.

При нагреве в форвакууме выше интервала температур декомпозиции гидрида титана вес насыпки возрастает.

Известно [61], что при декомпозиции гидридов металлов происходит их диспергирование, что приводит к увеличению поверхности раздела продуктов распада (в нашем случае титана) с окружающей средой. В силу этих особенностей при нагреве в форвакууме резко увеличивается скорость окисления титана при декомпозиции его гидрида, что ведет к возрастанию веса навески. При нагреве в среде высокочистого аргона этого не наблюдается.

Более того, если провести механическое измельчение исходных гранул гидрида титана (размер гранул в этом случае 0,03-0,15 мм), то при последующем нагреве в форвакууме в районе температур диссоциации гидрида титана эндотермический эффект уменьшается (~700 Дж/г). В этом случае термогравитационный эффект незначителен. При нагреве выше температуры декомпозиции гидрида титана приращение веса в данном случае более заметно, чем для исходной крупнозернистой фракции.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Таким образом, при нагреве гидрида титана в форвакууме, когда в остаточных газах имеется некоторое количество кислорода, идут два процесса. Выход водорода, протекающий особенно активно при полной декомпозиции гидрида титана и сопровождающийся потерей веса, и процесс окисления, ведущий к увеличению веса порошкообразного образца. Как следствие, наложение этих противоположных тенденций приводит к снижению эффекта потери веса при термической декомпозиции гидрида титана при его нагреве в форвакууме.

Поскольку с увеличением скорости нагрева как в среде аргона, так и в форвакууме наблюдается смещение максимума скорости эндотермического процесса в сторону более высоких температур, то по методу Кисинджера [58] были произведены оценки энергии активации процессов термической диссоциации гидрида титана при его нагреве в аргоне и в форвакууме. Они оказалось равными, соответственно, 160 ± 20 кДж/моль и 420 ± 60 кДж/моль. Последняя цифра указывает на значительно большие энергетические затраты при совершении элементарного процесса диссоциации гидрида титана в слабоокислительной среде.

Сложившиеся к настоящему времени представления о механизмах (этапах) термической диссоциации гидрида титана на основании DTA, TG, рентгеноструктурных исследований, в том числе проведенных in situ [18, 25, 31, 33, 45], сводятся к следующей последовательности событий: $TiH_2 \rightarrow TiH_x \rightarrow \alpha Ti$. Таким образом, фактически предлагаются две стадии термической декомпозиции гидрида титана.

Как уже отмечалось (см. также [59, 60]), гидрид титана TiH_2 не существует в такой стехиометрии и в действительности представляет собой твердый раствор вычитания на базе соединения TiH_2 с дефицитом по атомам водорода. Согласно [40] его формула $TiH_{1,92}$.

Для того чтобы атом водорода мог диффузионным путем перемещаться к поверхности гранулы (каждый атом сам за себя), необходимо ослабление сил связи между ними. В том числе и связи металл–водород. Это невозможно, пока водород существует в гидриде, но реально, когда возникает твердый раствор водорода в титане, α-фаза. Поэтому результатом первого этапа следует считать возникновение двухфазной структуры: обедненной водородом гидридной фазы со своим пространственно упорядоченным расположением в ней атомов водорода, TiH_x, и твердого раствора, α-фазы. То есть реализуется переход $TiH_2 \rightarrow TiH_x + \alpha$. Из возникшей α-фазы водород, преодолевая сопротивление поверхностных пленок, способен выходить из гранул.

На втором этапе реализуется переход $TiH_x \rightarrow \alpha + \alpha'$, где α′-фаза представляет собой твердый раствор с ближним порядком расположения в нем атомов водорода. Некий аналог β-фазы в системе Pd-H [62]. И, наконец, третья стадия – это переход $\alpha' \rightarrow \alpha$. В [63] показано, что термическая декомпозиция гидрида палладия протекает именно в два этапа $\beta \rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha$. И эндотермический пик в этом случае представляет собой суперпозицию двух подпиков.

Таким образом, данные по калориметрии высокого разрешения и TG позволяют предложить следующую последовательность событий при термической диссоциации гидрида титана: $TiH_{1,92} \rightarrow \alpha + TiH_x$ (β-фаза) $\rightarrow$ $\rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha Ti + \uparrow H$. Переход $\alpha \rightarrow \alpha Ti + \uparrow H$ чисто диффузионный и не должен сопровождаться заметными калориметрическими эффектами. Как только в гранулах гидрида возникает α-фаза, становится возможным выход водорода из навески. Этот процесс регистрируется не только в интервале температур регистрации эндотермических эффектов, но, что характерно, и при более высоких температурах.

Следует отметить, что в предложенной схеме на каждом этапе существенна роль процессов диффузии водорода в объеме гранулы. Роль диффузионных процессов при термической диссоциации гидрида титана отмечалась неоднократно (см., например, [18, 25, 36, 40]).

Данная схема указывает и на важную роль состояния (структуры) поверхности гранул, водородопроницаемость которых влияет на кинетику десорбции водорода и процессы термической диссоциации гидрида титана.

Известно [17, 18, 36, 40], что окисление поверхности гранул приводит к смещению при нагреве эндотермических процессов в область более высоких температур. Окисные пленки на поверхности сплавов металл-водород играют важную роль во многих системах металл-водород. В частности, их наличие позволяет в системах V-H, Nb-H, Ta-H, Zr-H и других сосуществовать при комнатных и более высоких температурах и низком парциальном давлении водорода в окружающей среде твердым растворам и гидридным фазам (см. [62]). Эти пленки блокируют выход водорода из содержащих водород сплавов и сохраняют в них высокую концентрацию водорода. С повышением температуры водородопроницаемость таких пленок увеличивается, что создает предпосылки для выхода водорода из сплавов и соответствующих этапов декомпозиции.

Предложенная схема процессов термической декомпозиции гидрида титана не только согласуется с данными калориметрических исследований, но и учитывает влияние на эти процессы состояния поверхности гранул и отмечает важную роль диффузионного перемещения атомов водорода в объеме гранул к их поверхности.

Цитируемые ранее данные по термической декомпозиции гидрида титана, в которых отмечена роль диффузионных процессов и роль пленок как барьеров для выхода водорода, не противоречат высказанной гипотезе.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Заключение

Показано, что термическая деструкция гидрида титана совершается в три этапа с близкими энергиями активации.

Предполагается, что при нагреве гидрида титана происходит дискретный переход от одной модификации гидрида с высокой концентрацией атомов водорода к другим, с более низким его содержанием.

Необходимым условием для диффузионного выхода водорода из гранул гидрида является возникновение твердого раствора водорода в титане.

Последовательность происходящих при термической диссоциации гидрида титана процессов можно представить следующей схемой: $TiH_2 \rightarrow \alpha + TiH_x$ (β-фаза) $\rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha Ti + \uparrow H$. С появлением в структуре гранул α-фазы становится возможным выход водорода из навески.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ госзадание № 2014/153 (№ 88, базовая часть).

Список литературы

1. Зырянов Г.Г., Могутнов Б.М., Шварцман Л.А. Кинетика термической диссоциации гидридов переходных металлов // Доклады АН СССР. 1973. Т. 208, № 4. С. 888-891.

2. Соловецкий Ю.И., Чернявский П.А., Лунин В.В. Кинетика выделения водорода из гидридов на основе титана и циркония // ЖФХ. 1982. Т. 56, Вып. 7. С. 1634-1638.

3. Lindler D. L. Mechanism for isothermal decomposition of iron titanium hydride // Inorganic Chemistry. 1978. Vol. 12, No. 12. P. 3721-3722.

4. Лунин В.В., Соловецкий Ю.И. Общие закономерности кинетики термического разложения гидридов переходных металлов // ЖФХ. 1985. Т. 59, № 9. С. 2113-2123.

5. Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P., Shilkin S.P. Synthesis of the tetragonal titanium dihydride in the ultradispersed state // International Journal of Hydrogen Energy. 1999. V. P. 24 111-114.

6. Trefilov V.I., Timofeeva I.I., Klochenkov I.I., Klochenkov I.A., Morozov I.A., Morozova R.A. Effects of temperature change and hydrogen content on titanium hydride crystal lattice // International Journal Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. P. 1101-1103.

7. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Adejeve V.M., Voitovich V.B., Lyashenko A.A., Trefilov V.I. Phase transformations in titanium hydrides // International Journal of Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. P. 1121-1124.

8. Donghui Y, Deping H., Shangrun Y. Thermal decomposition kinetics of titanium hydride and alloy melt foaming process // Science in China. Ser. B Chemistry. 2004. Vol. 47, No. 6. P. 512 520.

9. Shangrun Yang. Theoretical analysis of TPD spectrogram of first order desorption kinetics // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1983. Vol. 4, No. 1. P. 57-65.

References

1. Zyrânov G.G., Mogutnov B.M., Švarcman L.A. Kinetika termičeskoj dissociacii gidridov perehodnyh metallov // Doklady AN SSSR. 1973. T. 208, № 4. S. 888-891.

2. Soloveckij Û.I., Černâvskij P.A., Lunin V.V. Kinetika vydeleniâ vodoroda iz gidridov na osnove titana i cirkoniâ // ŽFH. 1982. T. 56, Vyp. 7. S. 1634-1638.

3. Lindler D. L. Mechanism for isothermal decomposition of iron titanium hydride // Inorganic Chemistry. 1978. Vol. 12, No. 12. P. 3721-3722.

4. Lunin V.V., Soloveckij Û.I. Obŝie zakonomernosti kinetiki termičeskogo razloženiâ gidridov perehodnyh metallov // ŽFH. 1985. T. 59, № 9. S. 2113-2123.

5. Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P., Shilkin S.P. Synthesis of the tetragonal titanium dihydride in the ultra-dispersed state // International Journal of Hydrogen Energy. 1999. V. P. 24 111-114.

6. Trefilov V.I., Timofeeva I.I., Klochenkov I.I., Klochenkov I.A., Morozov I.A., Morozova R.A. Effects of temperature change and hydrogen content on titanium hydride crystal lattice // International Journal Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. P. 1101-1103.

7. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Adejeve V.M., Voitovich V.B., Lyashenko A.A., Trefilov V.I. Phase transformations in titanium hydrides // International Journal of Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. P. 1121-1124.

8. Donghui Y, Deping H., Shangrun Y. Thermal decomposition kinetics of titanium hydride and alloy melt foaming process // Science in China. Ser. B Chemistry. 2004. Vol. 47, No. 6. P. 512 520.

9. Shangrun Yang. Theoretical analysis of TPD spectrogram of first order desorption kinetics // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1983. Vol. 4, No. 1. P. 57-65.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

10. Shangrun Yang. Theoretical analysis of TPD spectrogram of second order desorption kinetics // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1985. Vol. 6, No. 2. P. 179-182.

11. Shangrun Yang. Relationship between peak height, peak temperature and activation energy of desorption in TPD spectrum of first order desorption kinetics // Acta Physico-Chimica Sinica (in Chinese). 1987. Vol. 3, No. 3. P. 313-320.

12. Shangrun Yang, Weixing Xu, Xiancai Fu. Peak temperature correction in the TPD research // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1988. Vol. 9, No. 1. P. 92-95.

13. Malinowski M.E. Thermal decomposition of titanium deuteride thin films // Journal of the Less-Common Metals. 1983. Vol. 89, No. 1. P. 27-35. International symposium on the properties and applications of metal hydrides; Toba (Japan); 30 May – 4 Jun 1982.

14. Hirooka Y. Thermal decomposition of titanium hydride and its application to low pressure hydrogen control // Vac. J. Sci. Technol. A. 1984. Vol. 2, No 1. P. 16-21.

15. Zeppelin F., Hirscher M., Stanzick H., Banhart J. Desorption of hydrogen from blowing agent used for foaming metals // Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63. P. 2293-2300.

16. Fromm E. Kinetics of gas-metal interactions at low temperatures. Berlin: Springer, 1998.

17. Mizuno Y., King F.K., Yamauchi Y., Homma T., Tanaka A., Takakuwa Y., Momose T. Temperature dependence of oxide decomposition on titanium surfaces in ultrahigh vacuum // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. Vol. 20. P. 1716-1721.

18. Rasooll A., Shanverdi H.R., Divandari M., Boutorabi M.A. Study of thermal decomposition kinetic of titanium hydride powder (TiH_2) at high temperatures // Journal of technical engineering. 2008. Vol. 2, No. 1. P. 1-12.

19. Chen Y., Williams J.S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 217, No. 2. P. 181-184.

20. Лавренко В.А., Шемет В.Ж., Долуханян С.К., Калиниченко А.М., Франтезевич И.Н. Термическое разложение гидрида титана в аргоне // ДАН. 1982. Т. 262, № 1. С. 136-139.

21. Трефилов В.И., Лавренко В.А., Момот Г.Г., Шемет В.Ж., Морозова Р.А. Термическое разложение и особенности взаимодействия с гелием гидрида титана с различным содержанием водорода // ДАН СССР. Т. 293, № 2. 1987. С. 403 405.

22. Немошкаленко В.В., Трефилов В.И., Пинчук В.М., Гравит Э.В., Кривицкий В.П., Морозова Р.А. Взаимодействие гелия с гидридом титана // Металлофизика. 1985. Т. 7, № 1. С. 99-101.

23. Gergely V., Clyne T.W. The FORMGRIP Process: Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors //Adv. Engn. Mat. 2000. Vol. 2. P. 168-174.

10. Shangrun Yang. Theoretical analysis of TPD spectrogram of second order desorption kinetics // Chinese Jour-nal of Catalysis (in Chinese). 1985. Vol. 6, No. 2. P. 179-182.

11. Shangrun Yang. Relationship between peak height, peak temperature and activation energy of desorption in TPD spectrum of first order desorption kinetics // Acta Physico-Chimica Sinica (in Chinese). 1987. Vol. 3, No. 3. P. 313-320.

12. Shangrun Yang, Weixing Xu, Xiancai Fu. Peak temperature correction in the TPD research // Chinese Journal of Catalysis (in Chinese). 1988. Vol. 9, No. 1. P. 92-95.

13. Malinowski M.E. Thermal decomposition of titanium deuteride thin films // Journal of the Less-Common Metals. 1983. Vol. 89, No. 1. P. 27-35. International symposium on the properties and applications of metal hydrides; Toba (Japan); 30 May – 4 Jun 1982.

14. Hirooka Y. Thermal decomposition of titanium hydride and its application to low pressure hydrogen control // Vac. J. Sci. Technol. A. 1984. Vol. 2, No 1. P. 16-21

15. Zep.pelin F., Hirscher M., Stanzick H., Banhart J. Desorption of hydrogen from blowing agent used for foaming metals // Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63. P. 2293-2300.

16. Fromm E. Kinetics of gas-metal interactions at low temperatures. Berlin: Springer, 1998.

17. Mizuno Y., King F.K., Yamauchi Y., Homma T., Tanaka A., Takakuwa Y., Momose T. Temperature dependence of oxide decomposition on titanium surfaces in ultrahigh vacuum // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. Vol. 20. P. 1716-1721.

18. Rasooll A., Shanverdi H.R., Divandari M., Boutorabi M.A. Study of thermal decomposition kinetic of tita-nium hydride powder (TiH_2) at high temperatures // Journal of technical engineering. 2008. Vol. 2, No. 1. P. 1-12.

19. Chen Y., Williams J.S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying // Journal of Alloys and Com-pounds. 1995. Vol. 217, No. 2. P. 181-184.

20. Lavrenko V.A., Šemet V.Ž., Doluhanân S.K., Kaliničenko A.M., Frantezevič I.N. Termičeskoe razloženie gidrida titana v argone // DAN. 1982. T. 262, № 1. C. 136-139.

21. Trefilov V.I., Lavrenko V.A., Momot G.G., Šemet V.Ž., Morozova R.A. Termičeskoe razloženie i osobennosti vzaimodejstviâ s geliem gidrida titana s različnym soderžaniem vodoroda // DAN SSSR. T. 293, № 2. 1987. S. 403 405.

22. Nemoškalenko V.V., Trefilov V.I., Pinčuk V.M., Gravit È.V., Krivickij V.P., Morozova R.A. Vzaimodejstvie geliâ s gidridom titana // Metallofizika. 1985. T. 7, № 1. C. 99-101.

23. Gergely V., Clyne T.W. The FORMGRIP Process: Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors //Adv. Engn. Mat. 2000. Vol. 2. P. 168-174.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

24. Kresse R. In: Banhart J., Ashby M.F, Fleck N.A, editors. Metal Foams and porous metal structures. Bremen: MIT-Verlag, 1999. P. 109-112.

25. Bhosle V., Baburaj E.G., Miranova M., Salama K. Dehydrogenation of TiH_2 // Materials and Engineering. 2003. A356. P. 190-199.

26. Zhang H., Kisi E.H. Formation of titanium hydride at room temperature by ball milling // Journal of Physics – Condensed Matter. 1997. Vol. 9. P. 185-190.

27. Padurets L.N., Shilov A.L. Limiting composition and thermal-decomposition of titanium hydride // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, No. 8. P. 1258-1262.

28. Shilov A.L, Padurets L.N., Dobrokhotova Z.V., Skripov A.V, Belyaev M.Y. On the mechanism of the order-disorder transformation in HFV2H4-XDX // Zurnal neorganiceskoj himii. 1997. V. 42, No. 4. P. 529-533.

29. Shilov A.L, Dobrokhotova Z.V., Padurets L.N. Transformations of titanium dihydride // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. Vol. 45, No. 8. P. 1160-1163.

30. Padurets L.N., Dobrokhotova Z.V., Shilov A.L. Transformations in titanium dihydride phase // Int. J. of Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24, No. 2-3. P. 153-156.

31. Hugo Ricardo Zschommler Sandim, Bruno Vieira Morante, Paulo Atsushi Suzuki. Kinetics of Thermal Decomposition of titanium hydride powder using in situ high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) // Materials Research. 2005. Vol. 8, No. 3. P. 293-297.

32. Gao S.J, Huang L.J. Hydrogen absorption and desorption by Ti, Ti-5Cr and Ti-5Ni alloys // Journal of Alloys and Compounds. 1999. Vol. 293-295. P. 412-416.

33. Martin M., Gommel C., Bokhart C., Fromm E. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys // Journal of Alloys and Compounds. 1996. Vol. 238, No. 1-2. P. 193-201.

34. Filimonov I.N., Yuschenko V.V., Smirnov A.V., Nesterenko S.N., Dobryakova I.V., Ivanova I.I., Lubnin E.N., Galperin L., Jensen R.H. Deactivation of titanium during temperature-induced hydrogen absorption–desorption cycling: I. Effects of water, oxygen and nitrogen traces // Journal of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 390, No. 1-2. P. 144-154.

35. Takasaki A., Furuya Y., Ojima K., Taneda Y. Hydride dissociation and hydrogen evolution behavior of electrochemically charged pure titanium // Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 224, No. 2. P. 269-273.

36. Metijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. Görke O., Wanderka N. Modification of titanium hydride for improved aluminum foam manufacture // Acta Materialia. 2006. Vol. 54. P. 1887–1900.

37. Baumgartner F., Duarte I., Banhart J. Industrialization of P/M foaming process // Adv. Eng. Mater. 2000. Vol. 2. P. 168-174.

38. Gromov A.R, Kouznetsova N.N., Yudina S.L., Lunin V.V. The Investigation of titanium hydride oxidation process // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 261. P. 2690272.

24. Kresse R. In: Banhart J., Ashby M.F, Fleck N.A, editors. Metal Foams and porous metal structures. Bremen: MIT-Verlag, 1999. P. 109-112.

25. Bhosle V., Baburaj E.G., Miranova M., Salama K. Dehydrogenation of TiH_2 // Materials and Engineering. 2003. A356. P. 190-199.

26. Zhang H., Kisi E.H. Formation of titanium hydride at room temperature by ball milling // Journal of Physics – Condensed Matter. 1997. Vol. 9. P. 185-190.

27. Padurets L.N., Shilov A.L. Limiting composition and thermal-decomposition of titanium hydride // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, No. 8. P. 1258-1262.

28. Shilov A.L, Padurets L.N., Dobrokhotova Z.V., Skripov A.V, Belyaev M.Y. On the mechanism of the order-disorder transformation in HFV2H4-XDX // Zurnal neorganiceskoj himii. 1997. V. 42, No. 4. P. 529-533.

29. Shilov A.L, Dobrokhotova Z.V., Padurets L.N. Transformations of titanium dihydride // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. Vol. 45, No. 8. P. 1160-1163.

30. Padurets L.N., Dobrokhotova Z.V., Shilov A.L. Transformations in titanium dihydride phase // Int. J. of Hy-drogen Energy. 1999. Vol. 24, No. 2-3. P. 153-156.

31. Hugo Ricardo Zschommler Sandim, Bruno Vieira Morante, Paulo Atsushi Suzuki. Kinetics of Thermal De-composition of titanium hydride powder using in situ high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) // Materials Re-search. 2005. Vol. 8, No. 3. P. 293-297.

32. Gao S.J, Huang L.J. Hydrogen absorption and desorption by Ti, Ti-5Cr and Ti-5Ni alloys // Journal of Alloys and Compounds. 1999. Vol. 293-295. P. 412-416.

33. Martin M., Gommel C., Bokhart C., Fromm E. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys // Journal of Alloys and Compounds. 1996. Vol. 238, No. 1-2. P. 193-201.

34. Filimonov I.N., Yuschenko V.V., Smirnov A.V., Nesterenko S.N., Dobryakova I.V., Ivanova I.I., Lubnin E.N., Galperin L., Jensen R.H. Deactivation of titanium during temperature-induced hydrogen absorption–desorption cycling: I. Effects of water, oxygen and nitrogen traces // Journal of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 390, No. 1-2. P. 144-154.

35. Takasaki A., Furuya Y., Ojima K., Taneda Y. Hydride dissociation and hydrogen evolution behavior of elec-trochemically charged pure titanium // Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 224, No. 2. P. 269-273.

36. Metijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. Görke O., Wanderka N. Modification of titanium hydride for im-proved aluminum foam manufacture // Acta Materialia. 2006. Vol. 54. P. 1887–1900.

37. Baumgartner F., Duarte I., Banhart J. Industrialization of P/M foaming process // Adv. Eng. Mater. 2000. Vol. 2. P. 168-174.

38. Gromov A.R, Kouznetsova N.N., Yudina S.L., Lunin V.V. The Investigation of titanium hydride oxidation process // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 261. P. 269-272.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

39. Kennedy A.R., Lopez V.H. The decomposition behaviour of as-Received and oxidized TiH_2 foaming agent powder // Mater Sci Eng. 2003. A357. P. 258-263.

40. Lehmhus D., Rausch G. Tailoring titanium hydride decomposition Kinetic by annealing in various atmospheres // Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6. P. 313-330.

41. Stepura G., Rosenband V., Gany A. Investigation of high temperature self-propagating combustion synthesis of titanium hydride // Third European Combustion Meeting; ECM. 2007. China: Crete, Greece. 2007. P. 1-6.

42. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галастян О.П. и др. Особенности формирования сплавов и их гидридов в системе Ti-Zr-H // Химическая физика. 2007. Т. 26, № 11. С. 36-41.

43. Rasooll A., Boutorabi M.A., Divandari M. The effect of high heating rate on the thermal decomposition behavior of titanium hydride (TiH) powder in air // Bull. Mater. Sci. Vol. 36, No. 2. April 2013. P. 301-309.

44. Prashanth K.G. Influence of mechanical activation on decomposition of Titanium Hydride // Materials and Manufacturing Processes. 2010. Vol. 25, No. 9. P. 974-977.

45. Shuilin Wu, Xiangmei Liu, K.W.K. Yeung, Tao Hu, Zushun Xu, Jonathan C.Y. Chung, Paul K. Chu. Hydrogen release from titanium hydride in foaming of orthopedic NiTi scaffolds // Acta Biomaterialia. 2011. Vol. 7. P. 1387-1397.

46. Malachevsky M.T., D'Ovidio C.A. Thermal evolution of titanium hydride optimized for aluminium foam fabrication // Scripta Mater. 2009. Vol. 61. P. 1-4.

47. Yang D.H., Hur B.Y., He D.P., Yang S.R. Effect of decomposition properties of titanium hydride on the foaming process and pore structures of alloy melt foam // Mater Sci Eng A Struct Mater Prop Microstruct Process. 2007. Vol. 445. P. 415-426.

48. Tsuchiya B., Teshigawara M., Nagata S., Konashi K., Yasuda R., Nishino Y., Nakagawa T., Yamawaki M. Hydrogen analyses of titanium hydride by ERD and NRG methods, Nuclear Ins. and Meth. // Phy. Res. 2002. 190 B. P. 699-703.

49. Bobet J.L., Even C., Quenisset J.M. On the production of ultra-fine titanium hydride powder at room temperature // J. of Alloys and Comp. 2003. Vol. 348. P. 247-251.

50. Setoyama D., Matsunaga J., Ito M., Muta H., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. Thermal properties of titanium hydrides // J. of Nucl. Mater. 2005. Vol. 344. P. 298-300.

51. Bliznakov S., Lefterov E., Bozukov L., Popov A., Andreev P. Techniques for characterizations of hydrogen absobtion/desorbtion in metal hydride alloys / Proc. of the Int. Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing", 2004; Sofia, Bulgaria, 4-9 Sept.

52. Yang D.H., Hur B.Y. The relationship between thermal decomposition properties of titanium hydride and the Al alloy melt foaming process // Mater. Lett. 2006. Vol. 60. P. 3635-3641.

39. Kennedy A.R., Lopez V.H. The decomposition behaviour of as-Received and oxidized TiH_2 foaming agent powder // Mater Sci Eng. 2003. A357. P. 258-263.

40. Lehmhus D., Rausch G. Tailoring titanium hydride decomposition Kinetic by annealing in various atmospheres // Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6. P. 313-330.

41. Stepura G., Rosenband V., Gany A. Investigation of high temperature self-propagating combustion synthesis of titanium hydride // Third European Combustion Meeting; ECM. 2007. China: Crete, Greece. 2007. P. 1-6.

42. Doluhanân S.K., Aleksanân A.G., Ter-Galastân O.P. i dr. Osobennosti formirovaniâ splavov i ih gidridov v sisteme Ti-Zr-H // Himičeskaâ fizika. 2007. T. 26, № 11. S. 36-41.

43. Rasooll A., Boutorabi M.A., Divandari M. The effect of high heating rate on the thermal decomposition behavior of titanium hydride (TiH) powder in air // Bull. Mater. Sci. Vol. 36, No. 2. April 2013. P. 301-309.

44. Prashanth K.G. Influence of mechanical activation on decomposition of Titanium Hydride // Materials and Manufacturing Processes. 2010. Vol. 25, No. 9. P. 974-977.

45. Shuilin Wu, Xiangmei Liu, K.W.K. Yeung, Tao Hu, Zushun Xu, Jonathan C.Y. Chung, Paul K. Chu. Hydrogen release from titanium hydride in foaming of orthopedic NiTi scaffolds // Acta Biomaterialia. 2011. Vol. 7. P. 1387-1397.

46. Malachevsky M.T., D'Ovidio C.A. Thermal evolution of titanium hydride optimized for aluminium foam fabrication // Scripta Mater. 2009. Vol. 61. P. 1-4.

47. Yang D.H., Hur B.Y., He D.P., Yang S.R. Effect of decomposition properties of titanium hydride on the foaming process and pore structures of alloy melt foam // Mater Sci Eng A Struct Mater Prop Microstruct Process. 2007. Vol. 445. P. 415-426.

48. Tsuchiya B., Teshigawara M., Nagata S., Konashi K., Yasuda R., Nishino Y., Nakagawa T., Yamawaki M. Hydrogen analyses of titanium hydride by ERD and NRG methods, Nuclear Ins. and Meth. // Phy. Res. 2002. 190 B. P. 699-703.

49. Bobet J.L., Even C., Quenisset J.M. On the production of ultra-fine titanium hydride powder at room temperature // J. of Alloys and Comp. 2003. Vol. 348. P. 247-251.

50. Setoyama D., Matsunaga J., Ito M., Muta H., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. Thermal properties of titanium hydrides // J. of Nucl. Mater. 2005. Vol. 344. P. 298-300.

51. Bliznakov S., Lefterov E., Bozukov L., Popov A., Andreev P. Techniques for characterizations of hydrogen absobtion/desorbtion in metal hydride alloys / Proc. of the Int. Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing", 2004; Sofia, Bulgaria, 4-9 Sept.

52. Yang D.H., Hur B.Y. The relationship between thermal decomposition properties of titanium hydride and the Al alloy melt foaming process // Mater. Lett. 2006. Vol. 60. P. 3635-3641.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

53. Kennedy A.R. The effect of TiH_2 heat treatment on the gas release and foaming in Al-TiH_2 performs // Scripta Materiala. 2002. Vol. 47. P 763-767.

54. Matijasevic-Lux B., Fiechter S., Zizak I., Gorke O., Wanderka N., Schubert-Bischoff P., Banhart J. Decomposition behavior of as-received and oxidized TiH_2 powder / Powder Metallurgy World Congress, Viienna: European Powder Metallurgy Associati. 2004.

55. Tsuchiya B., Nagata S., Ohtsu N., Toh K., Shikama T. Thermal desorption of hydrogen at the titanium hydride-oxide interface // The Japan Institute of Metals. 2005. Vol. 46. P. 196-198.

56. Спивак Л.В., Куликова М.А. Калориметрические эффекты при термической деструкции гидрида титана // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2011. № 6. С. 25-31.

57. Спивак Л.В., Щепина Н.Е., Куликова М.А. Влияние среды нагрева на термическую декомпозицию гидрида титана // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2014. № 16. С. 35-38.

58. Kisinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. 1957. Vol. 29. P. 1702-1706.

59. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. М.: Металлургия, 1986.

60. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968.

61. Бережко П.Г., Тарасова А.И., Кузнецов А.А. Анфилов И.В., Кремзуков И.К., Лещинская А.Г. Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2006. № 11. С. 47-56.

62. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1.

63. Спивак Л.В. Калориметрические эффекты при нагреве сплавов системы Pd-H // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2010. № 7. С. 103-110.

53. Kennedy A.R. The effect of TiH2 heat treatment on the gas release and foaming in Al-TiH_2 performs // Scripta Materiala. 2002. Vol. 47. P 763-767.

54. Matijasevic-Lux B., Fiechter S., Zizak I., Gorke O., Wanderka N., Schubert-Bischoff P., Banhart J. Decomposition behavior of as-received and oxidized TiH2 powder / Powder Metallurgy World Congress, Viienna: European Powder Metallurgy Associati. 2004.

55. Tsuchiya B., Nagata S., Ohtsu N., Toh K., Shikama T. Thermal desorption of hydrogen at the titanium hydride-oxide interface // The Japan Institute of Metals. 2005. Vol. 46. P. 196-198.

56. Spivak L.V., Kulikova M.A. Kalorimetričeskie èffekty pri termičeskoj destrukcii gidrida titana // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEE. 2011. № 6. S. 25-31.

57. Spivak L.V., Ŝepina N.E., Kulikova M.A. Vliânie sredy nagreva na termičeskuû dekompoziciû gidrida titana // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEE. 2014. № 16. S. 35-38.

58. Kisinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. 1957. Vol. 29. P. 1702-1706.

59. Andrievskij R.A. Materialovedenie gidridov. M.: Metallurgiâ, 1986.

60. Makkej K. Vodorodnye soedineniâ metallov. M.: Mir, 1968.

61. Berežko P.G., Tarasova A.I., Kuznecov A.A. Anfilov I.V., Kremzukov I.K., Leŝinskaâ A.G. Gidrirovanie titana i cirkoniâ i termičeskoe razloženie ih gidridov // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEE. 2006. № 11. S. 47-56.

62. Vodorod v metallah / Pod red. G. Alefel'da, I. Fel'klâ. M.: Mir, 1981. T. 1.

63. Spivak L.V. Kalorimetričeskie èffekty pri nagreve splavov sistemy Pd-H // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEE. 2010. № 7. S. 103-110.

Транслитерация по ISO 9:1995

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"