

ПРОБЛЕМИ ВИГОТОВЛЕННЯ ГІДРИДУ ТИТАНУ ТА ВИЗНАЧЕННЯ В НЬОМУ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГІДРОГЕНУ І ДОМІШОК ОКСИГЕНУ, НІТРОГЕНУ, КАРБОНУ

О.М. Калинюк, Р.В. Козін, М.М. Калинюк, О.Л. Пузрін

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail kozinrv@gmail.com

Показано негативний вплив домішок оксигену, нітрогену, карбону при виготовленні гідриду титану. Розроблено методики визначення в гідриді титану вмістів домішок карбону в керамічних тиглях, а оксигену і нітрогену ступінчастим нагріванням у графітових. Видалення газової фази і частини адсорбованого шару домішок з гідриду титану дозволяє зменшити в ньому кількість домішок оксигену та нітрогену приблизно в 3 рази. Розроблено методику визначення вмісту гідрогену в гідриді титану шляхом спалювання цієї сполуки в потоці газоподібного оксигену з утворенням H_2O . Надано рекомендації які прилади необхідно застосовувати для аналізування гідриду титану на вміст гідрогену. Розглянуто проблему створення гідриду титану з понадстехіометричним вмістом гідрогену. Статті, опубліковані з цієї проблеми, не наводять переконливих доказів існування таких гідридів. Бібліогр. 34, табл. 4, рис. 5.

Ключові слова: гідрид; титан; гідроген; оксиген; нітроген; карбон; визначення

Вступ. Титанові сплави використовують за екстремальних умов експлуатації (захисні броньовані покриття, високоміцні деталі, які працюють за підвищеного зношення та ін.), де потрібні високі показники питомої міцності, твердості, зносо- та корозійної стійкості за достатньо високих характеристик пластичності та тріщиностійкості [1–5].

Такі сплави створюють за допомогою технологій порошкової металургії (це 2–3 шарові структури зі сплавів Ti–6Al–4V з порошками TiB або TiC 5...10 мас. %). Їх виготовляють методами змішування, пресування та спікання багатокомпонентних сумішей. Шари виробляють з сумішей на основі гідратованого порошку титану або гідриду титану з додаванням порошкової лігатури (Ti–Al–V та TiB чи TiC). Порошок гідриду титану використовують як основу сумішей, враховуючи його перевагу з точки зору активації спікання порошків та їхнього очищення гідрогеном від домішок. Пресування та спікання з одночасним видаленням гідрогену створюють в масиві металу мікроструктури однорідного матеріалу в кожному шарі при достатній адгезії між ними. Видалення гідрогену в процесі вакуумного спікання (< 0,01 мас. %) є важливою умовою, щоб уникнути проявлення гідрогенної крихкості [1–3, 6–9].

Фундаментальним та прикладним аспектам процесів взаємодії титану з гідрогеном, зокрема, технології гідрування (дегідрування) титану різними методами присвячено ряд монографій [10–18]. У роботі [19] наведено огляд літератури з виробництва, застосування, дослідження фізи-

ко-хімічних властивостей гідридів титану та інших перехідних металів 4A та 5A груп періодичної системи елементів.

Реакція гідрування (дегідрування) дуже чутлива до чистоти металу. Автори робіт [3–17] підкреслюють негативний вплив домішок оксигену, нітрогену, карбону на вміст гідрогену в гідриді титану. Наявність у поверхневих шарах та в об'ємі порошкового титану оксидних, нітридних, карбідних плівок, характер поверхонь, умови тепло- і масообміну та інші характеристики гідриду титану суттєво впливають на термодинаміку і кінетику поглинання (видалення) гідрогену, стабілізацію та положення границь областей існування фаз у системі титан–гідроген.

Для встановлення складу гідридних комплексів у перехідних металах, зокрема в титані, недостатньо аналізувати вміст гідрогену. Необхідно також визначати концентрації інших елементів (оксигену, нітрогену, карбону та ін.) [1–3, 6–13].

У роботі [6] досліджували особливості створення фаз за контрольованого гідрування та дегідрування титану методами:

гідрування титанової губки методом пічного нагрівання в атмосфері гідрогену. Це традиційний шлях виготовлення гідриду титану нагріванням металу у вакуумних печах з наступною витримкою в атмосфері гідрогену при 400...600 °C. Такий процес гідрування займає декілька годин і потребує значних енергетичних затрат. А велика тривалість процесу підвищує ризики забруднен-

Р.В. Козін — <https://orcid.org/0000-0002-8501-0827>, М.М. Калинюк — <https://orcid.org/0000-0001-6931-5973>,

О.Л. Пузрін — <https://orcid.org/0000-0003-0625-2119>

ня виготовлених гідридів домішками, особливо, киснем, нітрогеном, карбоном;

високотемпературний синтез (СВС), що сам розповсюджується. Гідрид титану може бути виготовлено в умовах реалізації СВС, в якому для підтримання необхідної температури титану використовують тепло екзотермічної реакції взаємодії металу з воднем. Висока економічна ефективність методу СВС є його перевагою в порівнянні з традиційним методом насичення титану воднем у стаціонарних умовах нагрівання в печі.

Вміст водню в гідридах титану автори роботи [6] визначали методом рентгенівської дифракції на рівні 1,8...4,2 мас. %. Водень грає роль легуючої добавки до металу, забезпечує формування необхідних структурних станів, після чого видаляється з матеріалу. Завдяки впливу водню, що виділяється з гідриду, досягаються високі фізико-механічні властивості синтезованих сплавів. Автори роботи [6] вказують, що величини концентрацій водню вищі за стехіометричні та пов'язані, скоріш за все, з неточним зважуванням зразків у конкретному випадку. Склад домішок на поверхнях гідридів було вивчено методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. На поверхнях частинок титанової губки під час гідрування присутні домішки кисню, нітрогену, карбону, хлору, магнію, кальцію. Але основна домішка на поверхні — це кисень, який негативно впливає на фізико-механічні властивості гідридів. Наявність інших домішок (Mg, Cl, Ca, C) є результатом технології виготовлення титану та контакту порошкових частинок з атмосферою. Для одержання необхідних характеристик процесу гідрування (дегідрування) важливо зберегти в титані на низькому рівні вміст домішок кисню і карбону. Для збереження кількості атмосферних домішок у кінцевому титані, зокрема кисню, на припустимому рівні (приблизно 0,2 мас. %) необхідно знизити вміст домішок у початковому СВС — гідриді. Автори роботи [6] визначили, що вміст кисню в зразках титанової губки, з якою вони працювали, становив 0,21...0,28 мас. %.

Автори робіт [1, 2] розробили нову технологію виготовлення воднемізованого порошку титану. Це об'єднання виробництва титану та воднемізації в одному безперервному циклі, який включає відновлення TiCl_4 , вакуумну дистиляцію та воднемізацію в одній ємності (реторті) при охолодженні з температур дистиляції. Використання водню під час відновлення блоку титанової губки значно скорочує етап вакуумної дистиляції і дозволяє знизити її температуру. Дистиляцію проводять таким чином, що воднемізація (дегід-

рогенізація) мають різний час, що приводить до розвинення пористості та розтріскування. Титан і гідрид титану мають різницю в щільності майже 18 %. Використання воднемізованого титанового порошку поліпшує властивості компонентів титанового сплаву з-за ефекту очищення воднем, активованим ущільненням і гомогенізацією порошкових компонентів [1].

У роботі [8] досліджували вплив умов синтезу гідридів титану гідруванням титанової губки методом СВС на створення фаз. Було використано титанову губку чистотою 99,67 мас. % і газоподібний водень (99,99 мас. %). Синтез гідриду титану заданого складу проводили в закритому реакторі. Була поставлена задача одержати та вивчити гідрид титану нестехіометричного TiH_x ($x < 1,5$) та стехіометричного TiH_2 , які одержували з періодичною подачею водню в реактор у процесі горіння. Для одержання TiH_2 , за розрахунком, потрібен тиск водню більший за 100 атм. Вміст водню визначали двома методами: ваговим (збільшення ваги за гідрування) та хімічним (відновлювальне плавлення проби в потоці інертного газу з наступним хроматографічним аналізуванням газів). Кількість водню, що поглинався, у деяких випадках досягала величин, перевищуючих стехіометричні (ваговим методом $\text{TiH}_{2,33}$ та хімічним $\text{TiH}_{2,25}$). Дифузія водню в титані залежить від стану поверхні титану, величини зерен, температури і часу процесу, тиску водню, пористості, чистоти металу та способу його одержання. За наявності домішок кисню, нітрогену, карбону немає ніякої інформації.

Автори роботи [9] використали метод СВС для одержання сплавів тугоплавких металів шляхом компактування гідридів титану та гафнію з наступним дегідруванням. Цим методом у «бомбі» за постійного тиску були синтезовані бінарні гідриди TiH_2 і HfH_2 . Компактну суміш гідридів титану та гафнію дегідрували вакуумним відновленням при температурах, достатніх для активної дисоціації водню. У роботі були використані рентгенфазові дифрактометри ДРОН-0,5 та Siemens D-500, металографія, хімічний аналіз. Але автори не надали ніякої інформації, як визначали вміст водню та хімічний склад сплавів. Вони стверджують, що одержали стехіометричні і понадстехіометричні гідриди титану та гафнію, але не навели жодних доказів.

У роботі [14] для вивчення системи Ti–H було використано порошок титану (Ti — 98,5, N — 0,04 мас. %) та кований титан (Ti — 98,2...99,9, N — 0,08 мас. %). Чистоту газоподібного водню та наявність і кількість домішок кисню і карбону у титані та гідриді титану не вказано. Тонкі

окисні плівки на поверхні титану різко знижують швидкість поглинання водню. Максимального вмісту водню, який відповідає формулі TiH_2 , досягнуто не було, тому що в титані були домішки, але не вказано які. Висловлено сумніви, що можна одержати сполуку типу TiH_2 .

Автори роботи [15] використали титан трьох сортів, мас. %: А(98,58), Б(99,73), В(99,03). Вони не надали чистоти газоподібного водню та наявності домішок кисню, нітрогену, карбону в титановому порошку і гідриді титану. Сліди кисню та нітрогену в металі значно впливають на рівноважний тиск водню і його характер поглинання і зменшують вміст водню. Забруднення, які присутні в порошку титану, гальмують створення гідриду титану.

У роботі [16] досліджували розчинність водню в титані при температурах, близьких до $T_{пл}$, і тиску до 50 МПа методом рівноважного насичення та гартування металу з наступною вакуумною екстракцією водню. Було використано гелій після очищення порошками цирконію і титану, нагрітими до 500...1000 °С, та водень, який пройшов через паладієвий фільтр. Була побудована діаграма стану титан–водень, але нічого не сказано про створення гідриду титану.

У роботі [17] методом Сівертса вивчали термодинамічні властивості в системі $Ti-H_2$ за тиску майже 7 МПа. Початковий порошок титану містив 99,99 мас. % Ti , 0,0067 мас. % Fe , 0,0011 мас. % Ni . Вмісти у ньому домішок кисню, нітрогену, карбону не вказані. Газоподібний водень має вміст кисню $5 \cdot 10^{-6}$ об. %. Не визначено такої фази, як TiH_2 , але допущена можливість існування понадстехіометричного вмісту водню в гідриді титану.

Основи сучасних методів визначення концентрацій кисню, нітрогену, водню, карбону закладені в роботі [18]. Автор роботи [19] навів літературний огляд методів аналізу гідридів перехідних металів 4А та 5А груп періодичної системи елементів на вміст водню.

В роботах [20, 21] показано, як треба організувати процес аналізування металевих порошоків і титанових сплавів на вміст домішок кисню, нітрогену, водню, карбону.

У роботі [22] описано експресний метод імпульсного нагрівання для визначення вмісту кисню в продуктах гідрування титанових матеріалів. Зафіксовано перерозподіл домішок кисню в процесі одержання титанових порошоків методом гідрування (дегідрування). Домішки кисню перешкоджають розкладанню гідриду та погіршують якість кінцевого продукту (титанового порошку). У процесі розмолу гідриду титану на повітрі

відбувається насичення його киснем. Під час наступного дегідрування цей кисень повністю переходить у готовий продукт (порошок титану) та різко погіршує його якість. Автори надали рекомендації для одержання титанових порошоків методом гідрування (дегідрування).

Автори роботи [23] аналізували гідрид титану на вміст водню методом термічного розкладання у вакуумі з наступною десорбцією та вимірюванням тиску водню, що виділяється. Вміст водню в гідриді титану — 2,33...3,25 мас. %. За наявності домішок кисню, нітрогену, карбону та ін. не повідомляється.

У роботі [24] визначали вміст водню в гідриді титану методом високочастотного нагрівання аналітичного зразка в графітовому тиглі в потоці азоту. Водень, що виділяється з наважки, окислювали до H_2O . Кількість води (водню) вимірювали методом Фішера з волюмометричним титруванням. Вміст водню в гідридах титану становив 0,7...3,3 мас. %.

У роботі [25] розроблено рентгенографічний метод визначення водню в гідриді титану. Автори не наводять ніяких цифрових даних з методики аналізування та чистоти матеріалів, з якими вони працювали, але вказали вміст водню в гідриді титану — 3,5 мас. %.

Автори роботи [26] запропонували метод протонного магнітного резонансу для визначення вмісту водню в гідриді титану та дегідратованих титанових порошках. Визначено максимальний вміст водню (3,66 мас. %), але не наведено ніяких даних з методики аналізування та чистоти матеріалів, з якими вони працювали.

Дифузійно-гравіметричний метод визначення вмісту водню в гідридах запропоновано в роботі [27]. Але автори не написали, з якими гідридами вони працювали, та не навели жодної цифри ні з методики аналізування, ні з вмісту водню в гідриді титану.

У роботі [28] методом відновлювального плавлення аналітичного зразка в графітовому тиглі в потоці газу-носія визначено вміст водню в гідриді титану на рівні 3,99...4,02 мас. %. Цей гідрид було використано в роботі [29] для розроблення методик визначення вмістів кисню та нітрогену в гідриді титану. Але автори робіт [28, 29] не зазначили скільки ці гідриди вміщали домішок кисню, нітрогену, карбону та за якими стандартами калібрували аналізатори.

З огляду літератури [1–29] можна зробити такі висновки: існують проблеми виготовлення гідриду титану з урахуванням впливу домішок кисню, нітрогену, карбону та з понадстехіометричним

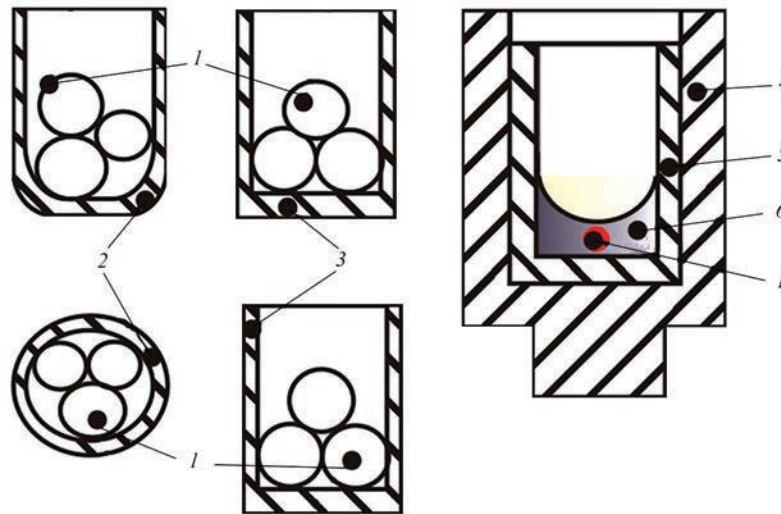


Рис. 1. Схема підготовки аналітичного зразка гідриду титану до аналізу: 1 — гідрид титану; 2 — Sn; 3 — Ni; 4 — зовнішній графітовий тигель; 5 — внутрішній; 6 — Ni-Sn ванна

вмістом водню; при визначенні концентрацій водню і домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану не враховані різні форми їхнього існування в цьому матеріалі.

Зважаючи на вищезазначене, сформульована мета роботи: розробити методики визначення концентрацій водню та домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану; вивчити можливість зменшення концентрацій домішок кисню, нітрогену, карбону у початкових матеріалах (титанова губка, газоподібний водень, аргон, гелій).

Матеріали, прилади і методики досліджень. В роботі були використані:

гідриди (табл. 1); гідрид титану (3,60 мас. % водню), вироблений на ЗТМК (Запоріжжя, Україна);

тиглі графітові фірми «LECO» (номери за каталогом фірми): кисень, нітроген — № 775–433 та 775–431; водень — 769–520;

стандартні зразки титанових сплавів з відомими вмістами кисню, нітрогену, водню, карбону (табл. 2);

Ni-капсули — № 502–344, Ni-корзинки — № 763–065, Ni-флюс — № 501–598 фірми «LECO», Sn-капсули — № 501–059 фірми «LECO» (номери за каталогом фірми);

водень газоподібний з вмістом кисню 0,2 об. %;

гелій газоподібний чистотою 99,999 об. %;

аргон газоподібний чистотою 99,998 об. %;

аналізатори TC 436 (кисень, нітроген), RH 402 (водень), C400 (карбон), CHN 600 (водень, карбон, нітроген) фірми «LECO»;

аналітичні ваги H51 фірми «Sartorius».

Підготовка проб і аналітичних зразків гідриду титану, калібрування аналізаторів детально описані в роботах [19, 21, 22]. Схема розміщення аналітичних зразків у капсулах наведена на рис. 1. Олов'яні капсули використовували для типових аналізів, а нікелеві — для ступінчатого нагріву. Особливу увагу було приділено точності зважування аналітичних зразків у капсулах.

Перевірено калібрування аналізаторів TC 436, RH 402, C400, CHN 600 за температурою нагрівання тиглів і за стандартними зразками з відомими вмістами домішок кисню, нітрогену, водню та карбону [19, 21, 22]. Гідрид титану з вмістом водню 3,60 мас. % був використаний для калібрування аналізатора RH 402. Аналізатор CHN 600 калібрували стандартним зразком № 501–441 (C — 42,10 мас. %, H — 6,48 мас. %) фірми «LECO» [19] та гідридом титану з вмістом водню 3,60 мас. %.

Таблиця 1. Концентрації* водню та домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану, мас. %

Гідрид		Окисень	Нітроген	Карбон	Водень
TiH _x	[19]				
	1	0,40/0,42 ± 0,03	0,31/0,30 ± 0,03	≤ 0,030/0,027 ± 0,004	3,81 ± 0,11/3,80 ± 0,12
	2	0,52/0,49 ± 0,05	0,32/0,30 ± 0,04	≤ 0,030/0,031 ± 0,005	3,71 ± 0,12/3,70 ± 0,10
	3	0,67/0,67 ± 0,06	0,57/0,56 ± 0,05	0,075/0,077 ± 0,005	3,60 ± 0,13/3,60 ± 0,10
	5	0,96/0,95 ± 0,08	0,78/0,79 ± 0,05	0,190/0,195 ± 0,009	2,90 ± 0,15/2,84 ± 0,11

Примітка. *До косої — дані роботи [19]; після — цієї роботи.

Таблиця 2. Стандартні зразки титанових сплавів

Країна, фірма	Стандарт	Вміст, мас. %			
		Оксиген	Нітроген	Гідроген	Карбон
Україна, УкрНДІспецсталь	CA 015Aa	0,069 ± 0,009	0,0069 ± 0,0013	0,0017 ± 0,0003	—
	CA 017	0,151 ± 0,003	0,0061 ± 0,0006	0,0039 ± 0,0004	—
	CA 018	0,058 ± 0,004	0,0130 ± 0,0012	0,0015 ± 0,0002	—
USA, LECO	502-888	0,354 ± 0,005	0,0060 ± 0,0007	0,0027 ± 0,0004	0,049 ± 0,004
	501-441	—	—	6,48	42,10

Розроблення методик визначення вмістів гідрогену і домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану. Вміст карбону в гідриді титану визначали на аналізаторах С400 та СНН 600. На рис. 2 наведені результати попередніх досліджень [19]. За основу була взята методика визначення вмісту карбону в гідриді титану, розроблена в роботі [30].

Працюючи з порошками титану та гідриду титану, автори робіт [1–3, 6–9, 14–17] не враховували різні форми існування гідрогену та домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану і аналізували останній як монолітний титан.

На рис. 3 наведена схема розподілу домішок кисню, нітрогену, гідрогену та карбону в гідриді титану. Газові домішки розподілені на три фази: газова фаза (повітря, домішки CO, CO₂, H₂O, H₂ та ін.) розміщена у просторах між частинками гідриду титану;

гази, адсорбовані поверхнями частинок гідриду титану: фізично адсорбовані — утворення на поверхнях частинок гідриду титану плівок товщиною в одну або декілька молекул. Процес зворотний за зміною температури та (або) тиску. Ці плівки можна видалити з поверхонь частинок шляхом вакуумування (або продування чистими гелієм чи аргоном) та підвищення температури нагріву порошку гідриду титану; хемосорбовані — утворення валентних зв'язків між газами, що адсорбуються, з металом. Процес має тенденцію до незворотності (особливо за температурою);

хімічні сполуки (оксиди, нітриди, карбіди та ін.). Розроблено метод ступінчастого нагрівання аналітичного зразка. На рис. 4 наведена циклогра-

ма визначення вмістів кисню і нітрогену в гідриді титану цим методом на аналізаторі ТС 436. Аналітичний зразок, який розміщували в нікелевій або олов'яній капсулі, попадав зі шлюзу в графітовий тигель (див. рис. 1).

Вміст кисню та нітрогену в порожніх тиглях і в Ni- і Sn-капсулах становив 2·10⁻⁴...5·10⁻⁴ мас. %.

Досліджено можливість зменшення вмістів кисню та нітрогену в гідриді титану при його термічній обробці. У роботі [19] було визначено негативний вплив домішок кисню і нітрогену на вміст гідрогену в гідриді титану (рис. 5). У цій роботі висновки підтверджено. Для подальших досліджень були вибрані чотири зразки гідриду титану. Три з них (№ 1, 3, 5) з роботи [2] та № 2 з цієї (табл. 1).

У табл. 3 наведені результати визначення вмістів кисню і нітрогену в гідридах титану. Використання режиму (а + в) — видалення газової фази з наступним аналізуванням (табл. 3, а, в) дозволяє знизити вмісти кисню та нітрогену в гідриді титану приблизно в 2 рази.

Видалення газової та частини адсорбованої фаз (режим (б + в), табл. 3, б, в) дозволяє знизити вмісти кисню і нітрогену в гідриді титану майже в 3 рази.

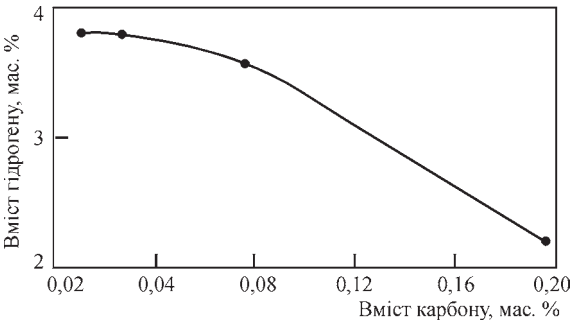


Рис. 2. Залежність вмісту гідрогену від вмісту вуглецю в гідриді титану: — [19]; ● — ця робота

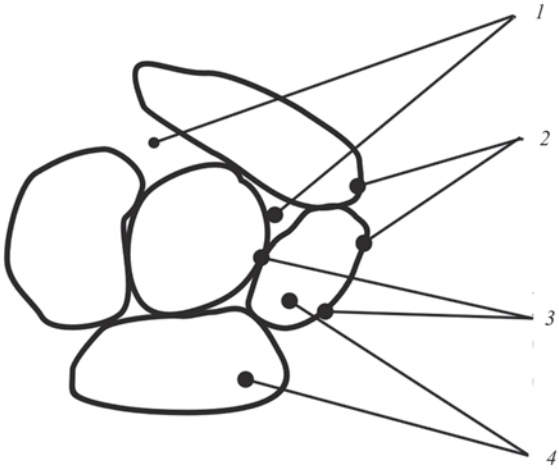


Рис. 3. Схема розподілу домішок кисню, нітрогену, гідрогену та карбону в гідриді титану: 1 — газова фаза (O₂, N₂, H₂O, H₂, CO, CO₂); 2 — адсорбція (O₂, N₂, H₂O, H₂, CO, CO₂); 3 — хімічні сполуки (Ti_xO_y, Ti_xH_y, Ti_xC_y); 4 — гідрид титану (TiH_x)

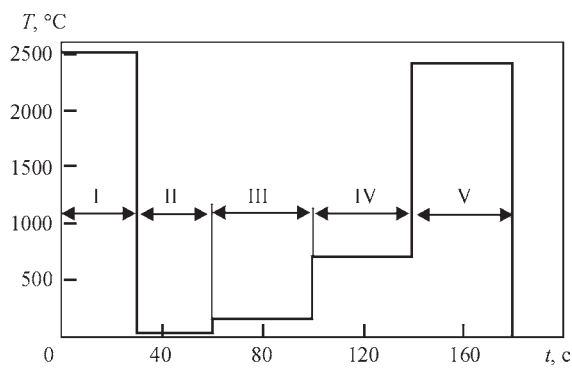


Рис. 4. Циклограма підготовки зразків для визначення вмістів кисню і нітрогену в гідриді титану: I — дегазування графітового тигля (~ 2500 °С, ~ 30 с); II — охолодження графітового тигля та завантаження аналітичного зразка в шлюз (~ 20 °С, ~ 30 с); III — видалення газової фази (рис. 3) (~ 150 °С, ~ 40 с); IV — видалення адсорбованої фази (рис. 3) та дегідрогенізація (~ 700 °С, ~ 40 с); V — аналізування (адсорбція, хемосорбція, хімічні сполуки) (рис. 3) (~ 2400 °С, ~ 40 с)

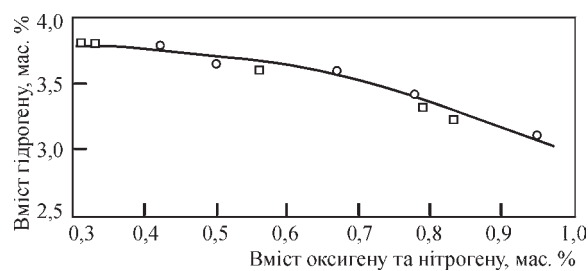


Рис. 5. Залежність вмісту гідрогену від вмісту кисню та нітрогену в гідриді титану: — [19]; ○ — кисисен; □ — нітроген — ця робота

У режимі аналізування (а + б + в) (табл. 3, а–в) вмісти кисню та нітрогену зменьшуються при-
близно в 3 рази.
Результати аналізування в режимі (табл. 3, в) включають в себе концентрації домішок кисню та нітрогену як у матриці, так і на поверхнях части-

Таблиця 3. Концентрації кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану

Зразок*	Режими**	Вміст, мас. %***			
		Окисген	Нітроген	Гідроген	Карбон
TiH _x , № 1 [19]	в	0,42 ± 0,03	0,30 ± 0,03	0,80 ± 0,12	0,027 ± 0,004
	а	0,0003	0,0003	не визначали	не визначали
	в	0,131 ± 0,005	0,114 ± 0,004		
	б	0,002	0,0089		
	в	0,122 ± 0,006	0,067 ± 0,005		
	а	0,0003	0,0004		
	б	0,005	0,0077		
	в	0,115 ± 0,005	0,063 ± 0,005		
TiH _x , № 2, ця робота	в	0,49 ± 0,05	0,30 ± 0,04	3,71 ± 0,12	0,031 ± 0,003
	а	0,0001	0,003	не визначали	не визначали
	в	0,27 ± 0,04	0,16 ± 0,04		
	б	0,0009	0,0009		
	в	0,25 ± 0,03	0,077 ± 0,005		
	а	0,0002	0,0003		
	б	0,0005	0,00013		
	в	0,25 ± 0,04	0,81 ± 0,005		
TiH _x , № 3 [19]	в	0,67 ± 0,06	0,56 ± 0,05	3,60 ± 0,10	0,077 ± 0,005
	а	0,0005	0,0027	не визначали	не визначали
	в	0,32 ± 0,05	0,16 ± 0,05		
	б	0,008	0,009		
	в	0,22 ± 0,05	0,14 ± 0,04		
	а	0,0005	0,0027		
	б	0,007	0,0070		
	в	0,20 ± 0,03	0,13 ± 0,05		
TiH _x , № 5 [19]	в	0,95 ± 0,08	0,79 ± 0,05	2,84 ± 0,11	0,195 ± 0,009
	а	0,0004	0,0044	не визначали	не визначали
	в	0,58 ± 0,06	0,21 ± 0,05		
	б	0,007	0,0080		
	в	0,32 ± 0,05	0,19 ± 0,05		
	а	0,005	0,0052		
	б	0,006	0,0080		
	в	0,28 ± 0,06	0,19 ± 0,05		

Примітки. *Гідриди титану, які досліджували в роботі [19]; **а — видалення газової та фізично адсорбованої фази (рис. 3), ~ 150 °С, ~ 40 с; б — видалення хемосорбованої фази та дегідрогенізація (рис. 3), ~ 700 °С, ~ 40 с; в — аналізування (рис. 3), ~ 2400 °С, ~ 40 с; ***3–4 паралельних визначень.

нок гідриду титану (газова фаза, адсорбовані домішки, хімічні сполуки).

Отже, є принципова можливість зменшити кількість домішок кисню та нітрогену на етапах приготування багатокомпонентних сумішей і під час пресування та спікання шарів гідратованого порошку титану (гідриду титану) з додатками лігатури TiB та (або) TiC, зменшуючи їхні концентрації в газовій фазі. Ретельне підготування газів (аргон, гелій, водень), вакуумних камер (очищення внутрішніх поверхонь, виключення натікання ззовні в камеру), контролювання хімічних складів матеріалів, що використовуються, дозволять поліпшити якість порошків титану та службові характеристики багатокомпонентних сумішей.

Концентрації водню в гідридах титану, що були визначені в роботах [19–29], коливаються в межах 1,8...4,0 мас. %. Таке можна пояснити тим, що у цих роботах вирішували різні задачі з використанням початкових матеріалів різної якості та різноманітного обладнання для досліджень.

У даній роботі вміст водню в гідридах титану визначали на приладах CHN 600 та RH 402. Методики практично не відрізнялись від тих, що були використані в роботі [19]. Труднощі аналізування гідриду титану на вміст водню на приладі RH 402 пов'язані з обмеженням маси аналітичного зразка. Велика кількість водню в гідриді титану вимагає зменшення маси зразка < 0,01 г, а це може привести до помилок при завантаженні гідриду титану в капсули та наступному зважуванні, що спотворить результати досліджень.

Проблема виготовлення гідриду титану з урахуванням впливу домішок кисню та нітрогену. Домішки кисню, нітрогену, карбону негативно впливають на термодинаміку і кінетику поглинання (видалення) водню титаном та на концентрації водню в гідридах титану [10–29].

Зменшити вміст домішок O, N, C у початковому титані (моноліт чи порошок) практично неможливо [30], але впливати на концентрації цих домішок у газовій фазі можна. Завданням нашого дослідження була спроба зменшити концентрації O, N, C у газовій фазі шляхом ретельного очищення газоподібних водню, аргону, гелію та не допустити збільшення їхніх концентрацій у кінцевому продукті — гідриді титану.

Аргон і гелій додатково очищали від H_2O та домішок O_2 , N_2 , C пропусканням крізь трубки, заповнені аскаритом (NaOH), ангідроном $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]$ і титановою губкою (ТГ100). Останню нагрівали до 800 °C. Газоподібний водень проходив крізь трубки, заповнені платиновим дротом, який нагрівали майже до 800 °C. Цей дріт

працює як каталізатор реакції взаємодії газоподібних водню та кисню з утворенням H_2O . Цю воду поглинали аскаритом і ангідроном.

Ефективність додаткового очищення було перевірено двома способами.

Перший — метод плавлення титану в зваженому стані (метод левітації) у потоці суміші аргону (гелію) з воднем [31]. Розплавлений титан утримували в стані левітації біля 120 с. Пробу загартували в клиновій виливниці. З цієї проби відбирали аналітичні зразки масою 0,10...0,15 г.

Другий — імітація процесу створення гідриду титану. Наважки йодидного титану або титанової губки масою приблизно 0,10...0,15 г завантажували в контейнер з молібденової фольги. Загальна маса складала приблизно 10 г. Відкритий контейнер нагрівали в потоці $\text{Ar}(\text{He}) + \text{H}_2$ до 800 °C упродовж 120 хв. Ці зразки охолоджували до кімнатної температури в потоці цієї газової суміші.

Зразки за першим та другим методами без будь-якого пробопідготування використовували для аналізування на вміст кисню та нітрогену. Ретельне підготування газової суміші дозволило не збільшити, а зберегти на початковому рівні концентрації кисню та нітрогену в йодидному титані та титановій губці (табл. 4).

Для збереження домішок кисню на прийнятному рівні (~ 0,2 мас. %) необхідно зменшити концентрації домішок у початкових матеріалах [6]. Практично неможливо зменшити концентрації кисню та нітрогену в початковому титані, але очищення газів (гелій, аргон, водень) дозволить отримати кінцевий матеріал (гідрид титану) з мінімальним їх вмістом.

Проблема виготовлення гідридів з понадстехіометричним вмістом водню. У роботах [6, 8, 9, 17] вивчали розчинність водню в титані методом Сівертса [17] і процеси гідрогенізації (дегідрогенізації) титанової губки [6, 8, 9] та допустили можливість створення гідридів титану з понадстехіометричним вмістом водню. Ці дослідження були виконані в закритому об'ємі (реактор [6, 8, 9], камера [17]). Тобто об'єм постійний, а тиск водню — перемінна складова. Водень додавали у закритий об'єм до встановлення постійного мінімального тиску в реакторі (камері), але не врахували наступні особливості:

у початкових та кінцевих матеріалах (титан монолітний, титанова губка та гідрид титану) не вказані ні наявність, ні кількість домішок кисню, нітрогену, карбону, які негативно впливають на процес поглинання (видалення) водню титаном;

вимірювали загальний тиск у реакторі (камері), вважаючи, що в об'ємі знаходиться тільки гідро-

Таблиця 4. Концентрації кисню та нітрогену в титані йодидному та титановій губці, % мас*

Номер	Матеріал	Стан матеріалу	Оксиген	Нітроген
1	Титан йодидний	Початковий	0,036 ± 0,004	0,0062 ± 0,0011
		Після левітаційного плавлення в потоці $\text{Ar(He)} + \text{H}_2$	0,038 ± 0,005	0,0063 ± 0,0005
		Після нагрівання в потоці $\text{Ar(He)} + \text{H}_2$	0,039 ± 0,005	0,0063 ± 0,0007
2	Титанова губка	Початкова (ТГ100)	0,045 ± 0,006	0,0039 ± 0,0010
		Після нагрівання в потоці $\text{Ar(He)} + \text{H}_2$	0,047 ± 0,007	0,0037 ± 0,0005

Примітка. *3–4 паралельних визначень.

ген, але в камері (реакторі) присутній не тільки водень, а й повітря, пари води, магнію, кальцію, хлору та ін., тобто газова суміш. В роботі [6] повідомляють, що потрібно вимірювати парціальний тиск водню, але міряли загальний тиск. У роботах [8, 9, 17] взагалі не контролювали склади газових сумішей;

не врахували під час гідрування титанової губки такого явища, як термічна дифузія [32]. Під впливом температурного градієнта газова суміш розділяється. Найбільш легкі її компоненти (водень) концентруються в найгарячіших, а важкі — у холодніших частинах камери (реактора). Ступінь розділення зростає у зв'язку з різницею в молекулярних масах газів, які входять у склад газової суміші, та з підвищенням градієнта температур по висоті камери (реактора). Нехтування термічною дифузією при вивченні хімічних рівноваг може внести серйозні помилки в результати досліджень — спотворенні результатів визначення концентрації водню (завищенні або заниженні);

зважування аналітичних зразків титанової губки та гідриду титану. У роботі [6] підкреслено, що визначені концентрації водню, які вищі за стехіометричні, пов'язані, скоріш за все, з похибками зважування металу для гідрування (у конкретному випадку $X = 2,09$ у TiH_x), але не вказані маси зразків, з якими працювали. У роботі [8] для насичення титанової губки воднем були використані зразки масою 10...20 г, а у роботі [17] — приблизно 1 г. У роботі [9] масу металу не вказали, які маси аналітичних зразків були використані невідомо. Автори робіт [6, 8, 9] не визначали похибок зважування зразків титанової губки;

вимірювання об'єму. У роботі [6] не вказано, якого об'єму реактор було використано. У роботі [8] проводили експерименти в реакторі об'ємом 2 л, а в роботі [7] використали камеру об'ємом ~ 5 см³. В роботі [9] взагалі не надали об'єм реактора. Для робіт [6, 8, 9] об'єм не критичний параметр, а для роботи [1] визначення гарячого об'єму камери є дуже важливим, навіть критичним. Точне визначення величини гарячого об'єму — це

найбільш вразливе місце методу Сівертса, який було використано в роботі [17]. Гарячим об'ємом камери за визначеної температури вважають ту кількість газу, яка потрібна для заповнення її та встановлення теплового режиму в камері при тиску 1 атм (760 мм рт. ст.). Для визначення гарячого об'єму використовують гази, інертні по відношенню до металів, та теплопровідність яких близька до водню (звичай це гелій). Величина гарячого об'єму залежить від конструкції камери, маси та температури металу, теплофізичних властивостей газів тощо;

вимірювання температури. У роботах [6, 8, 9] не вказано, як вимірювали температуру металу та в якому місці. У роботі [17] контроль температури металу є обов'язковою процедурою (складовою частиною методу Сівертса);

визначення вмісту водню в гідриді титану. У роботі [6] визначали фазові склади гідридів титану після різних режимів гідрування. Для цього використали метод рентгенівської дифракції на приладі ДРОН-3М. Це неточний і не дуже інформативний метод для визначення вмісту водню. Невідомо, як і чим автори [6, 8] калібрували свої методики. У роботі [8] повідомили, що кількість водню, яку поглинає титанова губка, може досягати величин, які вищі за стехіометричні ($\text{TiH}_{2,25}$ та $\text{TiH}_{2,33}$), але не надали жодної інформації на яких приладах робили аналізи та за якими методами. А там можливі серйозні помилки (процедура зважування, маса наважки, аналітичні характеристики приладів, їхнє калібрування тощо) [2, 17]. Для роботи [9] взагалі нічого не відомо. У роботі [17] вміст водню було визначено при постійній температурі за рахунок зменшення тиску в камері до постійного впродовж однієї години. Вміст водню в металі визначали враховуючи температуру металу, початковий і кінцевий тиски у камері, гарячий об'єм, масу металу. Вимірювань TiH_x , де $x > 2$ не робили, а за допомогою квазіхімічної моделі статистичної механіки розраховували фази $\text{TiH}_{2,35}$ та $\text{TiH}_{2,12}$.

У роботі [8] крім вказаних вище були термінологічні помилки: ваговий метод — це не окремий, а один з різновидів хімічного методу, а відновлювальне плавлення — це не хімічний, а фізико-хімічний метод [18].

Результати робіт [6, 8, 9, 17] з одержання понадстехіометричних гідридів не можна вважати переконливими. Скоріше — це тільки припущення.

Ситуація із виготовлення понадстехіометричного гідриду титану нагадує історію з дослідження розчинності водню в паладії. У 1914 р. у роботі [33] було визначено, що за $T_{пл}$ рідкий паладій розчиняє водень у $\sim 1,8$ рази менше, ніж твердий. Для всіх металів за $T_{пл}$ рідкий метал розчиняє водень в 2...3 рази більше, ніж твердий (для Al $\sim$ в 19). Майже 70 років ніхто не звертав увагу, що автори роботи [33] висловили сумніви у цих висновках. Наступні дослідники тільки передруковували рисунки з роботи [33], не звертаючи увагу на застереги автора. У 1980 р. була опублікована стаття [34], у якій було доведено, що за $T_{пл}$ рідкий паладій розчиняє у 2,2 рази більше водню, ніж твердий. Тобто, все стало на свої місця.

У цій роботі була змодельована можливість одержання понадстехіометричної концентрації водню в гідриді титану. На приладі RH 402 проаналізовано гідрид титану № 1 (табл. 1), зменшуючи масу аналітичного зразка від $\sim 0,05$ до $\sim 0,003$ г. Зі зменшенням маси зразка ми одержали збільшення вмісту водню від 3,80 до 6,0...6,5 мас. %. Вплив вологи, яка сконденсована на поверхнях частинок гідриду титану, визначено у роботі [19]. Також можливі помилки при зважуванні аналітичного зразка. Прилади для визначення вмісту водню в металах методом відновлювального плавлення в потоці газу-носія краще не використовувати для аналізування гідридів [19]. Аналізувати гідриди титану на вміст водню необхідно на приладах типу CHN (фірми LECO, Eltra, Noriba та ін.), у яких аналітичний зразок спалюють у потоці газоподібного кисню з утворенням H_2O , кількість якої визначають на детекторі з інфрачервоним поглинанням. На цих приладах можна використовувати аналітичні зразки масою $\geq 0,20$ г.

Висновки

1. Розроблено методику ступінчастого визначення вмісту домішок кисню і нітрогену в гідриді титану з урахуванням розподілення цих домішок у порошку на приладі ТС 436:

видалення газової та фізично адсорбованої фаз (~ 150 °C, ~ 40 с);

видалення хемосорбованої фази та дегідрогенізація (~ 700 °C, ~ 40 с);

аналізування (~ 2400 °C, ~ 40 с).

2. Розроблена методика визначення вмісту водню в гідриді титану на приладі CHN 600. Аналітичний зразок спалювали у потоці газоподібного кисню. Кількість води, яка утворилась у результаті цього, вимірювали на детекторі з інфрачервоним поглинанням. Використання приладів для визначення вмісту водню в металах методом відновлювального плавлення в графітовому тиглі в потоці інертного газу обмежено необхідністю використання аналітичних зразків малої маси ($< 0,01$ г).

3. Результати визначення понадстехіометричного вмісту водню в гідриді титану, які були опубліковані, не можна вважати достовірними.

4. Показана принципова можливість зменшення кількості домішок кисню, нітрогену, карбону в гідриді титану на етапах приготування багатокомпонентних сумішей, пресування та спікання шарів гідратованого титану (гідриду титану) з додатковими лігатурами за рахунок ретельного підготування газів (гідроген, аргон, гелій).

Список літератури

1. Duz V., Matviychuk M., Klevtsov A., Moxson V. (2017) Industrial application of titanium hydride powder. *Metal Powder Reports*, 72(1), 30–38.
2. Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Матвийчук М.В. (2011) Апробация порошков гидрированного титана производства ЗТМК в технологических процессах порошковой металлургии. *Международ. конф. «Тi–2011 в СНГ», г. Львов, 25–28 апр. 2011, г. Киев, РИО ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины*, сс. 322–328.
3. Ivasishin O.M., Savvakina D.G., Moxson V.S. (2007) Production of titanium components from hydrogenated titanium powder. Optimisation of parameters, Ti – 2007. *Proc. of 11th World Conf. on Science and Technology Titanium (Kyoto, Japan)*. Japan Inst. of Metals, Vol. 1, 757–760.
4. Богуслаев В.А., Жеманюк П.Д., Овчинников А.В. и др. (2018) Получение авиационных деталей из жаропрочных спеченных титановых сплавов. *Международ. конф. «Титан–2018. Производство и применение в Украине», 11–13 июня 2018, г. Киев, Украина*, сс. 27–32.
5. Антонюк С.А., Моляр А.Г., Калинюк А.Н. (2003) Титановые сплавы для авиационной Промышленности Украины. *Современная электрометаллургия*, 1, 10–14.
6. Дехтяр А.И., Ивасишин О.М., Ковалев Д.И. и др. (2014) Особенности фазообразования при контролируемом гидрировании и дегидрировании титана разными методами. *Металлофизика и новейшие технологии*, 36(9), 1153–1169.
7. Ивасишин О.М., Марковский П.Е., Саввакин Д.Г. и др. (2018) Микроструктура и свойства многослойных материалов на основе сплава Ti–6Al–4V, полученных по порошковой технологии. *Международ. конф. «Титан–2018. Производство и применение в Украине», 11–13 июня 2018, г. Киев*, сс. 57–61.
8. Прокудина В.К., Ковалев Д.Ю., Ратников В.И. и др. (2013) Влияние условий синтеза на структуру и фазообразование при СВС-гидрировании титана. *Известия вузов ПМ и ФП*, 4, 38–44.
9. Алексанян А.Г., Маилян Д.Г., Долуханян С.К. и др. (2008) Синтез гидридов и получение сплавов в системе Ti–Hf–H. *Альтернативная энергетика и экология*, 65(9), 22–26.

10. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. (1962) *Водород в титане*. Москва, Гос. науч. тех. издат.
11. Андриевский Р.А. (1986) *Материаловедение гидридов*. Москва, Металлургия.
12. Табер А.М., Чельцова-Бebutova П.А. (1975) *Гидриды переходных металлов*. Москва, Мир.
13. (1973) *Гидриды металлов*. Мюллер В., Блекеджа Д., Пивовица Дж. (ред.). Москва, Атомиздат.
14. Баймаков Ю.В., Лебедев О.А. (1993) *Титан и водород*. Труды Ленингр. политех. инс., **223**, 25–34.
15. Гвоздов С.П., Журенкова А.А. (1960) Система титан–водород. *Изв. вузов, ЧМ*, **9**, 8–13.
16. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Титков А.Л. (1983) Диаграмма состояния титан–водород. *Там же, Цветные металлы*, **6**, 74–78.
17. Arita M., Shimizu K., Jchinose Y. (1982) Thermodynamics of the Ti–H system. *Metallurgical Transact., A*, **13A**, 1329–1336.
18. Кунин Л.Л., Суровой Ю.Н., Вассерман А.М. (1976) *Определение газов в металлах*. Москва, Наука.
19. Калинюк М.М. (2016) Визначення вмісту водню в гідридах перехідних металів 4А та 5А груп періодичної системи елементів. *Метрологія та прилади*, **3**, 62–70.
20. Калинюк М.М. (2014) Організація процесу аналізу титанових сплавів на вміст домішок кисню, азоту, водню та вуглецю. *Там само*, **2**, 50–57.
21. Калинюк М.М., Ісакова С.М., Пузріна Л.Д. (2019) Аналізування металевих порошків на вміст домішок кисню, азоту, водню. *Там само*, **5**, 62–69.
22. Синяева Н.П., Кунин Л.Л., Вассерман А.М., Олесов Ю.Г. (1974) Определение кислорода в продуктах гидрирования титановых материалов. *Порошковая металлургия*, **12**, 70–75.
23. Кутырева Г.А., Тараторкин Г.А., Косых В.Г., Михайличенко Л.И. (1975) Определение водорода в гидриде титана методом термического разложения в вакууме. *Заводская лаб.*, **41**(1), 22–24.
24. Yu Guangcong, Zheng Liandi (1983) Determination of hydrogen in titanium hydride and other high hydrogen specimens by nitrogen carrier gas–high frequency hot extraction method. *Analyt. Chem.*, **1**, 12–16.
25. Гончар В.Я., Лисакович В.А., Синяева Н.П. (1980) Рентгенографический метод определения содержания водорода в титане. *Вопр. металловед. и технол. легк. и жаропроч. сплавов*. Москва, Металлургия, 169–171.
26. Ильенко В.С., Демиденко Л.М. (1986) Экспрессное определение водорода в гидриде титана и дегидрированных титановых порошках методом протонного магнитного резонанса. *Заводская лаб.*, **52**(9), 36–37.
27. Алексеев Р.И., Новосад Л.Г. (1975) Диффузионно-гравиметрический метод определения водорода в гидридах. *Там же*, **41**(4), 451–452.
28. (2013) *Oxygen and hydrogen determination in titanium hydride*. Form № 203-821-458. Appl. Bulletin, LECO Corp., Nov.
29. (2014) *Oxygen and hydrogen determination in titanium hydride*. Form № 203-821-475. Ibid., Sept.
30. (1997) *Carbon in Titanium and Zirconium*. Form № 203-601-256. Ibid., June.
31. Лакомский В.И., Калинюк Н.Н. (1963) Растворимость водорода в жидком титане. *Автоматическая сварка*, **9**, 31–35.
32. Richardson F.D., Alcock C.B. (1958) Chemical equilibria. *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Symp.*, **1**(9), 37–45.
33. Sievers A. (1914) Palladium und Wasserstoff. *Zeitschrift f. Phys. Chem.*, **88**(4), 451–478.
34. Калинюк Н.Н. (1980) Растворимость водорода в твердом и жидком палладии. *Журнал физич. химии*, **11**, 2815–2818.

References

1. Duz, V., Matviychuk, M., Klevtsov, A., Moxson, V. (2017) Industrial application of titanium hydride powder. *Metal Powder Reports*, **72**(1), 30–38.
2. Ivasishin, O.M., Savvakina, D.G., Matviichuk, M.V. (2011) Approbation of hydrogenated titanium powder of ZMTK production in technological processes of powder metallurgy. In: *Proc. of Int. Conf. on Ti-2011 in CIS (Lvov, 25–28 April)*. Kyiv, IMF, 322–328.
3. Ivasishin, O.M., Savvakina, D.G., Moxson, V.S. (2007) Production of titanium components from hydrogenated titanium powder. Optimisation of parameters, Ti – 2007. *Proc. of 11th World Conf. on Science and Technology Titanium (Kyoto, Japan)*. Japan Inst. of Metals, Vol. 1, 757–760.
4. Boguslaev, V.A., Zhemanyuk, P.D., Ovchinnikov, A.V. et al. (2018) Producing of aircraft parts from heat-resistant sintered titanium alloys. In: *Int. Conf. Titanium-2018 on Production and Application in Ukraine (Ukraine, Kyiv, 11–13 June, 2018)*. Kyiv, 27–32.
5. Antonyuk, S.A., Molyar, A.G., Kalinyuk, A.N., Zamkov, V.N. (2003) Titanium alloys for aircraft industry of Ukraine. *Advances in Electrometallurgy*, **1**, 9–12.
6. Dekhtyar, A.I., Ivasishin, O.M., Kovalyov, D.I. et al. (2014) Peculiarities of phase formation in controlled hydrogenation and dehydrogenation of titanium by different methods. *Metallifizika i Noveishie Tekhnologii*, **36**(9), 1153–1169 [in Russian].
7. Ivasishin, O.M., Markovskiy, P.E., Savvakina, D.G. et al. (2018) Microstructure and properties of multilayer materials based on Ti–6Al–4V alloy produced by powder technology. In: *Int. Conf. Titanium-2018 on Production and Application in Ukraine (Ukraine, Kyiv, 11–13 June, 2018)*. 57–61.
8. Prokudina, V.K., Kovalyov, D.Yu., Ratnikov, V.I. et al. (2013) Influence of synthesis conditions on structure and phase formation in SHS hydrogenation. *Izvestiya Vuzov PM i FP*, **4**, 38–44 [in Russian].
9. Aleksanyan, A.G., Mailyan, D.G., Dolukhanyan, S.K. et al. (2008) Synthesis of hydrides and producing of alloys in Ti–Hf–H system. *Alternativnaya Energetika i Ekologiya*, **65**(9), 22–26 [in Russian].
10. Livanov, V.A., Bukhanova, A.A., Kolachev, B.A. (1962) *Hydrogen in titanium*. Moscow, Gos. Nauch. Tekh. Izdat [in Russian].
11. Andrievsky, R.A. (1986) *Materials science of hydrides*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
12. Taber, A.M., Cheltsova-Bebutova, P.A. (1975) *Hydrides of transition metals*. Moscow, Mir [in Russian].
13. (1973) *Hydrides of metals*. Eds by V. Muller, D. Blekedja, D. Pivovitsa, J. Moscow, Atomizdat [in Russian].
14. Bajmakov, Yu.V., Lebedev, O.A. (1993) *Titanium and hydrogen*. Trudy Leningr. Polytekh. Ins., **223**, 25–34 [in Russian].
15. Gvozдов, S.P., Zhurenkova, A.A. (1960) Titanium-hydrogen system. *Izv. Vuzov, Chyorn. Metallurgiya*, **9**, 8–13 [in Russian].
16. Shapovalov, V.I., Serdyuk, N.P., Titkov, A.L. (1983) Titanium-hydrogen diagram state. *Ibid.*, *Tsvetnye Metally*, **6**, 74–78 [in Russian].
17. Arita, M., Shimizu, K., Jchinose, Y. (1982) Thermodynamics of the Ti–H system. *Metallurgical Transact., A*, **13A**, 1329–1336.
18. Kunin, L.L., Surovoj, Yu.N., Vasserman, A.M. (1976) *Determination of gases in metals*. Moscow, Nauka [in Russian].
19. Kalinyuk, M.M. (2016) Determination of hydrogen content in hydrides of transition metals of 4A and 5A groups of periodic table. *Metrologiya ta Prylady*, **3**, 62–70 [in Ukrainian].

20. Kalinyuk, M.M. (2014) Organization of analysis process of titanium alloys on content of oxygen, nitrogen, hydrogen and carbon admixtures. *Ibid.*, **2**, 50–57 [in Ukrainian].
21. Kalinyuk, M.M., Isakova, S.M., Puzrina, L.D. (2019) Analysis of metal powders on content of oxygen, nitrogen, hydrogen admixtures. *Ibid.*, **5**, 62–69 [in Ukrainian].
22. Sinyayeva, N.P., Kunin, L.L., Vasserman, A.M., Olesov, Yu.G. (1974) Determination of oxygen in hydrogenation products of titanium materials. *Poroshk. Metallurgiya*, **12**, 70–75 [in Russian].
23. Kutyreva, G.A., Taratorkin, G.A., Kossykh, V.G., Mikhajlichenko, L.I. (1975) Determination of hydrogen in titanium hydride by method of vacuum thermal decomposition. *Zavod. Laboratoriya*, **41**(1), 22–24 [in Russian].
24. Yu Guangcong, Zheng Liandi (1983) Determination of hydrogen in titanium hydride and other high hydrogen specimens by nitrogen carrier gas–high frequency hot extraction method. *Analyt. Chem.*, **1**, 12–16.
25. Gonchar, V.Ya., Lisakovich, V.A., Sinyayeva, N.P. (1980) X-ray method of determination of hydrogen content in titanium. *Vopr. Metalloved. i Tekhnol. Lyogk. i Zharoprochn. Splavov*. Moscow, Metallurgiya, 169–171 [in Russian].
26. Iliencko, V.S., Demidenko, L.M. (1986) Express-analysis of hydrogen in titanium hydride and dehydrogenated titanium powders by method of proton magnetic resonance. *Zavod. Laboratoriya*, **52**(9), 36–37 [in Russian].
27. Alekseev, P.I., Novosad, L.G. (1975) Diffusion-gravimetric method of hydrogen determination in hydrides. *Ibid.*, **41**(4), 451–452 [in Russian].
28. (2013) *Oxygen and hydrogen determination in titanium hydride*. Form № 203-821-458. Appl. Bulletin, LECO Corp., Nov.
29. (2014) *Oxygen and hydrogen determination in titanium hydride*. Form № 203-821-475. *Ibid.*, Sept.
30. (1997) *Carbon in Titanium and Zirconium*. Form № 203-601-256. *Ibid.*, June.
31. Lakomsky, V.I., Kalinyuk, N.N. (1963) Hydrogen solubility in liquid titanium. *Avtomatich. Svarka*, **9**, 31–35 [in Russian].
32. Richardson, F.D., Alcock, C.B. (1958) Chemical equilibria. *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Symp.*, **1**(9), 37–45.
33. Sievers, A. (1914) Palladium und Wasserstoff. *Zeitschrift f. Phys. Chem.*, **88**(4), 451–478.
34. Kalinyuk, N.N. (1980) Hydrogen solubility in solid and liquid palladium. *Zhurnal Fizich. Khimii*, **11**, 2815–2818 [in Russian].

PROBLEMS OF PRODUCING TITANIUM HYDRIDE AND DETERMINATION OF THE CONCENTRATIONS OF HYDROGEN AND OXYGEN, NITROGEN AND CARBON ADMIXTURES IN IT

O.M. Kalynyuk, R.V. Kozin, M.M. Kalynyuk, O.L. Puzrin

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail kozinrv@gmail.com

The negative influence of oxygen, nitrogen, and carbon admixtures in titanium hydride production is shown. The procedures were developed for determination in titanium hydride of the content of carbon admixtures in ceramic crucibles, and of oxygen and nitrogen in graphite crucibles by stepwise heating. Removal of the gas phase and part of the adsorbed layer of admixtures from the titanium hydride allows reducing the amount of oxygen and nitrogen admixtures in it by approximately 3 times. A procedure was developed for determination of hydrogen content in titanium hydride by burning this compound in a flow of gaseous oxygen with H_2O formation. Recommendations are provided as regards the instruments to be used for analysis of titanium hydride for hydrogen content. The problem of formation of titanium hydride with superstoichiometric hydrogen content is considered. The papers published on this subject do not provide a convincing proof of the existence of such hydrides. 34 Ref., 4 Tables, 5 Figures.

Keywords: hydride, titanium, hydrogen, oxygen, nitrogen; carbon, determination

Надійшла до редакції 26.09.2022

НОВА КНИГА

Шаповалов В.О., Біктагіров Ф.К., Могилащенко В.Г. Позапічне оброблення сталі: способи, процеси, технології: підручник для студ. спеціальності 136 «Металургія», освітньої програми «Комп'ютеризовані процеси лиття». За ред. академіка І.В. Кривцуна. — К.: Хімджест, 2023. — 360 с.



У підручнику викладено наукові та прикладні аспекти різних процесів позапічної обробки сталі. Описані сучасні, найбільш прогресивні методи позапічної обробки сталі у рідкому стані, включаючи: вакуумування, оброблення інертними газами, порошкоподібними реагентами та шлаками у виливницях, ковшах і агрегатах типу ківш-піч з одночасним підігріванням рідкої сталі як електричними, так і термохімічними джерелами теплової енергії. Викладені особливості роботи агрегатів, які знайшли застосування в промислових умовах заводів України та інших країн.

Підручник призначений для студентів спеціальності 136 «Металургія» освітньої програми «Комп'ютеризовані процеси лиття», може бути корисним для студентів, які навчаються за іншими освітніми програмами спеціальності, а також здобувачів третього наукового рівня освіти, викладачів металургійних спеціальностей вузів, наукових та інженерно-технічних працівників металургійних і машинобудівних підприємств.

Книга у відкритому доступі на сайті видавництва ІЕЗ ім. Є.О. Патона за посиланням <https://patonpublishinghouse.com/ukr/books>