

М. Калинюк, кандидат технічних наук, завідувач лабораторії,
Інститут електровзварювання ім. Є.О. Патона НАН України, м. Київ

Представлено літературний огляд методів дослідження, прикладів застосування гідридів металів 4А та 5А груп (титану і ніобію) та визначення вмісту водню в цих сполуках.

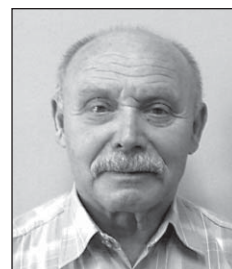
Розроблено методики визначення вмісту водню в цих матеріалах з використанням спалювання або відновлювального плавлення зразка, що аналізується, в потоці газу-носія — кисню або азоту (аргону, гелію), відповідно.

Literature review on methods investigation, examples of application hydrides of metals 4A and 5A groups (titanium and niobium) and determination of hydrogen content in these combination are presented.

Methods of determination hydrogen content in these materials with utilization of the burning or restoration melting of the analytical sample in carrying gas flow — oxygen or nitrogen (argon, helium), accordingly, are created.

Ключові слова: гідрид, перехідні метали, визначення, водень.
Keywords: hydride, transitional metals, determination, hydrogen.

Гідриди перехідних металів 4А та 5А груп періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва в сучасній техніці використовують як у традиційних галузях — металургії та хімії, так і в нових — атомній та термоядерній, космічній, перетворенні енергії, водневій енергетиці. Різноманітні методи дослідження хімічного складу, фізичних та хімічних властивостей гідридів і виготовлення із них виробів доповнюють один одного. Ці методи розширюють можливості матеріалознавців, які вивчають структури, фізико-хімічні та інші властивості виробів із гідридів перехідних металів [1—7]. Багато дослідників приділяли увагу вивченню систем «Метали 4А та 5А груп — Водень» з точки зору вивчення рівноваги між тиском водню в газовій фазі, його концентрацією в металі та температурою [8—11]. Із цими металами складно проводити експерименти, оскільки вони мають високу здатність реагувати з будь-якими матеріалами та газовими атмосферами. Фізико-хімічні аспекти вивчення гідридів перехідних металів переважають за дослідженнями цих сполук. Це стосується особливостей діаграм стану «метал — водень» (термодинамічних та кінетичних характеристик). Побудовані діаграми «Me — Н» у координатах « P — T , C — T , C — P », де P , T , C — тиск, температура, концентрація, відповідно [8—11], та для системи «Ti — Н» — потрійна — « P — T — C » [12]. Автори роботи [13] вивчали термодинамічні властивості у системі Ti — Н за тиском (2...20) МПа. Виявлена можливість створення понадстехіометричного гідрида титану. В цій роботі використані титан (Ti > 99,99 % мас.) та водень (O₂ — < 0,000005 % об.) високої чистоти. Автори більшості робіт працювали з твердим металом [1—13]. Лише в роботах [14—19] вивчена взаємодія розплавлених титану, ніобію, цирконію та їхніх сплавів з воднем. Перебіг процесів взаємодії водню з металами (адсорбція та дисоціація водню, дифузія атомарного водню з утворенням твердого розчину водню в металі, утворення гідриду) значною мірою залежить від чистоти металу. Забруднення,



М. Калинюк

які виявляють в об'ємі металу, впливають на швидкість реакцій та на стабілізацію й положення меж областей існування фаз у системі «метал — водень». Домішки кисню, вуглецю та азоту блокують (роблять неможливим) розміщення водню в тетраедричних та октаедричних міжвузлях ґраток і значно впливають не лише на температури та інтервали перетворення фаз, а й на розчинність водню в перехідних металах. Наявність у порошках перехідних металів оксидних, карбідних та нітрідних домішок створює труднощі для гідрирування [1—7].

У цитованих вище роботах є багато інформації теоретичного плану й практично відсутня інформація аналітичного і методичного планів, особливо стосовно експресних методів прямого визначення вмісту водню в гідридах перехідних металів. На сьогодні саме методи експресного аналізу мають найбільше застосування [20, 27—38, 43]:

- відновлювальне плавлення аналітичного зразка в потоці газу-носія (азоту, аргону, гелію);
- спалювання аналітичного зразка в потоці кисню.

У таблиці 1 наведені основні параметри методик аналізу перехідних металів та їхніх гідридів на вміст водню (температура нагрівання або плавлення, тривалість аналізу, маса аналітичного зразка та інші). Ці методики можна розділити на:

1. фізичні [20, 25, 26, 43];
2. фізико-хімічні:
 - а) у вакуумі [20—24, 35, 37, 43];
 - б) у газовому потоці: азоту [20, 27—34, 36, 38, 43], аргону, гелію [20, 32, 38, 43], кисню [20, 25, 43].

У сучасних аналізаторах вмісту водню в металах та гідридах перехідних металів для плавлення (нагрівання) зразка використовують печі опору [20, 22—24, 28, 31—33, 35, 37, 38, 43] та високочастотне нагрівання [20, 21, 27, 29, 30, 34—36, 38, 43] (табл. 1).

Автори робіт [20, 22—24, 34—37, 43] для плавлення (нагрівання) аналітичних зразків використали кварцові тиглі, а робіт [20, 21, 27—33, 35, 38, 43] — графітові тиглі. У роботах [25, 26] щодо матеріалу тигля нічого не зазначено (табл. 1).

Таблиця 1. Аналіз перехідних металів та їхніх гідридів на вміст водню
Table 1. Analysis of transitional metals and its hydrides on hydrogen content

[]	Метод аналізу, нагрівання (плавлення), Газ-носії (вакуум), тигель	Матеріал	Тривалість аналізу, хвилини	Температура аналізу, °C	Маса проби, г	
25	Протонний магнітний резонанс	TiH _x	15	кімнатна	2,0	
26	Рентгенографічний аналіз	MeH _x	30			
21	Аналіз у вакуумі, високочастотне нагрівання, графітовий тигель	Вимірювання тиску в системі під час аналізу	Nb	1400	0,15...0,30	
35,43				Ti		800
22			TiH _x		1000	0,3...0,5
35, 37				30		
23	Термічне розкладання гідриду у вакуумі, піч опору, кварцовий тигель	Окислення H ₂ , виморожування та зважування H ₂ O	TiH _x	1100	3,0	
24				30		
36	Аналіз у потоці азоту, високочастотне нагрівання, кварцовий тигель	Окислення H ₂ , виморожування H ₂ O, титрування	Ti	1350	0,05	
34						Детектор із теплопровідності
29,43	Аналіз у потоці азоту, високочастотне нагрівання, графітовий тигель, детектор з теплопровідності	Ta	~ 5	99 % ^a	0,02...0,10	
27						TiH _x
30,38			Ti	~ 4	620...700 ^б mA	0,2...0,3
28			TaH _x			
31	Аналіз у потоці азоту, піч опору, графітовий тигель, детектор з теплопровідності	Ta	~ 4	Інформація відсутня	0,2	
33						700 A ^в
32	Аналіз у потоці аргону (гелію), піч опору, графітовий тигель, окислення H ₂ , інфрачервоний детектор	Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, V	≥ 1	765 A ^в	0,15...0,35	
38						
43						

а — [27, 29, 34] — відсоток потужності, вкладеної в графітовий тигель;

б — [30, 38] — величина анодного струму генераторної лампи;

в — [32, 33, 38] — величина електричного струму, який проходить крізь графітовий тигель

У роботах [23, 24] аналітичні зразки гідридів Ті у виді порошку нагрівали, а в роботах [27, 28] аналітичні зразки розчиняли у розплавленому олові масою ~2,0 г (табл. 1). Інформації стосовно використання інших ванн для аналізу гідридів на вміст водню немає [20, 27, 28, 36, 43].

Параметри методик аналізу гідридів: температура нагрівання (плавлення) зразків, тривалість аналізу, маса аналітичної наважки, калібрування за стандартами, — коливаються в дуже широких межах:

* температура нагрівання — у вакуумі (1000...1100)°C [23, 24];

плавлення — у потоці газу-носія (1350...1800)°C [27, 28, 36].

У роботах [28, 31] відсутня будь-яка інформація стосовно температури нагрівання графітових тиглів, а в роботах [27, 29, 34] замість температури аналізу наведені відсотки потужності, яка вкладена у графітовий тигель, в роботах [32, 33, 36] — величина електричного струму, який проходить через графітовий тигель, та величина анодного струму генераторної лампи [30, 38] (табл. 1);

* тривалість аналізу — у вакуумі (25...30) хвилин [23, 24];

— у потоці газу-носія (2...4) хвилини [27, 28, 36];

Тривалість аналізів міститься в дуже широкому інтервалі — від 2 до 30 хвилин і залежить від принципу нагрівання, температури та маси аналітичного зразка (табл. 1);

* маса аналітичного зразка — від 0,01 до 3,0 г [23—28, 36].

У роботах [27, 28, 36] маси наважок гідридів танталу та титану не перевищували 0,05 г (табл. 1). Така маса наважки не може бути представницькою та відповідати за вміст водню в продукції з гідридів перехідних металів. На найсучасніших (на сьогодні) аналізаторах газів у металах ONH-836 та TCH-600 (фірми «LECO», США) можна визначати вміст водню в гідриді титану з наважки масою, не більшою за 0,05 г. На інших приладах (RH-402, RH-404,

RH-602, RH-3, RH-2) маса наважки не може перевищувати 0,03 г (табл. 2). Характеристики приладів фірм «ELTRA», «HORIBA» та інших не дозволяють використовувати аналітичні зразки гідридів перехідних металів масою $\geq 0,02$ г. Цю інформацію взято нами із роботи [40] та інструкцій з експлуатації аналізаторів.

* калібрування методик визначення водню в гідридах за стандартними зразками (еталонами) з відомими вмістами водню доволі заплутане. За аналізів тугоплавких металів (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, V) у роботах [22, 23, 31—35] калібрування проводили з використанням стандартів NBS (National Bureau of Standard, USA) та радянських з вмістом водню до 0,01% мас. У роботах [27, 28] методики аналізів гідридів титану та танталу на вміст водню калібрували газовою дозою чистого водню та гідридом титану. У роботі [25] методики калібрували шляхом спалювання гідриду титану в потоці кисню або методом вакуумного нагрівання. Але початкова кількість водню в гідридах, використаних для калібрування методик у роботах [25, 27, 28, 29], невідома.

У роботах [23, 24, 26, 36] нічого не повідомляється щодо калібрування стандартами на вміст водню. Газовою дозою H_2 можна калібрувати лише аналітичну частину приладу, а стандартними зразками — аналітичну разом з екстракційною. Відсутні офіційно зареєстровані стандартні зразки гідридів перехідних металів на вміст водню.

Аналіз інформації, наведеної у роботах [1—11] та у табл. 1, свідчить, що необхідно створити експресні методики визначення вмісту водню в гідридах на сучасних аналізаторах. У цих методиках повинно бути забезпечено:

1. пробопідготування;
2. аналізатори та матеріали;
3. калібрування аналізаторів:
 - а. за температурами;
 - б. за стандартними зразками.
4. параметри методик.

Таблиця 2. Концентрації водню, які вимірюють на аналізаторах фірми «LECO» (США) за маси наважки 1 г, % мас. $\times 10^4$

Table 2. Hydrogen concentrations, that are measuring on analyzers of «LECO» firm (USA) with sample mass 1 g, % mas. $\times 10^4$

CHN 600	ONH 836 TCH 600	RH 402	RH 2 RH 3	RHEN 600 / 602	RH 404	RH 1	RH 101 DH 103 DH 603
0,01	0,1	0,001	0,001	0,05	0,1	0,1	0,01
...
100	2500	2000	1000	250	250	100	50

1. Пробопідготування

У роботах [20—38] відсутня будь-яка інформація стосовно підготування проб гідридів до аналізів (відбирання, зважування, зберігання до аналізу і такого іншого). Лише у роботах [20, 43] наведені деякі рекомендації. Під час підготування проб до аналізів для виключення або зменшення впливу повітря (вологи, кисню, азоту) на результати ми використали:

▲ *бокси*, заповнені осушеними повітрям або аргонном. Останній попередньо очищали від домішок кисню, азоту, водню, вологи (Cu — стружка — кисень, Ti — губка — кисень, азот, водень, $MgClO_4$ або $CaCl_2$ — волога);

▲ *продування* аналітичного зразка в шлюзі печі газом-носієм: гелієм (ТС-436, TN-114, ONH-836, ТСН-600), азотом (R0-316, RH-2, RH-3, RH-402), аргонном (RH-602);

▲ *нагрівання* аналітичного зразка в графітовому тиглі до $\sim 110^\circ C$ перед аналізом на вміст кисню та азоту (ТС-436, ONH-836, ТСН-600, TN-114);

▲ *аналітичні зразки гідридів* розміщували в олов'яних чи мідних капсулах і зважували на вагах з нижньою межею визначення 0,0001 г. Маса аналітичних зразків — (0,01...0,40) г.

2. Аналізатори та матеріали

1 а. *Аналізатори вмісту водню в металах* RH-2, RH-3, RH-402, RH-602. Вміст водню в перехідних металах 4А та 5А груп та їхніх гідридах визначають в олов'яних ваннах [39, 40].

б. *Аналізатори вмісту кисню, азоту, водню в металах* ONH-836, ТСН-600. Вміст кисню та азоту в перехідних металах 4А та 5А груп та їхніх гідридах визначають у нікелевих чи в нікель — олов'яних ваннах, а вміст водню — в олов'яних ваннах [20, 40, 43].

в. *Аналізатори вмісту кисню, азоту в металах* ТС-436, R0-316, TN-114. Вміст кисню та азоту в перехідних металах 4А та 5А груп та їхніх гідридах визначають у нікелевих чи нікель — олов'яних ваннах [20, 40, 43].

2. *Аналізатор вмісту вуглецю, водню, азоту в органічних матеріалах* CHN-600 фірми «LECO» (модель № 785-600):

► межі визначення: С — (0,1...100)%, Н — (0,1...100)%, N — (0,1...50)% мас.;

► маса аналітичного зразка: (0,0001...1,0) г;

► нижня межа визначення: 0,01% мас. — С, N, H;

► метод визначення: інфрачервона абсорбція — С, H, теплопровідність — N;

► час аналізу: до 5 хвилин;

► газ-носії: O_2 ($\geq 99,99$ % об.),

He ($\geq 99,99$ % об.);

► газ для калібрування: CO_2 ($\geq 99,99$ % об.),

N_2 ($\geq 99,99$ % об.);

► температура нагрівання: до $1100^\circ C$.

3 а. Гідрид титану: 5 проб.

б. Гідрид ніобію: 1 проба.

в. Гідрид TiCo: 1 проба.

Гідриди титану та ніобію нами вибрані як одні з найбільш вивчених, для яких інформація стосовно максимальних концентрацій водню вважається достовірною [1—7].

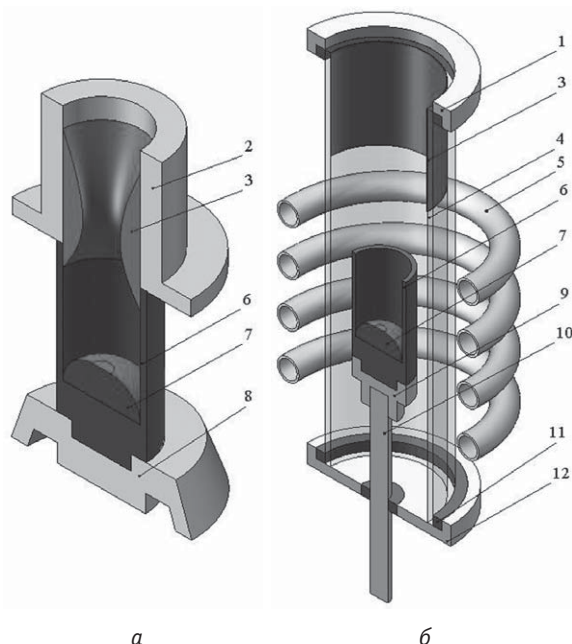
3. Калібрування аналізаторів:

а. *За температурами*. Ми прокалібрували аналізатори RH-2, RH-3, RH-402, RH-602, ТСН-600, ONH-836, R0-316, TN-114 фірми «LECO» (США) за температурами та отримали залежності температур нагрівання графітового тиглю від потужності або величини електричного струму. У роботах [39, 40] цю процедуру розглянуто детально. За результатами цих калібрувань ми розрахували, за яких температур виконували аналізи тугоплавких металів та їхніх гідридів на вміст водню в роботах [27—34, 38] (табл. 1) — (1600...1800) $^\circ C$.

б. *За стандартними зразками*. Для калібрування CHN-600 на вміст вуглецю, азоту й водню існує багато стандартів з відомими та стабільними хімічними складами. Вони наведені у всіх каталогах фірм, що виробляють та поставляють різноманітні еталони для калібрування (вугілля, кокс, олія, цукроза, бензойна кислота тощо). Із цього переліку ми вибрали стандартний зразок фірми «LECO» № 501 — 441 (lot № 385 — 1). Це звичайна цукроза (цукор — $C_{12}H_{22}O_{11}$), у якої вміст водню — 6,48% мас., вуглецю — 42,10% мас. Неорганічна сполука — бура (тетраборноокислий натрій, декагідрат — $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) із вмістом водню 5,25% мас. — також використана для калібрування. Прилади RH калібрували чистим воднем та стандартом NBS № 1088 (нелегований титан) із вмістом водню 0,009% мас.

4. Розроблення методики

З точки зору результатів аналізів важливе значення має принцип нагрівання (плавлення) аналітичних зразків гідридів. Ми провели дослідження на аналізаторах з печами опору (ONH-836, ТСН-600, RH-602, RH-404) та з високочастотним нагріванням (RH-2, RH-3, RH-402). На рис. 1 (а, б) наведено схеми нагрівання графітових тиглів у сучасних аналізаторах вмісту водню в металах (гідридах) — піч опору [28, 31—33, 38], високочастотне нагрівання [27, 29, 30, 34, 36, 38].



а б

Рис. 1. Схема утворення субліматів під час визначення вмісту водню в перехідних металах (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, V) та їхніх гідрідах:

- а) під опору (RH-404, RH-602, TCH-600, ONH-836);
 б) високочастотне нагрівання (RH-2, RH-3, RH-402)
 (1 — верхня кришка, 2 — верхній електрод,
 3 — сублімати олова, 4 — кварцова трубка,
 5 — індуктор, 6 — графітовий тигель; 7 — олов'яна ванна; 8 — нижній електрод; 9 — п'єдестал із ZrO₂;
 10 — шток із молібдену; 11 — уцільнення;
 12 — нижня кришка)

Fig. 1. Diagram of the formation of sublimate during determinati hydrogen content in transition metals (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, V) and its hydrides:

- а) reference furnace (RH-404, RH-602, TCH-600, ONH-836);
 б) high frequency heating (RH-2, RH-3, RH-402)

У печі опору (рис. 1 а) [28, 31—33, 38] верхній та нижній мідні електроди (2, 8) охолоджуються проточною водою. Між ними затискають графітовий тигель. Інтервал температур у такому тиглі — від ~2500 °С посередині тиглю до (30...40) °С у місцях контакту тиглю з електродами. Температура дегазації олов'яної ванни (7), яку використовують для аналізу Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, V та їхніх гідрідів на вміст водню, — ~2000 °С; тривалість — ~30 сек. При цьому майже половина олова випаровується (3) й осідає на торці верхнього електрода (2), який контактує з графітовим тиглем (6). Нашарування визгонів (3) заважають попаданню аналітичного зразка в тигель. Інколи зразок «прилипає» до визгонів та застряє в отворі електрода. А ті зразки, які падають у тигель, не завжди контактують із залишками олов'яної ванни. За аналізу тугоплавких металів на вміст кисню та азоту використовують Ni або

Ni + Sn ванни [20, 40, 43]. Ці ванни дегазують за температур ~2500 °С. У цьому випадку олово працює для розрідження ванни та для пасивації визгонів тугоплавких металів. За $T = 2200$ °К пружність пари олова на порядок вища за пружність пари нікелю — 0,02 та 0,002 атм, відповідно [42].

Наші експерименти на приладах з печами опору (ONH-836, TCH-600, RH-602, RH-404) із визначення вмісту водню в металах 4А та 5А груп та їхніх гідрідах показали:

1. використання олова як металевої ванни для розчинення аналітичних зразків часто призводить до порушення технології аналізів і занижених результатів з великим розкидом отриманих величин;
2. використання Ni, Ni — Sn ванн не призводить до порушень технологічних режимів та спотворення результатів аналізів.

На рис. 1 б наведено схему нагрівання графітового тигля (6) у високочастотному індукторі (5) під час аналізу металів 4А та 5А груп та їхніх гідрідів на вміст водню [27, 29, 30, 38]. Температура нагрівання тигля (6) за всією довжиною однакова, оскільки він міститься в полі індуктора (5) повністю. Кварцова трубка (4) в зоні тиглю нагрівається до ~200 °С. Її температура поступово знижується до ~30 °С в зоні верхньої (1) та нижньої (12) кришок. Тому визгони (3), що утворюються під час аналізів тугоплавких металів та їхніх гідрідів на вміст водню з використанням олова як ванни, розподіляються тонким шаром (3) по поверхні кварцової трубки (4) вище тигля. Сублімати олова ніяким чином не заважають проведенню аналізів та не спотворюють їхні результати [39, 40], оскільки вони не сорбують водень, який виділяється з аналітичного зразка.

На рис. 2 наведено принципову схему газового тракту аналізатора CHN-600. Газ-носії (кисень) із балона (3) подають через дозувальний клапан (7) до печі опору (11), де розміщена U-подібна кварцова трубка. У цю трубку встановлено тигель з ZrO₂. Зразки, розміщені в олов'яних чи мідних капсулах, через шлюз падають у тигель. У ньому вони згоряють у потоці кисню. Газова суміш CO₂ + H₂O + N₂ + O₂ надходить до детекторів (9) та (10), де вимірюють кількість вуглецю (CO₂) та водню (H₂O). Далі суміш заповнює баластний об'єм (8), а потім попадає в клапан аліквотної дози (13), із якого через калібрований об'єм (13 а) — у потік гелію. Спочатку в печі (12) мідь зв'язує залишки кисню, а в (5, 6) поглинаються CO₂ та H₂O. Залишається суміш гелію та азоту, яка надходить до детектора з теплопровідності (14). За іншим каналом туди проходить чистий гелій із балона (4). У детекторі (14)

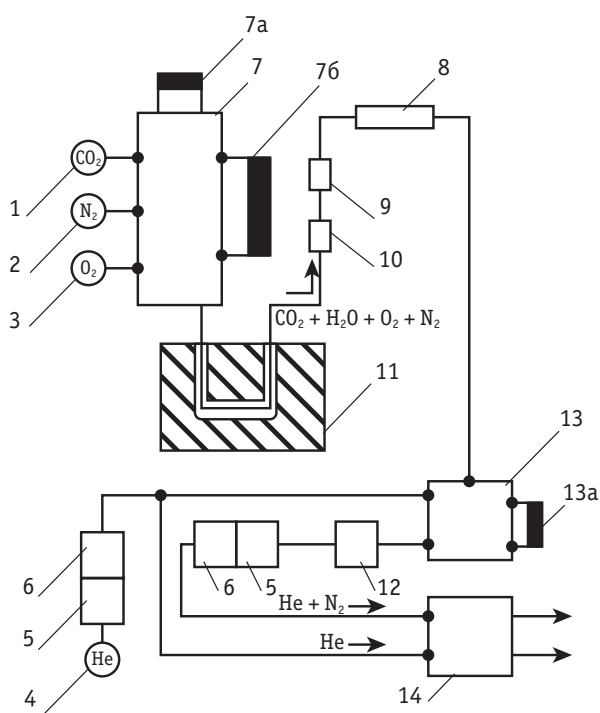


Рис. 2. Схема газового тракту аналізатора CHN-600 (фірма «LECO», США) для визначення вмісту вуглецю, водню та азоту в органічних матеріалах (1, 2, 3, 4 — балони з CO_2 , N_2 , O_2 , He, відповідно; 5 — поглинач CO_2 ; 6 — поглинач H_2O ; 7 — дозувальний клапан; 7а — калібрований об'єм; 7б — калібрований об'єм; 8 — баластний об'єм; 9 — детектор на CO_2 ; 10 — детектор на H_2O ; 11 — піч опору; 12 — піч з Si; 13 — клапан аликвотної дози; 13а — калібрований об'єм; 14 — детектор на N_2)

Fig. 2. Gas diagram of instrument CHN-600 (LECO Corp., USA) for determination of carbon, hydrogen and nitrogen in organic materials

вимірюють вміст азоту. Аналізатор CHN-600 калібрують, використовуючи стандартні зразки на вміст водню та газоподібні CO_2 та N_2 високої чистоти. Стандартні зразки на вміст водню подають у тигель через шлюз, а CO_2 і N_2 надходять до потоку кисню через калібровані об'єми (7 а) та (7 б) дозувального клапана (7). Прилад CHN-600 створено для аналізу органічних сполук на вміст вуглецю, водню, азоту. Дуже важливо мати кисень високої чистоти ($\geq 99,99\%$ об.). Під час спалювання зразка кількість кисню зменшує утворення H_2O та CO_2 та їхнє поглинання у (5, 6), а відносна кількість азоту збільшується, оскільки він не витрачається. У нашій роботі використано кисень чистотою 99,5% об. Холоста поправка за азотом, тобто аналіз без зразка, в наших експериментах на CHN-600 була дуже високою і складала (20...25)% мас. Тому на цьому приладі аналіз гідридів на вміст азоту ми не робили.

На CHN-600 виконані попередні експерименти на наважках цукру та бури — визначення температур та тривалості аналізів, мас й технологій підготування аналітичних зразків. Визначені маси аналітичних зразків цукру і бури (0,02...0,40 г). Номінальна маса — ~0,20 г. Волога із бури видаляється вже за температур $<400^\circ\text{C}$ [41]. Для визначення вмісту водню в цукрі та гідридах потрібні вищі температури. Температура нагрівання печі (11) (рис. 2) у наших експериментах була в інтервалі (800...1000) $^\circ\text{C}$.

Із рис. 3 видно, що маса наважки гідриду титану не може перевищувати 0,05 г, а гідриду ніобію — 0,07 г за визначення вмісту водню на аналізаторі RH-402 та 0,02 г — для RH-2, RH-3, RH-602. На аналізаторі CHN-600 вміст водню в гідри-

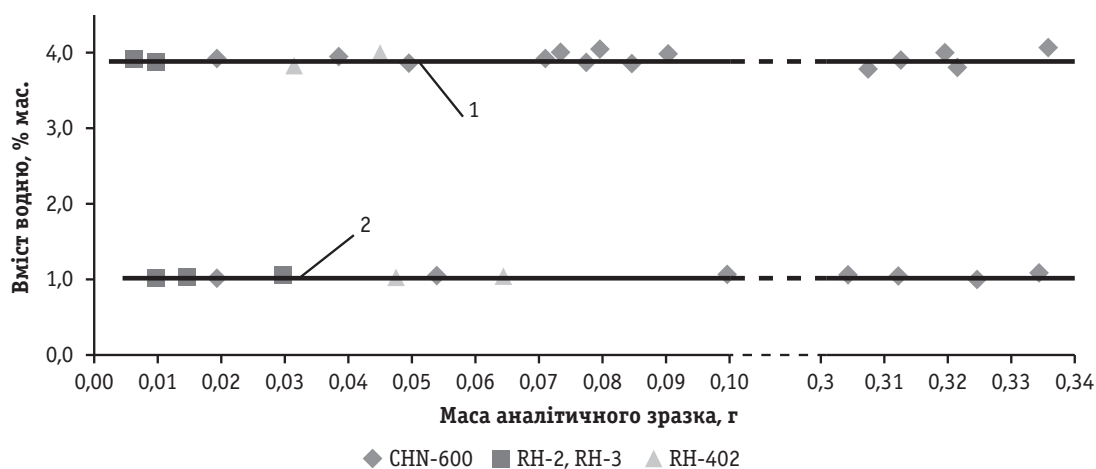


Рис. 3. Залежність вмісту водню в гідридах титану та ніобію від маси аналітичного зразка ($C \leq 0,03\%$ мас.): 1 — гідрид титану; 2 — гідрид ніобію

Fig. 3. Dependence of hydrogen content in titanium and niobium hydride on analytical sample ($C \leq 0,03\%$ mass.): 1 — hydrogen hydride; 2 — niobium hydride

дах Ti й Nb не залежить від маси аналітичного зразка в інтервалі (0,02...0,40) г. Результати, отримані на аналізаторах типу RH та CHN-600, добре узгоджуються між собою.

Для аналізаторів CHN-600 та RH вміст водню в гідриді титану не залежить від температури аналізу в інтервалах (850...950)°C та (1600...1800)°C, відповідно (рис. 4). Ми обрали як робочі температури — 900°C для CHN та 1700°C для RH.

Нами визначені концентрації домішок вуглецю, кисню, азоту в гідридах титану, ніобію та сплавів титан-кобальт. Вміст кисню та азоту в гідридах визначали на аналізаторах TN-114, RO-316, TC-436 [40], а вуглецю — на CHN-600 (табл. 3). На рис. 4—6 наведені залежності вмісту водню в гідриді титану від вмісту вуглецю, кисню та азоту. З підвищенням вмісту цих елементів у гідриді титану в останньому зменшується концентрація водню. Наші результати добре корелюють з інформацією, наведеною в роботах [1—7].

Ми провели порівняльні аналізи гідридів Ti (табл. 3, проба № 1), Nb, TiCo на вміст водню. Результати добре узгоджуються між собою та з розрахунками (табл. 4).

Аналіз гідриду титану (табл. 3, проба № 1) на приладах інших підприємств, що працюють з цим матеріалом, дав результати дуже близькі до наших:

1. Титано-магнієвий комбінат (Запоріжжя, Україна):

а. спалювання у потоці кисню — 3,77 % мас;

б. прилад RH-602 (фірма «LECO», США), аналіз у потоці аргону, піч опору, графітовий тигель — 3,74 % мас.

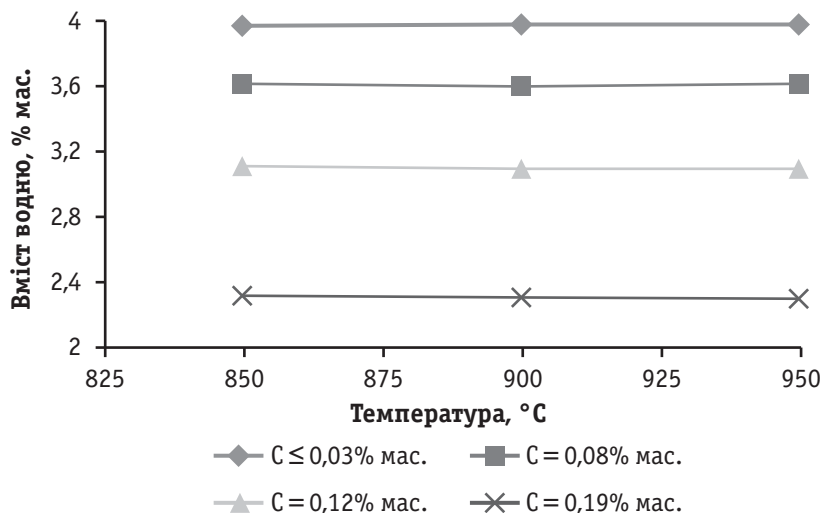


Рис. 4. Залежність вмісту водню в гідриді титану від температури аналізу (прилад CHN-600)

Fig. 4. Dependence of hydrogen content in titanium hydride on analytical temperature (instrument CHN-600)

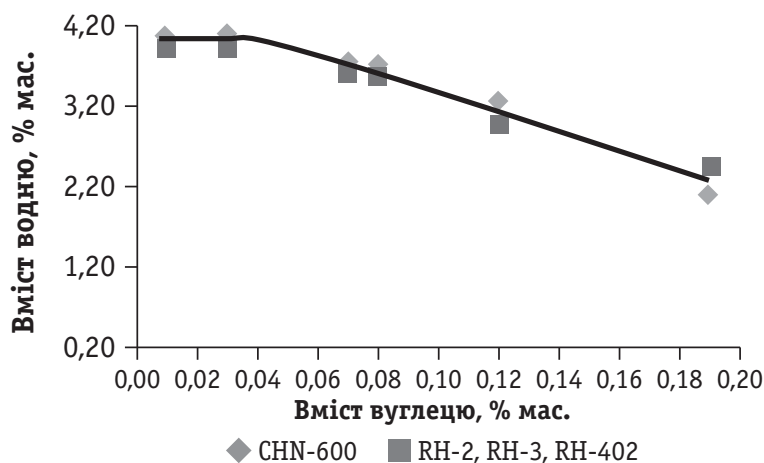


Рис. 5. Залежність вмісту водню в гідриді титану від вмісту вуглецю

Fig. 5. Dependence of hydrogen content in titanium hydride on carbon content

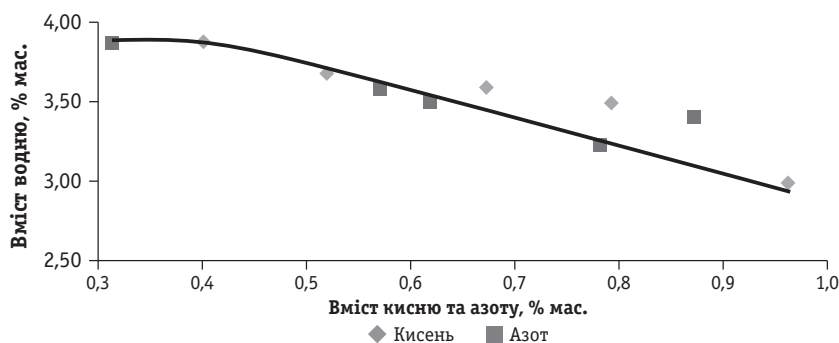


Рис. 6. Залежність вмісту водню в гідриді титану від вмісту кисню та азоту

Fig. 6. Dependence of hydrogen content in titanium hydride on oxygen and nitrogen content

Таблиця 3. Вміст вуглецю, кисню, азоту в гідридах Ti, TiCo, Nb

Table 3. Carbon, oxygen, nitrogen contents in Ti, TiCo, Nb hydrides

Гідрид	Вміст домішок, % мас.			
	C *	O *	N *	
TiH _x	1	≤ 0,030	0,40	0,31
	2	≤ 0,030	0,52	0,32
	3	0,075	0,67	0,57
	4	0,120	0,79	0,87
	5	0,190	0,96	0,78
NbH _x	≤ 0,010	0,032	0,030	
TiCoH _x	≤ 0,010	0,065	0,012	

* — середнє з (3...5) паралельних визначень

Таблиця 4. Вміст водню в гідридах Ti, TiCo, Nb, % мас.

Table 4. Hydrogen content in Ti, TiCo, Nb hydrides, % mass.

Назва зразка	Розрахунок	RH-602	RH-2	RH-3	RH-402	CHN-600
TiH _{1,9}	3,85	3,79 ± 0,10	3,80 ± 0,10	3,80 ± 0,11	3,81 ± 0,11	3,81 ± 0,11
TiCoH _{1,3}	1,21	1,18 ± 0,06	1,18 ± 0,10	1,18 ± 0,11	1,19 ± 0,07	1,19 ± 0,05
NbH _{0,9}	0,97	0,94 ± 0,04	0,94 ± 0,04	0,94 ± 0,04	0,95 ± 0,03	0,95 ± 0,03

2. НВО «Порошкова металургія» (Мінськ, Білорусь): прилад ІТНАС-01 (фірма «Adamel Lomargu», Франція), аналіз у потоці азоту, високочастотне нагрівання, графітовий тигель — 3,75 % мас.

ВИСНОВКИ

Розроблено методики аналізу гідридів перехідних металів 4А та 5А груп періодичної системи Д. І. Менделєєва на вміст водню:

1. а. Аналізатори RH-2, RH-3, RH-402, RH-404 — потік азоту; RH-602 — потік аргону, ONH-836, TCH-600 — потік гелію.

б. Аналізатори RH-2, RH-3, RH-402 — високочастотне нагрівання, графітовий тигель, температура аналізу — 1700 °С, маса аналітичної наважки — ≤ 0,05 г, тривалість аналізу — ~3 хвилини, ванна — ~2 г олова.


в. Аналізатори RH-602, RH-404, ONH-836, TCH-600 — під опору, графітовий тигель, температура аналізу — 1700 °С, маса аналітичної наважки — ≤ 0,05 г, тривалість аналізу — ~30 с (ONH-836, TCH-600) та ~3 хвилини (RH-404, RH-602), ванна — Ni (~1 г) або Ni-Sn (~1 г + 0,2 г).

г. Аналізатори — вимірювання концентрації: RH-2, RH-3, RH-402 — детектор з теплопровідності; RH-602, ONH-836, TCH-600 — ІR-детектор.

2. Аналізатор CHN-600 — спалювання аналітичної наважки масою (0,2 ... 0,4) г в потоці кисню у печі опору за температури 900 °С з вимірюванням кількості води (водню) на ІR-детекторі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

- Гидриды переходных металлов, М., Мир, 1975 (Transition metal hydrides, Central Research Department, Experimental Station E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, Varel Dekker, Inc., New York, 1971), 311 с/р.
- К.М. Маккей, Водородные соединения металлов, Мир, М. (К.М. MacKay, Hydrogen compounds of the metallic elements, London), 1968, 244 с/р.
- G.G Libowitz, Review article. The nature and properties of transition metal hydrides, Journal of nuclear materials, 1960, 2, № 1, 1–22.
- T.R.P Gibb, Primary Solid Hydrogen, Progress in Inorganic Chemistry, 1962, vol. 3, 315–509.
- Р.А. Андриевский, Материаловедение гидридов, М., Металлургия (R.A. Andrievsky, Material Science of Hydrides, M., Metallurgy), 1986, 128 с/р.
- В.И. Михеева, Гидриды переходных металлов, Издат. АН СССР (V.I. Miheeva Hydrides of transition metals, M., Izdat. AN SSSR), 1961, 211 с/р.
- М.М. Антонова, Свойства гидридов, Справочник, Наукова думка, Киев (M.M. Antonova, Properties of Hydrides, Reference Book, Naukova dumka, Kiev). 1960, 61 с/р.
- Н.П. Лякишев, Диаграммы состояния двойных металлических систем, М., Машиностроение (N.P. Lakishev, Diagrams condition of the binary metallic systems, M., Mesh. Engineering), 1996, т/в. 1, 2.
- Н.А. Галактионова, Водород в металлах, М., Металлургия (N.P. Galaktionova, Hydrogen in metals, M., Metallurgy), 1967, 304 с/р.
- Ю.В. Левинский, Диаграммы состояния металлов с газами, М., Металлургия (Y.V. Levinsky, Diagram Condition of the Metals with Gases, M., Metallurgy), 1975, 295 с/р.
- D.P. Smith, Hydrogen in metals, Chicago, 1948, 721 s.
- В.И. Шаповалов, Н.П. Сердюк, А.Л. Титков, Диаграмма состояния титан-водород, Изв. Вузов ЦМ (V.I. Shapovalov, N.P. Serduk, A.L. Titkov, Diagram Condition of the Titanium — Hydrogen, Izv. Vuzov Zv. Met.), 1983, № 6, 74–78.
- M. Arita, K. Shimizu, Y. Ishinose, Thermodynamics of the Ti — H system, Metallurgical Transaction, 1982, v. 13A, № 8, 1329–1336.
- В.И. Лакомский, Н.Н. Калинюк, Растворимость водорода в жидком титане, Автоматическая сварка (V.I. Lakomsky, N.N. Kalyniuk, Solubility of hydrogen in liquid titanium, Automatic welding). 1963, № 9, 31–35.

15. Н.Н. Калинюк, В.И. Лакомский, Растворимость водорода в жидком ниобии, Изв. АН СРСР, (N.N. Kalyniuk, V.I. Lakomsky, Solubility of Hydrogen in Liquid Niobium, Izv. AN USSR, Metals), 1968, № 4, 28—32.
16. В.И. Лакомский, Н.Н. Калинюк, Растворимость водорода в жидких сплавах титана с молибденом и углеродом, Изв. Вузов, Цв. Мер. (V.I. Lakomsky, N.N. Kalyniuk, Solubility of Hydrogen in Liquid Titanium Alloys with Molybdenum and Carbon, Izv. Vuzov, Zv. Met.), 1975, № 6, 134—137.
17. Г.М. Григоренко, В.И. Лакомский, Н.Н. Калинюк и др., Влияние алюминия на активность водорода в жидком титане, Проблемы спецэлектротехнологии (G.M. Grygorenko, V.I. Lakomsky, N.N. Kalyniuk, Influence of aluminium on hydrogen activity in liquid titanium, Problems of the special electrometallurgy), 1976, вып./vol. 5, 88—93.
18. Г.М. Григоренко, Ю.М. Помарин, Н.Н. Калинюк, В.С. Константинов, М.П. Коржов, Растворимость водорода в жидких бинарных сплавах титана с цирконием и ванадием, Проблемы спецэлектротехнологии (G.M. Grygorenko, Y.M. Pomarin, N.N. Kalyniuk, V.S. Konstantinov, M.P. Korgov, Solubility of Hydrogen in Liquid Binary Alloys of Titanium with Zirconium and Vanadium, Problems of the special electrometallurgy), 1978, вып./vol. 9, 92—97.
19. Н.Н. Калинюк, Растворимость водорода в жидком цирконии, Известия ВУЗов, Цветн. метал. (N.N. Kalyniuk, Solubility of hydrogen in liquid zirconium, Izvestija VUZov, Non — ferrous metal.), 1976, № 1, 134—138.
20. А.М. Вассерман, Л.Л. Кунин, Ю.Н. Суровой, Определение газов в металлах, М., Наука (A.M. Vasserman, L.L. Kunin, Y.N. Surovoj, Determination gases in metals, M., Nauka), 1976, 344 с/р.
21. В.И. Лакомский, Н.Н. Калинюк, Определение содержания водорода в ниобии методом высокотемпературного вакуумного нагрева, Автом. Сварка (V.I. Lakomsky, N.N. Kalyniuk, Determination hydrogen content in niobium by method of high temperature vacuum heating, Avtom. Welding), 1966, № 6, 21—24.
22. В.И. Лакомский, Определение содержания водорода в титане методом вакуумного нагрева, Автом. Сварка (V.I. Lakomsky, Determination hydrogen content in titanium by method vacuum heating, Avtom. Welding), 1958, № 2, 81—91.
23. Г.А. Кутырева, Г.А. Тараторкин, В.Г. Косых, Л.И. Михайличенко, Определение водорода в гидриде титана методом термического разложения в вакууме, Зав. лаб. (G.A. Kutyreva, G.F. Taratorkin, V.G. Kosyuh, L.I. Mihajlichenko, Determination of Hydrogen in Titanium Hydrides by Methods of the Thermal Decomposition in Vacuum, Zav. lab.), 1975, № 1, 22—24.
24. Р.И. Алексеев, Л.Г. Новосад, Диффузионно гравиметрический метод определения водорода в гидридах, Зав. лаб. (R.I. Alekseev, L.G. Novosad, Diffusion — gravimetric Method Determination of Hydrogen in Hydrides, Zav. Lab.), 1975, т/в. 41, № 4, 451—452.
25. В.С. Ильенко, Л.М. Демиденко, Экспрессное определение водорода в гидриде титана и дегидрированных титановых порошках методом протонного магнитного резонанса, Зав. лаб. (V.S. Ilenko, L.M. Demidenko, Express Determination of Hydrogen in Titanium Hydrides and Dehydrating Titanium Powders by Method of Proton Magnetic Resonance, Zav. lab.), 1986, т/в. 52, № 9, 36—37.
26. В.Я. Гончар, В.А. Тискевич, Н.П. Синяева, Рентгенографический метод определения водорода в титане, Вопр. металловед. и технол. легк. и жаропроч. сплавов, Б.М. (V.Y. Gonchar, V.A. Tyskevich, N.P. Sinyeva, Rentgenografic Method Determination of Hydroge In Titanium, Quest. Metal Sci. and Technol. Light and Heat — resisting Alloys, B.M.), 1980, 169—171.
27. Determination of Hydrogen in Titanium Hydride, Application Bulletin, LECO Corporation, Form № 203 601 233, March, 1993.
28. Hydrogen in Ta Hydride, Application Bulletin, LECO Corp., Form № 203 — 601 — 183, Febr., 1988.
29. Determination of Hydrogen in Tantalum Powder, Application Bulletin, LECO Corp., Form № 203 — 601 — 162, May, 1987.
30. Hydrogen in Titanium, Application Bulletin, LECO Corp., Form № 203 — 601 — 013, May, 1984.
31. Hydrogen in Ta Powder, Application Bulletin, LECO Corp., Form № 203 — 601 — 184, Febr., 1988
32. Hydrogen Determination in Reactive and Refractory Metals, Inorganic Application Note, LECO Corp., Form № 203 — 821 — 339, 2008.
33. Hydrogen in Refractory Metals, Application Bulletin, LECO Corp., Form № 203 — 601 — 210, June. 1989.
34. Determination of Hydrogen in Titanium, Application Bulletin, LECO Corp., Form № 201 — 601 — 138, June, 1987.
35. Н.Н. Калинюк, Экспресс — анализ водорода в металлах 4А, 5А, 6А подгрупп периодической системы Д.И. Менделеева, 3 — й Всесоюзный семинар «Водород в металлах», Донецк, 1982, сентябрь (N.N. Kalyniuk, Express — analyses of hydrogen in metals 4A, 5A, 6A subgroups of the periodic system D.I. Mendeleev, 3 — th Allunion seminar «Hydrogen in metals», Donetsk, 1982, September), 31—34.
36. Yu Guangcong, Zheng Liadi, Determination of Hydrogen in Titanium Hydride and Other High Hydrogen Specimens by Nitrogen Carrier Gas — High Freqency Hot Extraction Method, Baoji Institute of Non — ferrous Metals, Analyt. Chem., 1983, № 1, 12—16.
37. ГОСТ 24956 — 81. Титан и сплавы титановые. Методы определения водорода. (GOST 24956 — 81. Titanium and titanium floys. Methods for determination of hydrogen).
38. ASTM E 1447 — 09. Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion Thermal Conductivity / Infrared Detection.
39. М.М. Калинюк, Визначення вмісту поверхневого та об'ємного водню в алюмінії та сплавах на його основі, Метрологія та прилади (M.M. Kalyniuk, Determination content of surface and volume hydrogen in aluminium and its alloys, Metrology and instruments), 2014, № 6, 61—69.
40. М.М. Калинюк, Організація процесу аналізу титанових сплавів на вміст домішок кисню, азоту, водню та вуглецю, Метрологія та прилади (M.M. Kalyniuk, Arrangment of the process of the analysis of titanium alloys on content of the impurities of oxugen, nitrogen, hydrogen and carbon, Metrology and instruments), 2014, № 2, 50—57.
41. И.Т. Горюновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч, Краткий справочник по химии, Киев, Наукова думка (I.T. Goronovski, Y.P. Nazarenko, T.F. Nekrjach, Short Reference Book in Chemistry, Kiev, Naukova dumka), 1987, 829 с/р.
42. R. Hultgren, R.L. Orr, Ph.D. Anderson, K.K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., L., 1963, 963 s.
43. L.M., Melnik, L.L. Lewis, B.D. Holt, Determination of Gaseous Elements in Metals, N.Y., L., S., T. Willey Int. Publ., 1975, 751 s. 

Отримано / received: 05.10.2015.

Стаття рекомендована до публікації д.т.н., проф. О.Д. Сміяном (Україна).
Prof. O.D. Smiyan, D. Sc. (Techn.), Ukraine, recommended this article to be published.