

РОЗКЛАД ПОРОШКІВ YN_x В УМОВАХ СТУПІНЧАТОГО НАГРІВАННЯ В ПОВІТРІ

**В.В. Гарбуз, В.А. Петрова, О.В. Яковлев, С.В. Нужда, Л.Н. Кузьменко,
І.А. Морозов, В.Д. Курочкін, В.В. Скороход, Ю.М. Солонін**

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
Національної академії наук України
вул. Кржижановського 3, 03142, Київ-142, e-mail: wpetrowa@ukr.net*

За допомогою ступінчатого нагрівання на повітрі (293 – 1073 К), а також у потоці гелію “*in situ*” (293 – 2000 К), кількісної окисно-відновної екстракції, газової хроматографії та кулонометрії С, Н, N, О вивчено розклад нанорозмірних порошоків $YN_{2,48}$ та $YN_{2,25}$, поверхня яких пройшла He – термічну обробку (He)ТО. Порошок $YN_{2,25}$ (He)ТО визначається більш високою термічною стійкістю, що наближається до компактних зразків YN_x .

Вступ

Продуктами гідрування компактних металів є порошки металогідридів, мікронні конгломерати яких складаються з нанорозмірних кластерів (доменів) [1].

Метод He – термічної обробки поверхні гідридів призводить до упорядкування підґраток металу та водню, що стабілізує властивості системи в цілому [2].

Метою досліджень стало вивчення особливостей розкладу порошоків YN_x в ізотермічних умовах ступінчатого нагрівання в повітрі та потоці гелію.

Методи аналізу

Визначення складу матеріалу метало-гідридних систем в умовах безпосереднього контакту з повітрям проведено з використанням прямих кількісних методів. Водень, азот і кисень у вигляді H_2 , N_2 , CO визначені за допомогою методів відновної екстракції та газової хроматографії (ВЕ - ГХ) [3]. Вміст He в зразках було встановлено за допомогою мас-спектрометрії тліючого розряду (прилад VG-9000, Велика Британія).

Вихідні зразки

У якості вихідних був використаний порошок YN_x із середнім розміром зерен 0,2 мкм, частина якого пройшла процедуру гелій-термічної обробки при $T = 633$ К; $P = 100$ КПа, $\tau = 13$ г.

Результати й обговорення

Компонентні характеристики зразків складу YN_x й $YN_x(He)TO$, які, з огляду вмісту водню, у подальшому поіменовані як $YN_{2,48}$ та $YN_{2,25}(He)TO$ відповідно, наведені в табл. 1.

При виборі температури визначення χ_N методом імпульсної ВЕ-ГХ, $\tau = 7$ с, були отримані температурні характеристики десорбції H_2 у потоці He з кроком 100 К, «*in situ*», які представлені на рис. 1. Результати вимірів подані у відносних процентах при нормуванні по максимальному значенні вмісту елементів О, N, H, у сполуках де:

$$Y_2O_3; \chi_O - 21,25 \% \text{ мас; } 100 \% \text{ від.}$$

$$YN; \chi_N - 13,60 \% \text{ мас; } 100 \% \text{ від.}$$

YH_3 ; $\chi_H - 3,22$ % мас; 100 % від.

Таблиця 1. Компонентні характеристики складу вихідних зразків гідриду ітрію

Формула зразка	Масова частка $\Delta\chi_i \pm 3,0$ % від; $\Delta\chi_C \pm 0,0005$ % мас; $\Delta\chi_{He} \pm 2,0$ ppm				
	χ_H	χ_O	χ_N	χ_C	χ_{He}
$YH_{2,48}$	2,67	1,30	0,001	0,003	1,9
$YH_{2,25}(He)TO$	2,42	1,20	0,001	0,003	11,0

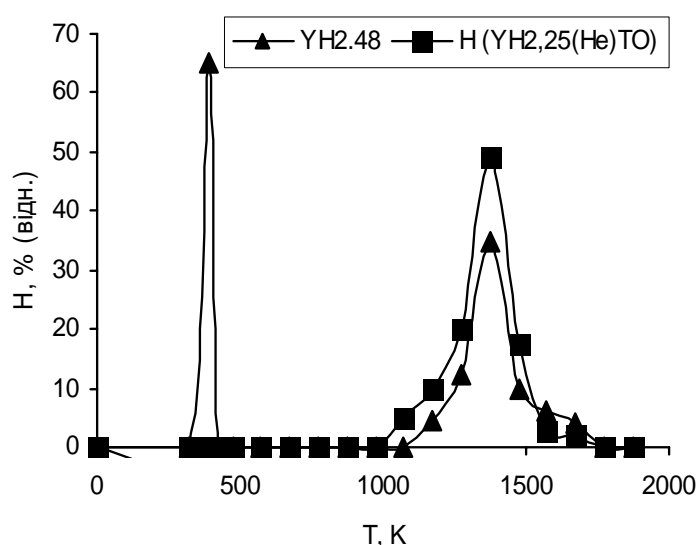


Рис. 1. Температурна залежність імпульсного дегідрування (H) $YH_{2,48}$, $YH_{2,25}(He)TO$ у потоці гелію.

Як видно з рис. 1, для зразка складу $YH_{2,48}$, що не пройшов $(He)TO$ в області 373 K спостерігається максимум виділення H_2 (65 %) та широкий максимум при 1373 K (35 %). Зразок $YH_{2,25}(He)TO$ відрізняється від попереднього відсутністю низькотемпературного піка при 373 K. Повторні серії вимірів дали аналогічні результати. Слід зазначити, що до $T_{пл} - 1786$ K зразки продовжували містити помітні кількості водню. На рис. 2 представлені температурні залежності дегідрування, окиснення та оберненого азотування на повітрі.

Як видно з рис. 2, дегідрування зразка 1 відбувається при температурі 373 K, при цьому ступінь окиснення ітрієвої матриці становить 20 %. При 473 K вміст водню в пробі дорівнює нулю. Утворення Y_2O_3 відбувається при 573 K. Зразок, що пройшов $(He)TO$ по своїх властивостях відрізняється від попереднього. При 473 K він втрачає 10 % водню, при цьому ступінь його окиснення становить 10 %. При 573 K у ітрієвій матриці залишається 10 % водню. Ступінь окиснення зразка становить 55 %. В області 673 K вміст водню в пробі наближається до нуля. При цьому ступінь окиснення зразка дорівнює 60 %, що супроводжується частковим азотуванням ітрієвої матриці до 8 %. Як видно, азотування перешкоджає подальшому окисненню проби до 873 K, при яких спостерігається утворення Y_2O_3 .

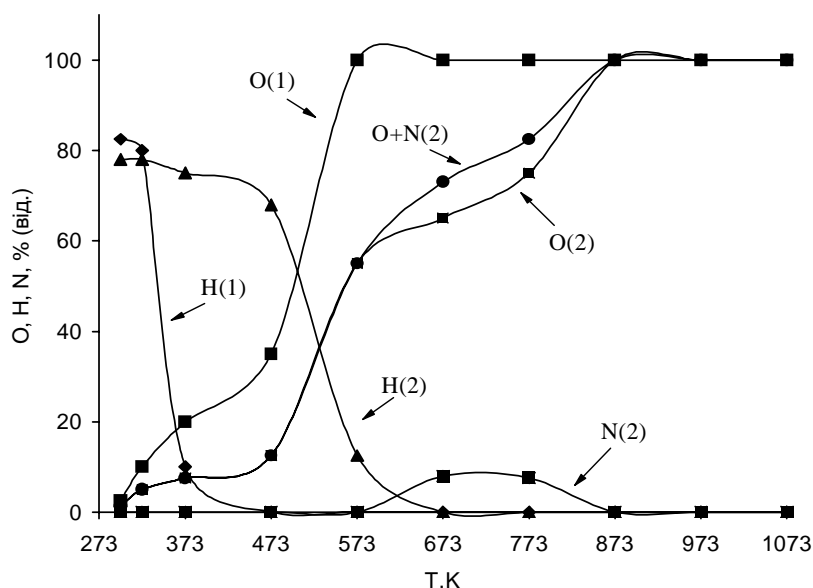


Рис. 2. Температурна залежність дегідрування (H), азотування (N) і окиснення (O) зразків $YH_{2,48}$ (1), $YH_{2,25}(He)TO$ (2) на повітрі.

Для уточнення температурних характеристик процесів взаємодії YH_x з атмосферою повітря був проведений аналогічний експеримент із кроком 50 К. Отримані результати, представлені на рис. 3. Дегідрування порошку $YH_{2,48}$ відбувається при 373 К. Втрата водню призводить до взаємодії матриці Y з киснем повітря при 473 К, Y_2O_3 утворюється при 623 К.

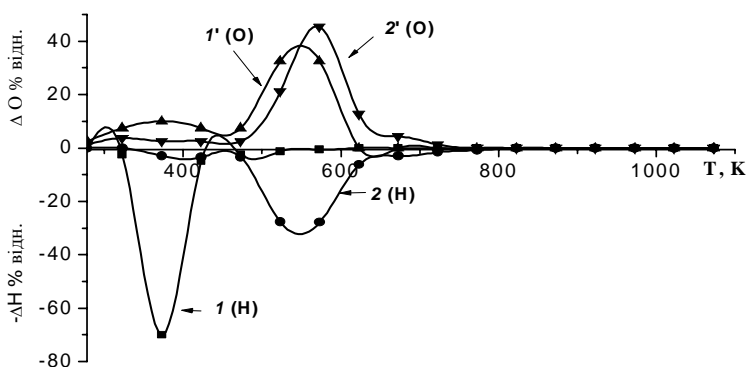
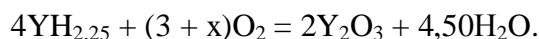


Рис. 3. Диференційна температурна залежність зміни вмісту водню (H) і кисню в $YH_{2,48}$ (1), $YH_{2,25}(He)TO$ (2) на повітрі.

Зразок $YH_{2,25}$, що пройшов (He)TO (2) в області до 423 К втрачає незначну кількість водню, яка супроводжується його окисненням до 10 %. З підвищенням температури від 473 К до 623 К відбувається одночасне окиснення та дегідрування зразка (рис. 3). Обидва ці процеси закінчуються при температурі 823 К з утворенням сесквіоксиду ітрію Y_2O_3 , що на 200 К вище, ніж у випадку $YH_{2,48}$, який не пройшов (He)TO. Окиснення $YH_{2,25}(He)TO$ на повітрі може бути представлено відповідно до реакції:



Очевидно при синтезі $YH_{2,48}$ гідрування матриці Y не досягло рівноваги при понижених температурах середовища в атмосфері водню до кімнатної. Частина водню (65 %) не встигла прореагувати з утворенням хімічного зв'язку, характерного для гідридів ітрію, а утворила монофункціональний покрив на поверхні конгломератів наночастинок матриці. Тому при помірному нагріванні при 373 К, як у потоці гелію так і

в атмосфері повітря спостерігається його виділення в газову фазу. В першому випадку цей процес проходить відокремлено, у другому супроводжується окисненням ітрію.

Гелій-термічна обробка зразка $YH_{2,48}$ у замкненому об'ємі при 593 К на протязі 13 год дозволила завершити процес гідрування (закріплення атомів водню у ітрієвій матриці), з утворенням міцних хімічних зв'язків Н – Y характерних для їх гідридів. Тому дегідрування $YH_{2,25}$ (2) у потоці гелію відбувається в області 1073 – 1773 К. На повітрі воно проходить від 423 К до 773 К з окисненням матриці ітрію, без наявності процесів низькотемпературного дегідрування зразків (рис. 1 – 3) .

Висновки

Дегідрування в $YH_{2,25}$ (He)ТО відбувається при температурі 473 – 773 К та супроводжується окисненням матриці Y до Y_2O_3 при 823 К, що на 200 К вище, ніж в $YH_{2,48}$.

Гелій-термічна обробка поверхні порошоків підвищує стійкість $YH_{2,25}$ як у атмосфері He так і на повітрі.

Азотування Y проходить при 573 – 673 К в присутності гідридного водню і завершується розкладом нітридної фази при 723 К. На противагу даних [4] у потоці гелію в області 473 – 973 К виділення індивідуального водню не відбувається.

Одержані результати можуть бути використані при розробці систем нейтронного захисту атомних реакторів [5].

Література

1. Некоторые уроки химии в свете проблем аккумуляирования водорода (удачи, ошибки, мистификации) / О.К. Алексеева, Л.Н. Падурец, П.П. Паршин, А.Н. Шилов // ICHMS'2005: Sevastopol, Crimea, Ukraine. – September 5 – 11, 2005. – P. 280 – 283.
2. Trefilov V.A., Skorokhod V.V., Morozov I.A. The role of hydrogen in production of materials for space system engineering by powder metallurgy methods // Космічна наука та технологія. – 2003. – Т. 9, № 2. – С. 355 – 361.
3. Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суровой Ю.Н. Определение газов в металлах. – М.: Наука. – 1976. – 344 с.
4. О способах и механизмах снижения термической устойчивости гидридных фаз механических сплавов на основе Mg, Ti, Y / О.Г. Ершова, В.Д. Добровольский, Ю.М. Солонин, Р.А. Морозова // ICHMS'2005: Sevastopol, Crimea, Ukraine. – September 5 – 11, 2005. – P. 180 – 181.
5. Гидриды металлов / Под ред. Мюллера В., Блэкледжа Д., Либовица Дж. – М.: Атомиздат, 1973. – С. 58 – 81.

DECOMPOSITION OF YH_x POWDERS UNDER CONDITIONS OF STEP-BY-STEP HEATING IN AIR

V.V. Garbuz, V.A. Petrova, A.V. Yakovlev, S.V. Nuzhda, L.N. Kuzmenko, R.A. Morozova, V.D. Kurochkin, V.V. Skorokhod, Yu.M. Solonin

*I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine
Krzhizhanovsky str. 3, 03142 Kyiv-142*

Decomposition of nanosized $YH_{2,28}$ and $YH_{2,25}$ powders with the – heat pretreated surfaces has been studied by means of step-by-step heating in air (293 – 1073 K) as well as helium flow in situ (293 – 2000 K), quantitative red/ox extraction, gas, chromatography and coulometry of C, H, N, O. The $YH_{2,25}$ pretreated powder has a greater thermal stability close to that of bulk YH_x samples.