

KINETICS OF TiNi HYDROGENOLYSIS

Bratanich T.^{*}, Skorokhod V., Krapivka N.

Frantsevich Institute for Problems of Material Science of NASU,
3 Krzizanovsky St, Kiev, 03142, Ukraine

Introduction

The presented in the literature information about the hydrogenolysis (destructive hydrogenation) of the intermetallic compounds doesn't contain any data concerning the rate of the first or following destructive hydrogenations (DH) and is concentrated in the main around the mechanism of DH and the analysis of the reaction products. In the same time the destructive hydrogenation is the form of the selective hydrogenation of the hydriding element being in the intermetallic composition and that is why it has such problems as the direct hydrogenation. The activation of the first DH is one of them and it is connected with the formation on the surface the catalytical centres of hydrogen dissociation.

Results and discussion

The aim of the present work is to investigate the rate of the first TiNi hydrogenolysis and to search the way of its intensification.

The objects of the investigation were TiNi powder obtained by the crushing of the melted ingots and the pressed TiNi obtained by the bilateral 830 MPa pressing.

The destructive hydrogenation were realized at the constant temperature 573, 773 and 973K under the hydrogen pressure 0,5; 1,0 and 1,5 MPa. The amount of the titanium, which was selective hydrogenated from TiNi up to TiH₂, was calculated according to the hydrogen pressure fall in time. The products of the completed hydrogenolysis were TiH₂ and Ni. During the intermediate stages the initial TiNi and Ni₃Ti were registered too. The criterion of DH rate is the rate of the selective hydrogenation of titanium from TiNi, which is determined by the variation of the specific amount of TiH₂ in time.

The temperature dependence of the first destructive hydrogenation rate of the poured TiNi powder under 0,5 MPa hydrogen pressure is presented on fig. 1 (1 - 773 K; 2 - 973 K; 3 - 573K). The kinetic curves at 773 and 973K are seen to have the crook determining the change of

the limiting factor. In this time on the left of the crook the hydrogenolysis of TiNi is controlled obviously by the processes on the particles surfaces namely the formation of the catalytical centers and the hydrogen dissociation. On the right from the crook the hydrogenolysis takes place in the particles volume and its rate is determined obviously not only by the hydrogen diffusion rate but the strictly destructive hydrogenation rate too. In the whole the DH rate increases with the temperature increase.

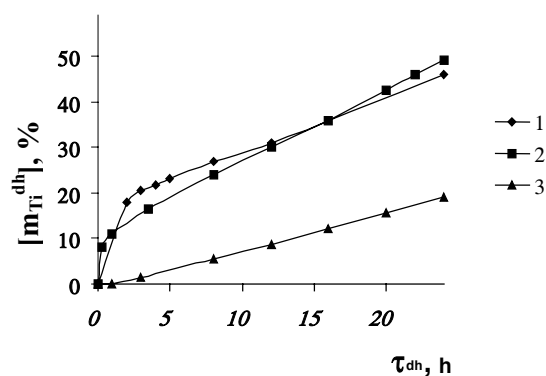


Fig. 1

As one can see the hydrogenolysis of the poured TiNi powder is rather long process and needs the dozens of hours for the full completion even in the case of the optimum selection of the technology parameters. That is why the task of the hydrogenolysis intensification becomes actual. For this aim we subjected the poured TiNi_{0,1} powder, making from it pressed compact and the crushed compact to the destructive hydrogenation under 573K and 1,5 MPa hydrogen pressure. The results are presented on fig. 2 (1 - pressed compact, 2 - crushed compact, 3 - poured powder).

As one can see the pressed TiNi has the maximum DH rate, the poured powder has the minimum rate and the crushed compact occupies the intermediate position. The location of the kinetic curve for the crushed compact relatively to the poured powder determines the investment of the fresh surfaces in the closed cracks. The difference

* Fax: 38(044) 424 21 31 E-mail: tibrat@ipms.kiev.ua

between the DH rates of the pressed and crushed compacts determines the influence of the interparticle contacts. As one can see the pressing of TiNi allowed to increase greatly the DH rate in the part when the surface processes limit it.

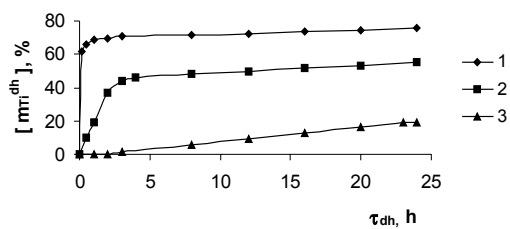


Fig. 2

The temperature dependence of the pressed TiNi_{0.1} DH rate under 1,5 MPa hydrogen pressure is presented on fig. 3 (1 - 973 K; 2 - 773 K; 3-573 K).

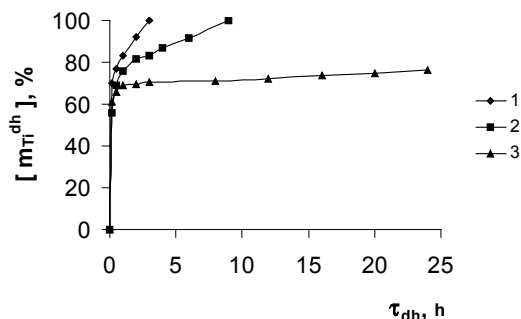


Fig. 3

One can see from the figure that DH rates differ insignificantly in the region before the crooks, as they are determined in the main by the sum of the fresh surfaces and not by the size of

the catalytical surface forming during TiNi heat treatment. The hydrogenolysis rate increases to a mark degree in the region after the crooks being controlled by the rate of the volume processes. Thus TiNi DH rate increased in 23 times when the temperature increases from 573 up to 973K. At 973K the pressed TiNi_{0.1} were subjected to the complete hydrogenolysis during 3 hours. The comparable analysis of fig. 1 and fig. 3 demonstrates that TiNi pressing allowed to shorten the period of total hydrogenolysis at 973K and 1,5 MPa hydrogen pressure from 78 hours for the poured powder up to 3 hours for the pressed compact that is in 26 times.

Conclusion

The rate of the first TiNi DH is determined in general by the rate of the surface processes, connected with the formation of the catalytical centers for the hydrogen dissociation and by the rate of the hydrogen diffusion and chemical destruction of TiNi. The first DH of TiNi poured powder is a long process and reaches the dozens of hours. Its rate increases with the increase of temperature and hydrogen pressure; the influence of the particle size is no monotonous because of oxygen competing affect on the particle surface. The pressing of TiNi powder allowed to shorten the first DH period in dozens times up to few hours. It is connected with formation of the fresh catalytical surfaces in the closed cracks and on the interparticle contacts.

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНОЛИЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TiNi

Братанич Т.*, Скороход В., Крапивка Н.

Институт проблем материаловедения им И.Н.Францевича НАНУ,
ул.Кржижановского,3, Киев, 03142, Украина

Введение

Представленные в литературе сведения о процессе гидрогенолиза (деструктивного гидрирования) интерметаллических соединений не содержат каких-либо данных относительно скорости первого или последующих деструктивных гидрирований (ДГ) и сконцентрированы в основном вокруг механизма ДГ и анализа продуктов реакции. В то же время деструктивное гидрирование интерметаллидов является формой избирательного наводороживания гидрируемого элемента, входящего в состав интерметаллида, и по этой причине сталкивается с теми же проблемами, что и прямое гидрирование. К ним относятся и необходимость активации первого ДГ, связанной с формированием на поверхности интерметаллидов каталитических центров диссоциации водорода.

Целью настоящей работы было исследование скорости первого деструктивного гидрирования интерметаллида TiNi и поиск путей ее интенсификации.

Результаты и обсуждение

Объектами исследования были порошки TiNi, полученные дроблением плавленных слитков, и прессовки из них, которые получали двусторонним прессованием при давлении 830 МПа.

Процесс деструктивного гидрирования проводили при постоянных температурах 573, 773 или 973К в водороде давлением от 0,5; 1,0 или 1,5 МПа. По величине падения давления водорода во времени рассчитывали количество титана, который избирательно прогидрировался из TiNi до TiH₂. Продуктами завершено гидрогенолиза были гидрид титана и никель. На промежуточных этапах регистрировались также исходный TiNi и Ni₃Ti. Критерием скорости ДГ мы считаем скорость избирательного гидрирования титана при деструкции TiNi, которая определяется изменением во времени удельного количества

гидрида титана, образующегося в процессе гидрогенолиза TiNi

На рис. 1 представлена зависимость скорости первого деструктивного гидрирования насыпанного порошка TiNi_{0,1} от температуры при давлении водорода в системе от 0,5 МПа (1 - 773К; 2 - 973К; 3 - 573К). Из графика видно, что при температурах 773 и 973К кинетические кривые имеют изгиб, определяющий смену лимитирующего фактора. При этом слева от изгиба гидрогенолиз TiNi контролируется, по-видимому, процессами на поверхности частиц, а именно формированием каталитических центров и диссоциацией водорода. Справа от изгиба гидрогенолиз идет в объеме частиц и его скорость определяется, по-видимому, не только скоростью диффузии водорода в твердом теле, но и скоростью собственно деструктивного гидрирования. В целом скорость ДГ с увеличением температуры возрастает.

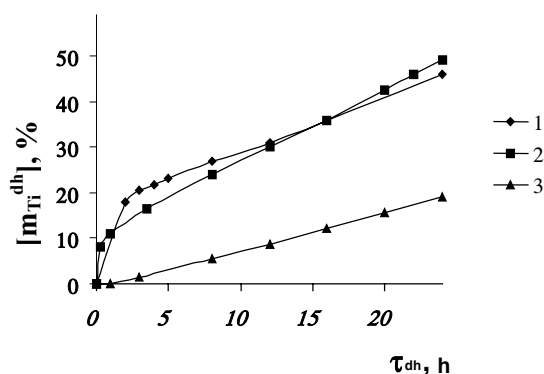


Рис. 1

Как видно, гидрогенолиз насыпанных порошков TiNi является довольно продолжительным процессом и даже в случае оптимального подбора технологических параметров требует для полного завершения десятков часов. Поэтому актуальной становится задача интенсификации гидрогенолиза. Для этого мы подвергли деструктивному гидрированию при 573К и

* Факс: 38(044) 424 21 31 E-mail: tibrat@ipms.kiev.ua

давлении водорода от 1,5 МПа насыпанный порошок $TiNi_{0,1}$, изготовленную из него прессовку и раздробленную прессовку. Результаты представлены на рис. 2 (1 - прессовка, 2 - раздробленная прессовка, 3 - насыпанный порошок).

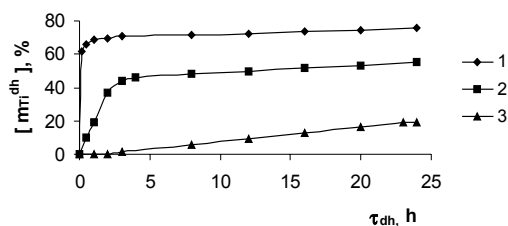


Рис. 2

Как видно, максимальную скорость деструктивного гидрирования имеет прессовка $TiNi$, минимальную - насыпанный порошок, а раздробленная прессовка занимает промежуточное положение. Положение кинетической кривой для раздробленной прессовки по отношению к насыпанному порошку определяет вклад свежих поверхностей в закрытых трещинах, а разница скоростей деструктивного гидрирования прессовки и раздробленной прессовки определяет влияние межчастичных контактов. Как видно, прессование $TiNi$ позволило значительно увеличить скорость ДГ в той части, где она лимитируется поверхностными процессами.

На рис. 3 представлена зависимость скорости ДГ прессовки $TiNi_{0,1}$ при давлении водорода 1,5 МПа от температуры (1 - 973 К; 2 - 773 К; 3-573 К).

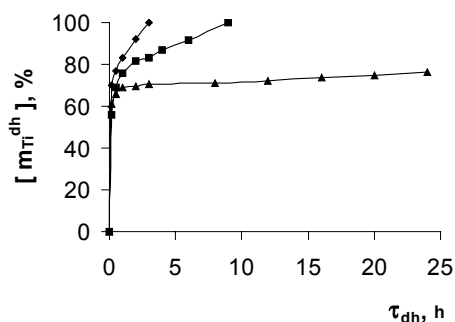


Рис. 3

Из графика видно, что в области до изгибов скорости ДГ отличаются незначительно, так как в основном определяются суммарной величиной вновь сформированных свежих поверхностей, а не величиной каталитической поверхности, образующейся при термообработке $TiNi$. В областях после изгибов, контролируемых скоростью объемных процессов, с увеличением температуры скорость гидролиза резко возрастает. Так, при повышении температуры от 573 до 973 К скорость ДГ $TiNi$ возросла в 23 раза. При этом при 973К прессовка $TiNi_{0,1}$ подверглась полному гидролизу за 3 часа. Сравнительный анализ данных рис. 1 и 3 показывает, что прессование $TiNi_{0,1}$ позволило сократить период полного гидролиза при 973К и давлении водорода 1,5 МПа от 78 часов для насыпанного порошка до 3 часов для прессовки, т.е. в 26 раз.

Выводы

Скорость первого деструктивного гидрирования $TiNi$ определяется в целом скоростью процессов на поверхности частиц, связанных с формированием каталитических центров диссоциации водорода, и скоростью процессов в объеме частиц, контролируемой скоростью диффузии водорода и распада $TiNi$. Первое ДГ насыпанных порошков $TiNi$ является длительным процессом и достигает десятков часов. Его скорость возрастает с увеличением температуры и давления водорода; влияние размера частиц немонотонно из-за конкурирующего воздействия кислорода на поверхности частиц. Прессование порошков $TiNi$ позволило сократить продолжительность первого ДГ в десятки раз до нескольких часов. Это связано с образованием в процессе прессования свежих каталитических поверхностей в закрытых трещинах и на межчастичных контактах.