

## ГИДРИРОВАНИЕ ДРОБИ ТИТАНА ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

В. В. Рудских, Т. С. Волкова, О. Н. Левченкова, А. Ю. Жарков, С. В. Светлаков

ФГУП «ПО "Маяк"», г. Озерск

[cpl@po-mayak.ru](mailto:cpl@po-mayak.ru)

*Экспериментально подтверждена принципиальная возможность насыщения титановой дроби до требуемого содержания водорода при рабочем абсолютном давлении водорода менее атмосферного. Установлено, что полученные образцы дроби гидрида титана соответствуют требованиям ТУ.*

### Введение

В настоящее время в составе биологической защиты транспортных ядерных энергетических установок (ЯЭУ) наиболее часто используются материалы на основе гидрида титана: брикеты гидрида титана с бором, порошок гидрида титана с бором, изделия и крошка гидрида титана компактного (ГТК). Преимуществами гидрида титана, обуславливающими его широкое распространение, являются: высокая концентрация ядер водорода, радиационная и термическая стойкость.

В последние годы биологическую защиту транспортных ЯЭУ формируют из блоков гидридных материалов, а для заполнения полостей и щелей используется крошка ГТК, которую получают путем дробления изделий ГТК, в основном отбракованных. Существенными недостатками крошки ГТК являются:

- наличие в ней до 5 % пылевидной фракции (менее 0,2 мм), которая является взрыво- и пожароопасной;
- неудобство монтажа;
- большой объем бракованной продукции.

С целью устранения указанных недостатков сотрудниками ОАО «ВНИИНМ» разработан новый материал биозащиты – дробь гидрида титана (ДГТ), представляющий собой сферические гранулы диаметром от 0,2 до 2,5 мм. По сравнению с традиционной защитой из ГТК биологическая защита на основе ДГТ отличается улучшенными поглощающей способностью, конструкционными и эксплуатационными характеристиками.

В качестве исходного сырья для изготовления ДГТ должна применяться литая дробь титана, изготовленная методом центробежного распыления. Специалистами ОАО «ВНИИНМ» предложен способ гидрирования титановой дроби, предполагающий нагрев дроби в автоклаве и подачу водорода с определенной скоростью нарастания давления вплоть до давления 4,0 атм. Общая

продолжительность процесса составляет до 150 ч. Описанный процесс гидрирования имеет ряд особенностей, затрудняющих его промышленную реализацию:

- проведение процесса гидрирования чистым водородом при повышенном давлении и температуре, что предъявляет особые требования к аппаратному оформлению технологического процесса и производственным помещениям;

- значительная продолжительность процесса гидрирования дробы за счет медленного насыщения титановой дробы водородом и длительной изотермической выдержки дробы под давлением.

В связи с вышесказанным представляет большой практический интерес исследовать возможность гидрирования титановой дробы при давлении водорода меньшим или не на много превышающем атмосферное.

Цель настоящей работы:

- 1) разработка и экспериментальная проверка технологических режимов гидрирования титановой дробы на существующей установке для получения ДГТ, соответствующей техническим условиям;

- 2) сравнение характеристик образцов ДГТ, полученных на ФГУП «ПО "Маяк"», на соответствие предъявляемым требованиям по следующим параметрам:

- массовая доля водорода;
- фазовый состав;
- тип кристаллической решетки;
- параметры элементарной ячейки;
- пикнометрическая плотность;
- микротвердость.

### **Методика испытаний**

Работы по гидрированию титановой дробы проводились на установке гидрирования, принципиальная технологическая схема которой представлена на рис. 1.

Аппарат гидрирования помещали в шахтную печь, позволяющую осуществлять нагрев рабочей зоны аппарата в требуемом диапазоне температур. В верхний рабочий стакан аппарата гидрирования загружалась навеска титановой дробы. В процессе гидрирования контролировали изменение температуры в аппарате гидрирования (по датчикам термопар) и давления в емкости и системе (с помощью манометров М-1 и М-2).

Перед проведением процесса гидрирования титановую дробь активировали – изотермически выдерживали в течение 2 ч при динамическом давлении 0,7 Па с целью удаления примесей с поверхности. Температурный диапазон активации составлял, °С:

- от 640 до 660.....опыт 1;
- от 690 до 710.....опыт 2.

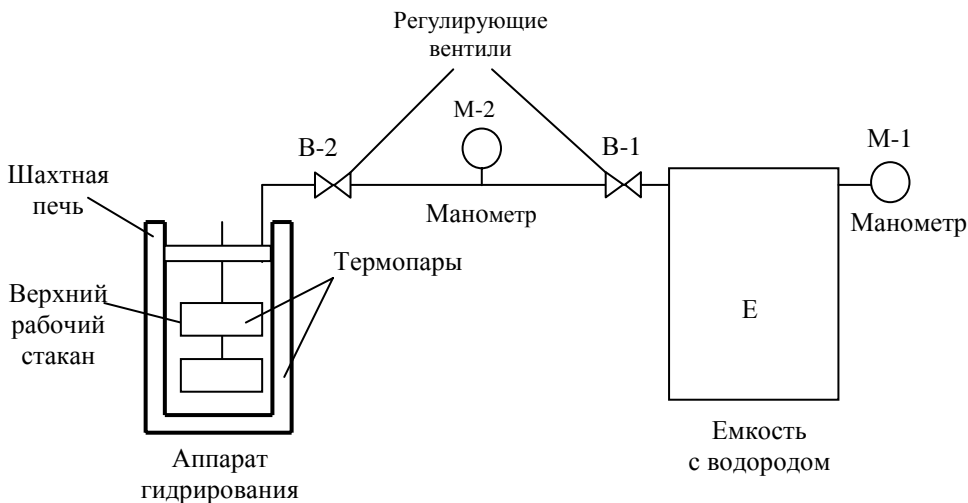


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки гидрирования

Подачу газа в аппарат осуществляли из отрезка трубопровода, ограниченного вентилями В-1 и В-2 (далее система). Израсходованный в системе газ пополняли из емкости  $E$ . В качестве газа использовали водород марки А.

Операцию гидрирования проводили в два этапа. Первый этап предполагал поглощение водорода титановой дробью не менее 4 ч при температуре активации. Подачу водорода осуществляли до тех пор, пока величина давления в емкости  $E$  не снизится на 21 кПа, что соответствует удельному содержанию водорода в ДГТ равному примерно  $230 \text{ см}^3/\text{г}$  (содержание водорода отвечает формуле TiH).

На втором этапе проводили ступенчатое снижение температуры со скоростью около  $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ , продолжая порционную подачу водорода в аппарат гидрирования со скоростью подачи около  $3 \text{ дм}^3/\text{ч}$ . После снижения давления в емкости на 14 кПа, подачу водорода прекращали, печь отключали. Величина удельного поглощения водорода на втором этапе гидрирования составляла примерно  $160 \text{ см}^3/\text{г}$ . Охлаждение аппарата осуществляли, не извлекая его из печи до температуры рабочего помещения.

Затем аппарат разбирали в среде аргона, извлекали навеску ДГТ, взвешивали ее и проводили визуальный контроль состояния поверхности полученных гранул.

Объем водорода  $V_{\text{н.у.}}^{\text{ем}}(t)$ ,  $\text{дм}^3$ , при нормальных условиях находящийся в емкости  $E$  в момент времени  $t$ , вычисляли по формуле

$$V_{\text{н.у.}}^{\text{ем}}(t) = \frac{P^{\text{ем}}(t) \cdot V^{\text{ем}} \cdot T_{\text{н.у.}}}{T^{\text{ем}} \cdot P_{\text{н.у.}}}, \quad (1)$$

где  $P^{\text{ем}}(t)$  – давление газа в емкости в момент времени  $t$ , кПа;  $P_{\text{н.у.}}$  – нормаль-

ное давление,  $P_{н.у.} = 101$  кПа;  $V^{ем}$  – объем емкости с газом,  $V^{ем} = 125$  дм<sup>3</sup>;  $T^{ем}$  – температура газа в емкости,  $T^{ем} = 298,15$  К;  $T_{н.у.}$  – нормальная температура,  $T_{н.у.} = 273,15$  К.

Объем водорода  $V_{н.у.}^{ап}(t)$ , дм<sup>3</sup>, при нормальных условиях поглощенный титановой дробью к моменту времени  $t$ , вычисляли по формуле

$$V_{н.у.}^{ап}(t) = V_{н.у.}^{ем}(0) - V_{н.у.}^{ем}(t), \quad (2)$$

где  $V_{н.у.}^{ем}(0)$  – исходный объем газа в емкости при нормальных условиях, дм<sup>3</sup>.

Удельный объем водорода  $C_{H_2}(t)$ , см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/г Ti, при нормальных условиях поглощенный 1 г титановой дроби в момент времени  $t$ , вычисляли по формуле

$$C_{H_2}(t) = \frac{V_{н.у.}^{ап}(t) \cdot 1000}{m_{Ti}}, \quad (3)$$

где  $m_{Ti}$  – масса засыпки титановой дроби, г.

Массовую долю водорода в ДГТ  $\omega_{H_2}(t)$ , %, вычисляли по формуле

$$\omega_{H_2}(t) = \frac{V_{н.у.}^{ап}(t) \cdot M_{H_2}}{V_A \cdot \left( m_{Ti} + \frac{V_{н.у.}^{ап}(t)}{V_A} \cdot M_{H_2} \right)} \cdot 100, \quad (4)$$

где  $V_A$  – объем одного моля газа при нормальных условиях,  $V_A = 22,414$  дм<sup>3</sup>/моль;  $M_{H_2}$  – молярная масса водорода,  $M_{H_2} = 2$  г/моль.

Альтернативным способом определения массовой доли водорода в полученной ДГТ является расчет по результатам взвешиваний содержимого реакционного стакана до и после процесса гидрирования. Зная массу ДГТ, по формулам (5) и (6) можно вычислить значение массовой доли водорода в ДГТ  $\omega_{H_2}$ , %, и удельный объем водорода  $\tilde{N}_{H_2}$ , см<sup>3</sup>/г Ti, при нормальных условиях поглощенный 1 г титановой дроби

$$\omega_{H_2} = \frac{m_{ДГТ} - m_{Ti}}{m_{ДГТ}} \cdot 100, \quad (5)$$

$$C_{H_2} = \frac{V_A \cdot (m_{ДГТ} - m_{Ti})}{M_{H_2} \cdot m_{ДГТ}}, \quad (6)$$

где  $m_{ДГТ}$  – масса ДГТ по окончании процесса гидрирования, г.

Рентгенографическую плотность  $\rho_p$ , г/см<sup>3</sup>, вычисляли по формуле

$$\rho_p = \frac{Z \cdot M \cdot 1,66}{V}, \quad (7)$$

где  $Z$  – число формульных единиц,  $Z = 4$  для гранцентрированной кубической ячейки;  $M$  – молярный вес соединения, г/моль;  $V$  – объем элементарной ячейки,  $\text{Å}^3$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлено изменение температуры и давления в процессе гидрирования. На рисунках также отмечена область, соответствующая первому этапу гидрирования.

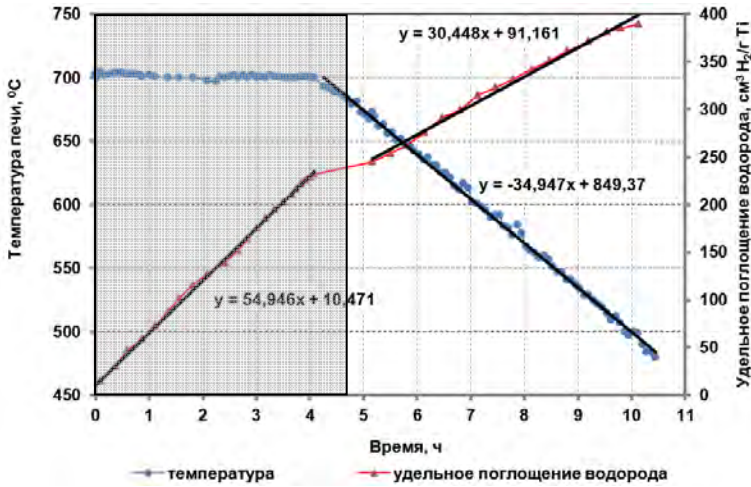


Рис. 2. Изменение температуры и давления в процессе гидрирования титановой дроби (опыт 1)

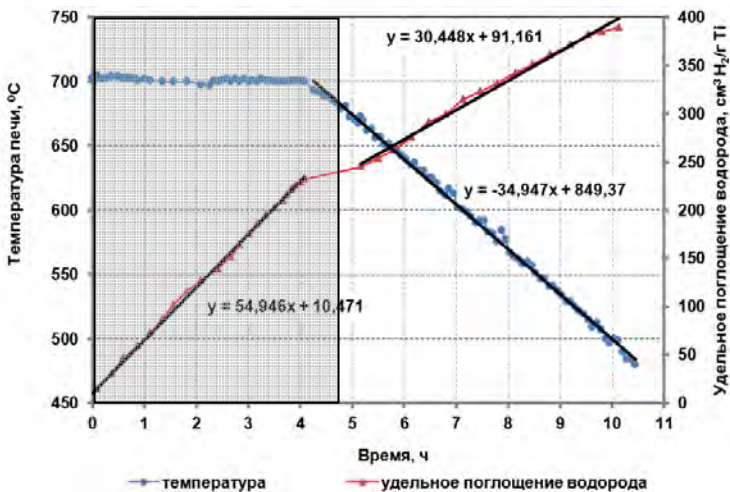


Рис. 3. Изменение температуры и давления в процессе гидрирования титановой дроби (опыт 2)

Как видно из рис. 2 и 3, при подаче газа в аппарат гидрирования резкого увеличения температуры, вызванного экзотермичностью реакции поглощения водорода, в обоих опытах, как на первом, так и на втором этапах гидрирования не наблюдалось.

В ходе экспериментальных работ установлено, что понижение температуры на первом этапе гидрирования с 700 °С до 650 °С не привело к существенному увеличению удельного объема водорода, поглощенного титановой дробью.

Удельный объем водорода, поглощенный 1 г титановой дроби по окончании гидрирования, составил около 390 см<sup>3</sup>/г Тi в обоих опытах.

При насыщении литой титановой дроби водородом происходит изменение как типа элементарной ячейки кристаллической решетки, так и ее параметров (в частности объема), что может быть зафиксировано рентгенофазовым анализом. Идентификацию и определение фазового состава образцов ДГТ проводили методом порошковой рентгенографии по положению и относительной интенсивности дифракционных максимумов.

Интерпретацию полученных рентгенограмм, т.е. присвоение индексов Миллера *hkl* атомных сеток кристаллической решетки проводили методом структурной аналогии с использованием соединения, кристаллизующегося в той же пространственной группе и структурном типе, что и исследуемое вещество. Параметры элементарной ячейки исследуемой фазы уточняли, имея набор значений межплоскостных расстояний  $d_i$ , определенных экспериментально, и соответствующих им индексов Миллера.

Рентгенофазовый анализ образцов ДГТ проводили на дифрактометре «ДРОН - 4-13» (CoK<sub>α</sub>-излучение, длина волны 1,78892 Å, Fe-фильтр) в интервале углов отражения 2θ от 30 до 90° с шагом 0,02° и временем экспозиции 2 с в точке. Анализ и первичную обработку данных проводили с помощью пакета программ PDWin (DrWin, Qual), используя базу данных PDF JCPDS (version 2.02 1999).

Рентгенограммы исследуемых образцов ДГТ представлены на рис. 4 и 5. Следует отметить, что рентгенограммы исследуемых образцов ДГТ из обоих опытов были схожи между собой по положению рефлексов отражения и их относительной интенсивности.

В качестве структурного аналога для индцирования рентгенограммы образца ДГТ (опыт 1) был выбран гидрид титана TiH<sub>2</sub> (PDF-№ 07-0859), кристаллизующийся в кубической сингонии, пр. гр. Fm3m, структурный тип минерала флюорита CaF<sub>2</sub>. Результаты индцирования рентгенограммы представлены в табл. 1.

В качестве структурного аналога для индцирования рентгенограммы образца ДГТ (опыт 2) был выбран гидрид титана TiH<sub>1,971</sub> (PDF-№ 07-0370), кристаллизующийся в кубической сингонии, пр. гр. Fm3m, структурный тип минерала флюорита CaF<sub>2</sub>. Результаты индцирования рентгенограммы представлены в табл. 2.

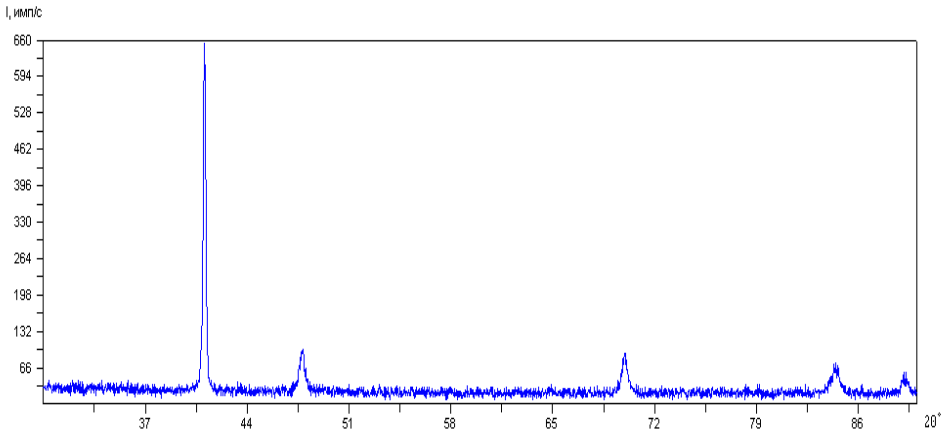


Рис. 4. Рентгенограмма материала образца ДТГ (опыт 1)

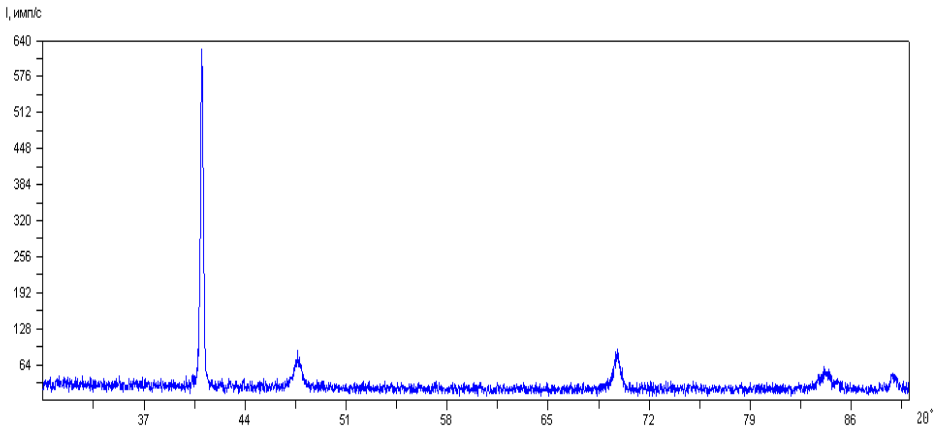


Рис. 5. Рентгенограмма материала образца ДТГ (опыт 2)

Таблица 1

## Интерпретация рентгенограммы образца ДТГ (опыт 1)

Номер реф-лекса	$hkl$	TiH <sub>2</sub> (пр. гр. Fm3m)			Образец ДТГ (опыт 1)		
		2 $\Theta$ , град	$d$ , Å	$I_{\text{отн}}$ , %	2 $\Theta$ , град	$d$ , Å	$I_{\text{отн}}$ , %
1	111	41,07	2,55	100	41,04	2,55	100
2	200	47,75	2,21	40	47,77	2,21	9
3	220	69,97	1,56	60	69,91	1,56	9
4	311	84,53	1,33	60	84,37	1,33	7
5	222	89,55	1,27	20	89,10	1,28	6
Параметры элементарной ячейки		$a = 4,420 \text{ Å}$ , $V = 86,35 \text{ Å}^3$ , $\rho = 3,940 \text{ г/см}^3$			$a = 4,417 (1) \text{ Å}$ , $V = 86,19 (7) \text{ Å}^3$ , $\rho = 3,843 \text{ г/см}^3$		
Примечание – $hkl$ – индексы Миллера, 2 $\Theta$ – угол отражения, $d$ – межплоскостное расстояние, $I_{\text{отн}}$ – интенсивность.							

## Интерпретация рентгенограммы образца ДГТ (опыт 2)

Номер реф-лекса	hkl	TiH <sub>1,971</sub> (пр. гр. Fm3m)			Образец ДГТ (опыт 2)		
		2 $\Theta$ , град	<i>d</i> , Å	<i>I</i> <sub>отн.</sub> %	2 $\Theta$ , град	<i>d</i> , Å	<i>I</i> <sub>отн.</sub> %
1	111	40,852	2,56	100	40,98	2,56	100
2	200	47,499	2,22	80	47,63	2,22	6,5
3	220	69,514	1,57	70	69,70	1,57	11,2
4	311	83,830	1,34	70	84,15	1,33	3,8
5	222	88,577	1,28	30	88,85	1,28	3,8
Параметры элементарной ячейки		$a = 4,440 \text{ \AA}$ , $V = 87,53 \text{ \AA}^3$			$a = 4,427 (1) \text{ \AA}$ , $V = 86,78 (7) \text{ \AA}^3$ , $\rho = 3,817 \text{ г/см}^3$		

На рис. 6 изображен фрагмент структуры TiH<sub>2</sub>. Атомы титана в гранцентрированной ячейке занимают узлы решетки, а атомы водорода располагаются в тетраэдрических пустотах.

Водород в титане находится в частично ионизованном состоянии. Ионизированные атомы водорода образуют протонный газ, который находится в динамическом равновесии с неионизированными атомами водорода. Неионизированные атомы водорода образуют с титаном твердые растворы внедрения.

Следует отметить, что при гидрировании титановой дроби происходит увеличение объема элементарной ячейки приблизительно в 2,5 раза (объем элементарной ячейки металлического титана составляет 34,48 Å<sup>3</sup>). Учитывая, что молярный вес титана по сравнению с гидридом титана увеличивается незначительно (за счет малого молярного веса водорода), поглощение водорода титаном вызывает понижение плотности. Значения рентгенографической плотности представлены в табл. 3.

В табл. 3 представлены результаты определения пикнометрической плотности образцов титановой дроби до и после гидрирования.

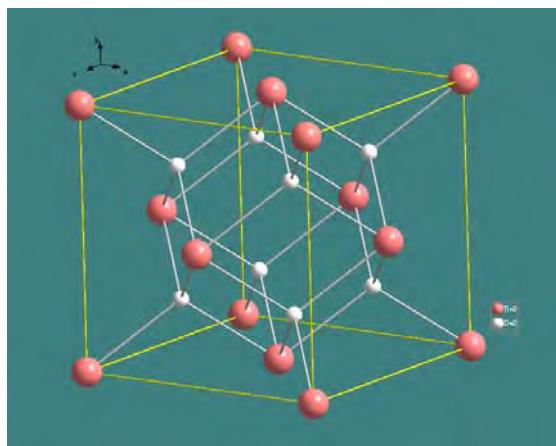


Рис. 6. Фрагмент структуры TiH<sub>2</sub>



Таблица 3

Результаты определения пикнометрической плотности образцов титановой дробь до и после гидрирования

Образец	Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>						$\rho_p$ г/см <sup>3</sup>
	1	2	3	4	5	Среднее значение	
Исходная титановая дробь	4,458	4,457	4,431	4,410	4,491	4,449	4,500
ДГТ (опыт 1)	3,736	3,785	3,686	3,792	3,831	3,766	3,843
ДГТ (опыт 2)	3,817	3,781	3,744	3,814	3,775	3,786	3,817

Из данных, представленных в табл. 3, следует, что относительное отклонение пикнометрической плотности от рентгенографической составляет не более 2 %.

В табл. 4 представлены значения микротвердости образцов титановой дробь до и после гидрирования.

Таблица 4

Значения микротвердости образцов титановой дробь до и после гидрирования

Образец	Нагрузка, кгс	Номер измерения						Среднее значение твердости
		1	2	3	4	5	6	
Исходная титановая дробь	0,1	130,3	132,5	128,1	137,1	126,0	152,5	134,4
	0,2	132,3	144,1	135,5	130,7	123,3	137,2	133,9
ДГТ (опыт 1)	0,1	112,6	120,0	109,2	114,4	144,5	105,9	117,8
	0,2	127,7	111,4	123,3	123,3	144,1	105,5	122,6
ДГТ (опыт 2)	0,1	101,2	107,5	102,7	109,2	104,3	109,2	105,7
	0,2	107,8	106,7	112,6	110,2	121,9	104,4	110,6

Как видно из данных табл. 4, относительная разность значений микротвердости, определенных при нагрузке 0,1 и 0,2 кгс составляет не более 5 %, т. е. требования стандарта соблюдены.

Относительное снижение значения микротвердости гидрированных гранул по сравнению с исходной титановой дробью составило, %:

10,4.....опыт 1;

19,4.....опыт 2.

На рис. 7–9 представлен внешний вид поверхности титановой дробь до и после гидрирования.

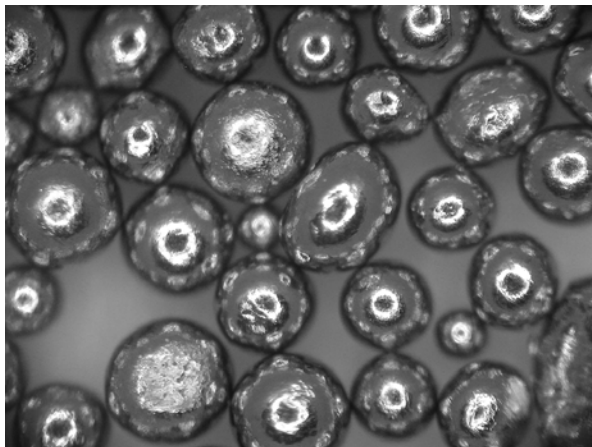


Рис. 7. Внешний вид поверхности титановой дроби до гидрирования (увеличение в 20 раз)

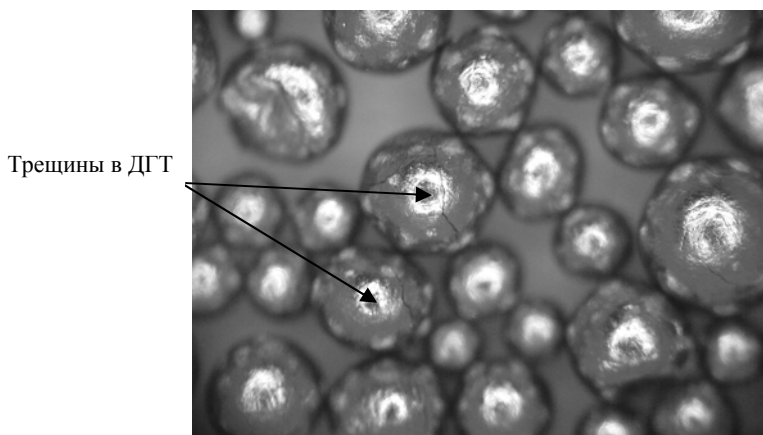


Рис. 8. Внешний вид поверхности титановой дроби после гидрирования (увеличение в 20 раз)

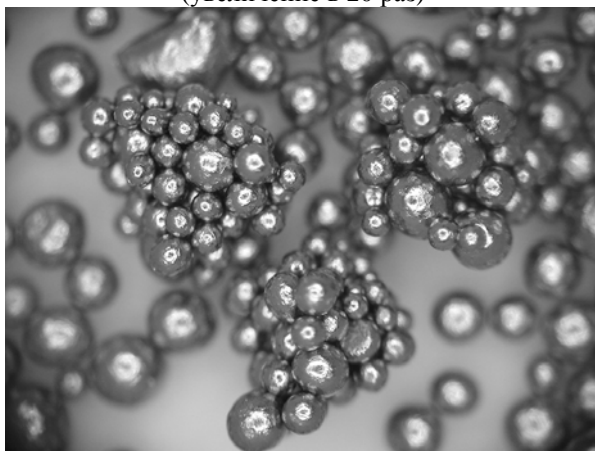


Рис. 9. Спекшиеся гранулы титановой дроби после гидрирования (увеличение в 10 раз)

Относительно внешнего вида ДГТ следует отметить, что дробь после гидрирования теряла исходный металлический блеск, приобретая матовость. Однако цветной оксидной пленки, которая может образовываться на поверхности металлов при их окислении – побежалость, не отмечено. При визуальном осмотре полученного продукта на отдельных гранулах обнаружены трещины (степень трещинообразования не контролировалась).

Также необходимо отметить наличие незначительного количества спекшихся друг с другом гранул дроби, в результате чего образовывались агломераты. Агломераты легко разрушались от механического воздействия. Таким образом, после проведения процесса гидрирования готовый продукт должен быть просеян, что позволит удалить спеки и получить ДГТ требуемого гранулометрического состава.

В табл. 5 приведены параметры процесса гидрирования титановой дроби. В табл. 5 также представлены расчетные значения массовой доли водорода и результаты анализа. Результаты анализа массовой доли водорода сопоставимы с расчетными значениями, относительное отклонение составляет менее 5 %. Методика проведения анализа предполагала десорбцию водорода в медных ампулах при повышенной температуре (до 1000 °С) с последующим определением массовой доли водорода и примесей масс-спектрометрическим способом.

Таблица 5

Параметры процесса гидрирования титановой дроби

Параметр	Значение	
	Опыт 1	Опыт 2
Температура, °С	700	650
Длительность I этапа гидрирования, ч	4,3	4,6
Длительность II этапа гидрирования, ч	6,2	4,1
Общая длительность процесса гидрирования, ч	10,5	8,7
Удельный объем водорода в ДГТ (расчетное значение), см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /г Ti	390,04	391,18
Массовая доля водорода в ДГТ, %	Расчетное значение	3,36
	Результаты анализа	3,33
Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	3,766	3,786
Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>	120,2	108,2
Тип сингонии ДГТ	Кубическая	
Тип элементарной ячейки ДГТ	Гранецентрированная	

Следует подчеркнуть, что основная трудность при получении ДГТ связана не с насыщением металла требуемым количеством водорода, а с минимизацией трещинообразования в процессе поглощения дробью водорода. Для снижения вероятности образования трещин необходимо уменьшать скорость насыщения титановой дроби водородом. Скорость подачи водорода в аппарат гидрирования при данной температуре должна быть такой, чтобы скорость адсорбции водорода поверхностью дроби была сопоставима со скоростью диффузии водорода вглубь частиц металла. В указанных условиях будут сведены к минимуму напряжения в металле, вызванные его неравномерным на-

сыщением водородом (плотность стехиометрического гидрида на 16,3 % меньше плотности чистого металла).

Таким образом, проведенные экспериментальные работы позволяют сделать следующие выводы:

1. Проведены экспериментальные работы по насыщению титановой дроби до требуемого содержания водорода при рабочем абсолютном давлении водорода менее атмосферного. Основная технологическая трудность при получении ДГТ связана с минимизацией трещинообразования в процессе поглощения дробью водорода.

2. Процесс насыщения дроби протекает со скоростью около  $3 \text{ дм}^3 \text{ Н}_2/\text{ч}$ . Резкого скачкообразного изменения температуры в процессе гидрирования дроби не наблюдалось.

3. Установлено, что снижение температуры нагрева на первом этапе гидрирования с  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  не оказало существенного влияния на качество получаемой ДГТ.

4. Изучен ряд характеристик ДГТ (массовая доля водорода; фазовый состав; тип кристаллической решетки; параметры элементарной ячейки; пикнометрическая плотность; микротвердость). Обнаружено, что образцы ДГТ, полученные на ФГУП «ПО "Маяк"», соответствуют требованиям ТУ по массовой доле водорода.