

УДК 543.632.43+546.112

Разработка технологии получения дроби титана гидрированной

**А. Н. Голубков, А. Ю. Баурин,
А. В. Бучирин, И. Л. Малков,
Р. К. Мусяев, А. А. Юхимчук**

Гидрид титана является одним из перспективных материалов, применяемых в системах биологической защиты ядерных энергетических установок. Приводятся материалы, полученные при разработке трех различных технологий получения гидрида титана на основе титановой дроби. Проведен сопоставительный анализ технологий, в результате которого для серийного производства рекомендована технология, в основе которой лежит синтез при постоянной температуре и постепенном повышении давления водорода.

Введение

Ядра легких элементов, например, водорода, являются эффективными замедлителями нейтронов и широко используются в системах биологической защиты ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Поэтому гидриды металлов с высоким содержанием водорода являются перспективными материалами для использования в этом качестве [1]. Из-за высокого содержания H_2 гидрид титана считается одним из наиболее эффективных материалов радиационной защиты, но изделия из гидрида, полученного методом порошковой металлургии, не обладают достаточной термической стойкостью и имеют недостаточно высокую температуру диссоциации, что требует их очехловки [1]. Поэтому предпочтение отдается так называемым компактным гидридам – гидридам в виде безпористых изделий достаточно большого размера, где удельная поверхность, через которую происходит газообмен, снижена. Такие гидриды имеют более высокую коррозионную стойкость и температуру эксплуатации [2]. Однако получение компактного гидрида титана не отличается простотой. Из-за изменения плотности в процессе поглощения водорода при обычно применяемых способах синтеза гидридов происходит растрескивание гидрида. Это приводит к снижению объемной плотности гидрида и его термической стойкости. Показано, что при наличии в гидриде титана трещин скорость его, например, окисления при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в ~ 2 раза выше, чем гидрида без трещин [2]. Поэтому разрабатываются специальные методы получения образцов гидрида титана, в которых трещины отсутствуют или их количество сведено до минимума. По этой же причине содержание водорода в титане обычно ограничивается массовой долей 3,15–3,6 %.

Целью настоящей работы являлась отработка нескольких технологий получения компактного гидрида титана на основе титановой дроби и выбор наиболее пригодной для промышленного использования.

1. Используемые материалы

В качестве исходного материала для получения дроби титана гидрированной (в дальнейшем – ДТГ) использовалась титановая дробь диаметром 0,2–0,63 мм или 0,63–1,6 мм, изготовленная из сплава ВТ1-0 методом центробежного распыления плазмой в среде смеси гелия и аргона. Исходная дробь представляет собой гранулы достаточно правильной сферической формы. Гидрирование дроби производилось техническим водородом марки А (ГОСТ 3022-80).

2. Результаты

2.1. Синтез при снижении температуры образца

В качестве одного из возможных методов синтеза компактного гидрида титана был отработан метод, при котором синтез гидрида производится при давлениях водорода менее 1 атм в условиях снижения температуры образца. Согласно этому методу к образцу, имеющему начальную температуру от 650 до 1100 °С, подается водород под давлением около 1 атм, после чего с небольшой скоростью производится снижение температуры [3, 4].

Методика экспериментов заключалась в следующем. Навеска дроби массой ~1,5 г засыпалась в кварцевую пробирку, подсоединенную к установке типа Сивертса. Активация образца производилась при температуре 700 °С в течение 2 ч в динамическом вакууме. При этой же температуре пробирка с образцом соединялась с емкостью с запасенным водородом, находящимся при начальном давлении ~1 атм. После прекращения изменения давления газа в емкости производилось охлаждение образца со скоростью 38–42 °С/ч до температуры 550 °С, после чего контакт образца с газом прерывался. Количество поглощенного образцом газа оценивалось по изменению давления газа в емкости, а также по результатам волюмометрического измерения количества выделившегося газа после сплавления пробы образца с медью.

Качество полученной дроби на отсутствие или наличие трещин оценивалось визуально с помощью стереомикроскопа Nikon SMZ 1500 при увеличении до x100 раз.

Описываемым методом было синтезировано 8 образцов, имеющих массовую долю H_2 в гидриде 3,2–3,4 %, что соответствовало заданной. Время контакта образцов с газом варьировалось от 3 до 15 ч, полное время синтеза, включая время активации и охлаждения образца до комнатной температуры, составляло от 6 до 24 ч.

При визуальном осмотре обнаружено, что все образцы имели значительное количество трещин, хотя трещины эти были относительно неглубоки и не доходили до центра дробинок. Количество этих трещин снижалось со снижением скорости охлаждения образца, что показывает возможность получения цельных образцов при снижении скорости охлаждения. Однако из-за значительного увеличения при этом времени синтеза метод, видимо, бесперспективен для промышленного использования.

2.2. Синтез в токе смеси He и H_2

Гидрирование титановой дроби в токе смеси инертного газа и водорода оправдано с точки зрения безопасности процесса. В случае, если концентрация H_2 в смеси не превышает 10 %, газовая смесь не является горючей. В частности, смеси инертного газа с добавкой 10 % H_2 широко

используются при сварочных работах в качестве защитно-восстановительной среды [5]. Применение для получения гидридов переходных металлов аргоноводородной смеси описано, например, в работе [6].

В работе использовалась смесь He и H₂ с концентрацией последнего 10 %. Использование He в качестве инертного газа было связано с необходимостью повышения теплопроводности смеси для снижения градиента температур в образце и повышения тем самым однородности содержания водорода в образце.

Методика получения гидрида состояла в следующем. Образец дробы массой 3–5 г помещался в проточную ампулу, активировался в течение 2 ч при 600 °С в динамическом вакууме, после чего температура образца изменялась до заданной и стабилизировалась. После этого через ампулу производилась прокачка газовой смеси. Скорость подачи газовой смеси в ампулу и давление газа в ней регулировались с помощью расположенных на входе и выходе регуляторов расхода газа. Выходящий из ампулы газ сбрасывался в атмосферу. Поток газа создавался с помощью мембранного насоса, который мог обеспечить в ампуле максимальное давление, равное 5 атм.

Исходя из состава газовой смеси (10 % протия) и максимального давления газа в ампуле 5 атм максимальное парциальное давление протия составляло ~0,5 атм. В соответствии с приведенными в литературе данными по соотношению $P-T-C$ (давление–температура–концентрация) для системы Ti–H [7], максимально возможная температура для этого давления, при которой возможно получение ДТГ с массовой долей газа не менее 3,2 %, была ограничена ~ 600 °С. Поэтому основная часть работы проводилась при этой температуре.

При проведении работы предполагалось, что при фильтрации в образец переходит весь содержащийся в смеси H₂, поэтому время проведения процесса рассчитывалось на основе объемного расхода газа в опыте и требуемого конечного содержания газа в образце (~373 см³/г Ti). После прекращения продувки газа через образец ампула охлаждалась и образец извлекался для анализов.

Полученная ДТГ изучалась под микроскопом на наличие трещин, сколов и других дефектов, образовавшихся в процессе гидрирования. Удельное газосодержание определялось путем сплавления образца с медью. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

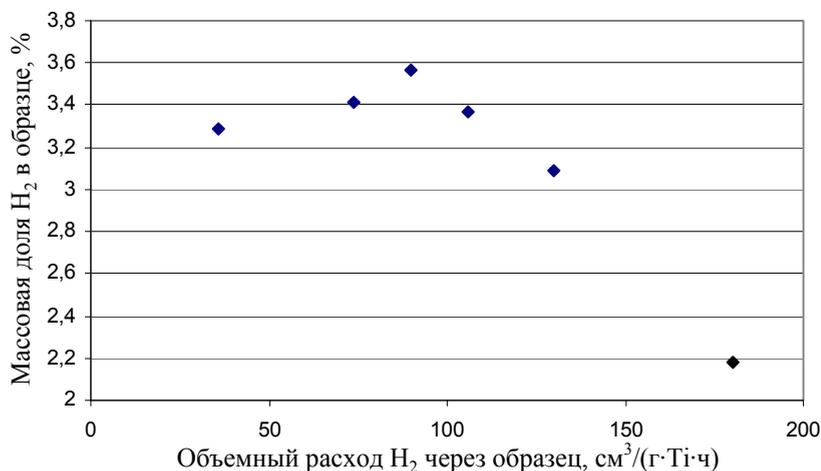
Экспериментальные данные при синтезе в токе смеси He и H₂

№	Температура гидрирования, °С	Объемный расход протия, см ³ /(г·Ti·ч)	Массовая доля H ₂ в образце, %	% дробин с дефектами	Время подачи газа, ч	Время общее, ч
1	600	36	3,29	нет	6,5	15,2
2	600	74	3,41	нет	5	13,7
3	600	90	3,57	2–8	4	12,7
4	600	106	3,37	> 8	3,5	12,2
5	600	130	3,09	2–8	3	11,7
6	600	180	2,18	> 8	2	10,7
7	570	74	3,41	> 8	5	13,7

Во всех проведенных опытах разрушений дробы отмечено не было. В случае, когда отдельные дробины имели трещины, они не приводили к общему разрушению и потере первоначальной геометрической формы дробин.

Из табл. 1 для образцов, гидрированных при 600 °С, видно, что с ростом скорости подачи газа к образцу увеличивается вероятность появления дефектов в образце. То же самое можно сказать и относительно снижения температуры, при котором производится гидрирование. В обоих случаях наиболее вероятной причиной этого является ухудшение условий для релаксации напряжений, возникающих в результате изменения объема при переходе «титан – гидрид титана».

На рисунке приведена построенная по данным табл. 1 зависимость содержания H_2 в ДТГ от объемного расхода H_2 через образец при 600 °С.



Зависимость содержания H_2 в ДТГ от объемного расхода H_2 через образец при 600 °С

Из рисунка видно, что максимальное содержание H_2 достигается при объемном расходе водорода $\sim 90 \text{ см}^3/(г \cdot Ti \cdot ч)$. Снижение содержания газа в образце при большем расходе H_2 , видимо, связано с кинетическими ограничениями, когда скорость поглощения при данных условиях недостаточна для полного извлечения H_2 из газовой смеси, прокачиваемой через образец.

Из табл. 1 видно (опыты 1 и 2), что при использовании метода синтеза в токе смеси $He + H_2$ удалось получить бездефектные образцы ДТГ с необходимым содержанием газа. Время взаимодействия газа с образцом при этом составляло 5–6,5 ч, а общее время получения образцов – 13,7–15,2 ч. Это меньше, чем требовалось для синтеза в условиях снижения температуры образца. Основной причиной возможности увеличения скорости синтеза, видимо, является то, что синтез производился в условиях постоянной температуры образца, когда температурные градиенты в нем меньше и меньше вероятность появления трещин. Однако дальнейшее снижение времени синтеза оказалось затруднительным из-за кинетических ограничений, связанных с извлечением H_2 из газовой смеси.

2.3. Синтез водородом при постоянной температуре образца

Был исследован метод синтеза компактного гидрида титана при постоянной температуре образца, но подаче к нему чистого H_2 . Хотя в этом случае процесс является пожаро- и взрывоопасным, отсутствуют кинетические затруднения, присущие методу синтеза смесью водорода с инертным газом.

Синтез осуществлялся на лабораторной установке в автоклаве, позволяющем работать при давлениях водорода до 10 атм. Масса образца составляла 15–20 г. Перед гидрированием образца проводилась его активация, заключающаяся в прогреве образца при повышенной температуре в вакууме. В данной работе способом активации прогрев образца осуществлялся при температуре от 320 до 700 °С в течение 1 ч. С целью сокращения времени получения образца его активация проводилась при той же температуре, при которой предполагалось проводить и его последующее гидрирование. Максимальное давление подаваемого в установку водорода составляло от 0,6 до 10 атм.

В результате работы при температуре образца 580–680 °С были получены бездефектные образцы с массовой долей H_2 3,12–4 %. Максимальное давление водорода, которое позволяет получить образцы указанного состава, может не превышать 1,7 атм. Использование такого давления считается относительно безопасным и не предъявляет каких-либо особых требований к проведению работ, устройству установок или помещений, в которых они расположены, со стороны Ростехнадзора [8].

Необходимое время подачи газа к образцу составило 1,4–4,4 ч, общее время приготовления образца – от 5,7 до 8,7 ч. По этому показателю метод оказался самым результативным из рассмотренных.

2.4. Сравнение исследованных технологий получения ДТГ

Проведен сопоставительный анализ преимуществ и недостатков рассмотренных технологий получения ДТГ. В табл. 2 приведены их основные характеристики.

Таблица 2

Основные характеристики технологий получения ДТГ

Характеристики	Технология получения ДТГ		
	Снижение температуры образца	Постоянная температура образца и подача смеси $He + H_2$	Постоянная температура образца и подача H_2
Температура образца, °С	Изменение от 700 до 550	580–600	580–700
Необходимое давление газа, бар	~1	~5	0,6–10
Общее время получения образцов, ч	6–24	14–15	6–9
Дефекты образца	да	да/нет	нет
Пожароопасность	да	нет	да
Опасность по требованиям Ростехнадзора	нет	да	нет

Из табл. 2 видно, что в случае проведения синтеза при постоянной температуре образца и использовании H_2 для получения компактного гидрида требуется наименьшее время. Качество получаемого гидрида (отсутствие дефектов) также наилучшее. Недостатком этой технологии является гидрирование образцов чистым водородом, отличающимся пожаро- и взрывоопасностью. Однако используемое давление водорода может быть небольшим, менее атмосферного.

Преимуществом технологии гидрирования смесью He и H_2 является пожаро- и взрывобезопасность. Однако из-за низкой концентрации водорода в смеси общее давление используемого газа должно быть достаточно высоким, превышающим 1,7 атм. Таким образом, установки, в которых может быть реализована эта технология, попадают под требования правил Ростехнадзора для сосудов, работающих под давлением.

Наконец, если сравнивать с рассмотренными выше технологиями технологию гидрирования в условиях снижения температуры образца, то, по нашему мнению, она не может быть рекомен-

дована для промышленного использования. Полученная по этой технологии ДТГ имела высокую степень дефектности в виде трещин отдельных дробин. Время, затрачиваемое на получение образца, максимально для рассматриваемых технологий. Оно вряд ли может быть снижено из-за необходимости постоянного изменения температуры образца. Так как гидрирование производится чистым водородом, процесс является пожаро- и взрывоопасным.

Учитывая вышесказанное, для получения ДТГ в промышленных масштабах рекомендована технология гидрирования дробы при постоянной температуре и подаче чистого водорода.

Список литературы

1. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. – М.: Атомиздат, 1973.
2. Борисовский А. Ф., Малюков Е. Е., Моломин В. И. и др. Некоторые свойства компактного гидрида титана как материала радиационной защиты // VIII International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides», ICHMS'2003, p. 384–387.
3. Брынза А. П., Патрушева А. Г., Кулик Л. Я. и др. Синтез и металлография сплавов системы титан-водород // Вопросы химии и химической технологии. – Харьков: Вища школа, 1973.
4. Рудских В. В., Волкова Т. С., Левченкова О. Н. и др. Гидрирование дробы титана при пониженном давлении водорода // V Международная конференция и Девятая Международная школа молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM'14». – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2015, с. 265–276.
5. Справочник сварщика / Под ред. В. В. Степанова. – М.: Машиностроение, 1975.
6. Пат. RU № 2229433, РФ, МКИ С01В6/02. Способ получения гидридов переходных металлов / М. Б. Макаров, В. И. Капитонов, В. В. Ершов и др. // Изобретения. Полезные модели. 2004, № 5.
7. San-Martin A., Manchester F. D. The H-Ti (Hydrogen-Titanium) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1987. Vol. 8, N 1.
8. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, ПБ 03-576-03.

Manufacturing technology development for hydrogenated titanium pellets

A. N. Golubkov, A. Yu. Baurin, A. V. Buchirin, I. L. Malkov,
R. K. Musyaev, A. A. Yukhimchuk

Metal hydrides, in particular, titanium hydrides are extensively used in biological protection systems of nuclear power plants. The paper presents the results of three production technologies for hydrogenated titanium pellets. The technique involving hydrogen delivery to heated titanium pellets upon activation, with the gas absorption rate regulated by the sample cooling rate, is examined herein as one of the hydrogenation techniques. The technology to produce the hydride, being under constant temperature, by passing the H₂ mixture with the inert gas(He) through a sample, is examined as another technique. The third technique under consideration involves maintenance of constant temperature of titanium pellets, to which hydrogen is delivered with the gradual increase in pressure to the specified value. The comparative analysis of advantages and drawbacks of these technologies was performed.