

ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ

М. В. Царев, Е. В. Забавин, В. В. Мокрушин, П. Г. Бережко

ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской области
tsarev@dep19.vniief.ru

В работе исследовано влияние цикла гидрирования и дегидрирования порошковых металлов на средний размер частиц и их распределение по размерам. Исследовались металлические порошки скандия марки СкМ-1-7, палладия марки ППд-1, и электролитического циркония. Исходные порошки подвергались термической активации с целью перевода металлов в активное состояние, после чего проводилось их насыщение водородом в количествах, соответствующих их поглотительной способности, а также последующее термическое разложение. Фракционный состав порошков в исходном состоянии, а также после однократного цикла гидрирования и дегидрирования определялся микроскопическим методом на анализаторе «Микан».

По результатам работы показано, что после гидрирования и последующего дегидрирования всех исследованных в работе металлических порошков средний размер их частиц отличается от исходного, при этом форма кривой распределения частиц по размерам также изменяется. Характер наблюдаемых отличий определяется природой металла и средним размером частиц исходного порошка.

Известно, что при взаимодействии водорода с образцами переходных металлов происходит образование гидридных фаз, сопровождающееся увеличением объема, возможным разрушением и измельчением образцов, с образованием порошкообразных гидридов металлов (см., например, [1]). Аналогичные явления отмечены и при гидрировании интерметаллических соединений (типа CaNi_5 и др.), когда из-за того же различия удельных объемов интерметаллида и его гидроксида процессы гидрирования-дегидрирования приводят к накоплению внутренних напряжений, растрескиванию и измельчению исходных образцов интерметаллидов [1, 2].

Средний размер частиц, образующихся в результате проведения циклов гидрирования-дегидрирования, зависит от числа этих циклов и имеет тенденцию после проведения определенного числа циклов оставаться примерно на некотором неизменном уровне [1, 2]. Например, по данным [1] для LaNi_5 зависимость среднего радиуса частиц от числа циклов гидрирования-дегидрирования выходит «на плато» после приблизительно 10 циклов, а, по другим данным [2] – после приблизительно ~ 80 циклов. Стабилизация среднего размера частиц от цикла к циклу сопровождается также увеличением реакционной способности порошка по отношению к водороду [3]. В случае порошка палла-

для получения полностью активированного и реакционноспособного состояния может потребоваться до 10 циклов гидрирования-дегидрирования [4]. Однако, например, для ванадия для стабилизации размера частиц порошка требуется от ~ 100 до ~ 120 циклов гидрирования-дегидрирования [2].

Представляют интерес также и данные по изменению среднего размера частиц порошков металлов после однократного гидрирования и дегидрирования. Например, в работе [5] с использованием ситового анализа исследовалось изменение гранулометрического состава частиц при проведении одного цикла гидрирования и дегидрирования при использовании в качестве исходных материалов частиц губчатого титана и порошка электролитического циркония [5]. В этой работе, в частности, показано, что при гидрировании и дегидрировании порошка электролитического циркония средний массовый размер его частиц может как уменьшаться, так и увеличиваться в зависимости от условий проведения указанных процессов [5].

В представляемом докладе приведены предварительные результаты продолжающихся в настоящее время исследований по изучению влияния процессов гидрирования и дегидрирования порошковых металлов различной природы с разными размерами частиц в исходном состоянии на их фракционный состав. К настоящему времени изучено изменение размеров частиц металлических порошков палладия ППд-1 и электролитического циркония после их гидрирования, а также гидрида скандия, полученного из металлического скандия СкМ-1-7, после его дегидрирования. Такой выбор объектов исследования обусловлен использованием вышеназванных материалов для решения конкретных прикладных задач.

Эксперименты по сорбции и десорбции водорода данными материалами проводилось на установке типа Сивертса [6]. В нашем случае это была стеклянная вакуумная установка с мерными емкостями, соединенными с реакционной кварцевой ампулой и ртутным манометром стеклянными трубопроводами. Для перевода металлов в активное состояние по отношению к водороду исходные металлические порошки предварительно активировали путем вакуумного отжига [7]. Отжиг проводился при остаточном давлении в системе не более $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. при температуре 150°C в течение одного часа в случае порошка палладия, и при 450°C в течение трех часов в случае порошка циркония. Согласно микроскопическому анализу никаких изменений во фракционном составе данных порошков после их вакуумного отжига не происходило, то есть спекание частиц в данных условиях отсутствовало. Нагрев кварцевых ампул с материалами осуществляли с помощью шахтных печей сопротивления. После окончания активации порошки охлаждались до комнатной температуры в режиме естественного охлаждения.

Насыщение порошков проводили высокочистым водородом, начальное давление которого над образцами составляло величину от $\sim 0,2$ до $\sim 0,8$ атм. Газ подавали на активированные порошки после их остывания до комнатной температуры в режиме естественного охлаждения. Реакцию гидрирования проводили до прекращения изменения давления в системе с использованием (в случае циркония) и без использования (в случае палладия) дополнительного внешнего нагрева ампулы с образцом. После гидрирования металла ампулу

извлекали из установки и отбирали пробу порошка для проведения анализа его дисперсности. Термическое разложение гидрида скандия проводили в этой же установке путем нагрева порошка до прекращения изменения давления в системе.

Дифференциальные и интегральные кривые числового распределения частиц порошков по размерам для каждого исследованного материала (металла и его гидрида) определялись микроскопическим методом. Для получения достоверных и воспроизводимых данных о фракционном составе порошков микроскопический анализ каждого материала проводился не менее двух раз с подсчетом не менее 2000 частиц за одно измерение, с последующим усреднением полученных результатов с помощью специального программного обеспечения. Полученные данные представлены на рис. 1–3.

Из интегральных кривых, приведенных на рис.1, видно, что после гидрирования порошка палладия марки ППД-1 размер его частиц в общей массе несколько увеличивается, что соответствует смещению кривых на рисунке в область больших размеров. Соответствующим образом заметно увеличивается и средний размер частиц порошка, определенный по 50-% уровню интегральных кривых (см. табл.). Сравнение максимумов дифференциальных кривых показывает гораздо большее их смещение в сторону больших размеров частиц, что отражает произошедшие изменения в форме кривой распределения. При этом из дифференциальных кривых также видно, что на фоне общего увеличения размеров основной массы частиц содержание мелкой фракции (< 10 мкм), напротив, несколько увеличивается. Наблюдаемые эффекты могут объясняться «распуханием» основной массы частиц палладия после их насыщения водородом, а также раскалыванием мелких частиц вследствие внутренних напряжений, образующихся в порошке после его насыщения водородом.

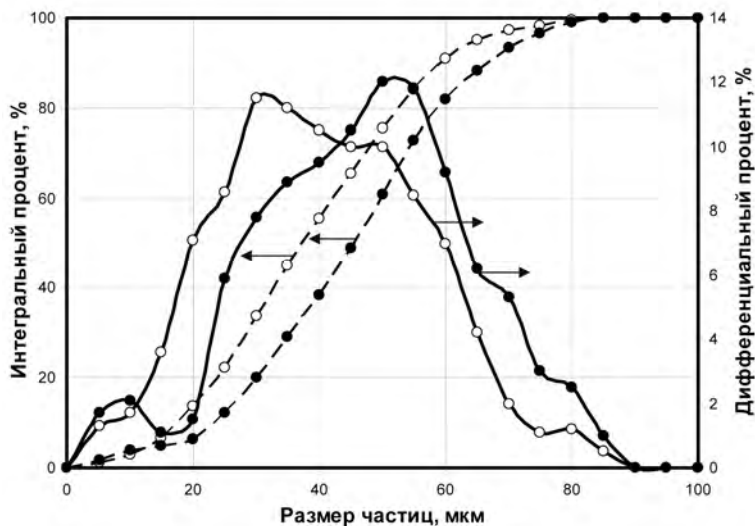


Рис. 1. Числовое распределение по размерам частиц порошка палладия ППД-1 до и после гидрирования: ○ – исходный порошок палладия; ● – порошок гидрида палладия

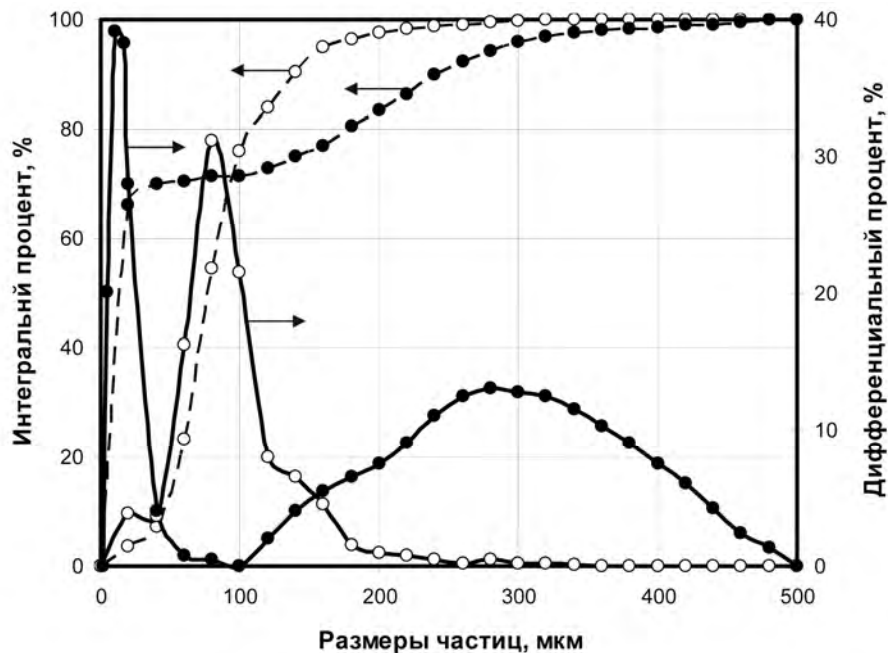


Рис. 2. Числовое распределение по размерам частиц порошка электролитического циркония до и после гидрирования: \circ – исходный порошок циркония; \bullet – порошок гидроксида циркония

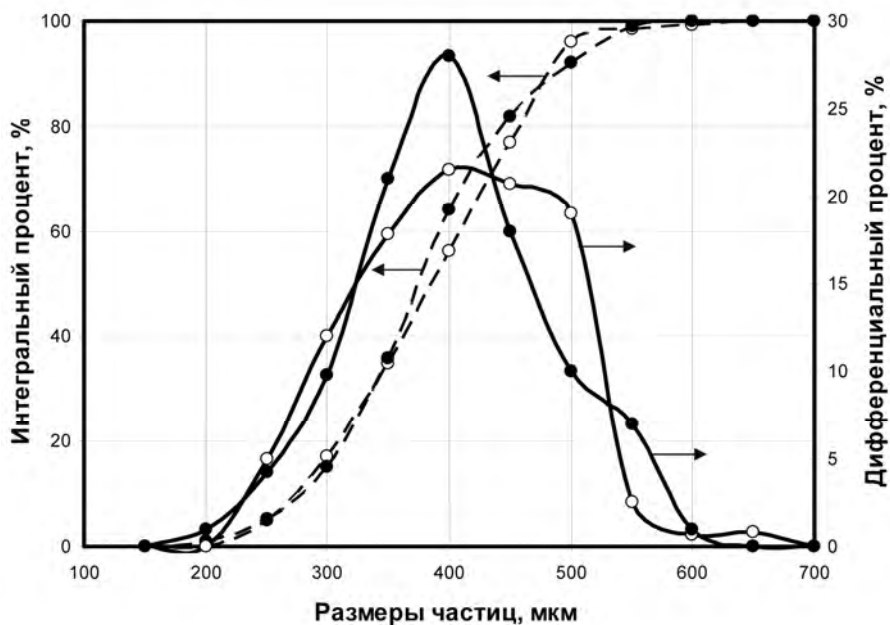


Рис. 3. Числовое распределение по размерам частиц порошка гидроксида скандия до и после его дегидрирования: \circ – исходный порошок; \bullet – порошок после дегидрирования

Линейные размеры частиц исследованных порошков

Металл	Палладий		Цирконий		Скандий	
	Исходный порошок	После гидрирования	Исходный порошок	После гидрирования	Гидрид	После разложения
Средний размер частиц, мкм	37	45	75	18	378	362
Размер частиц, соответствующий максимуму на дифференциальной кривой, мкм	29	50	78	20 (1) 290 (2)	400	400

Совершенно иная картина наблюдается в случае гидрирования порошка электролитического циркония. Из рис. 2 видно, что и интегральная, и дифференциальная кривые числового распределения частиц порошка циркония по размерам отражают сильные отличия, произошедшие с фракционным составом данного материала после гидрирования. Полученные данные свидетельствуют, что распределение частиц по размерам после гидрирования становится бимодальным, что, вероятно, отражает конкурирование процессов «распухания» частиц порошка и, возможно, их частичного спекания, с процессами «раскалывания» частиц на более мелкие за счет внутренних напряжений, образующихся в материале при внедрении в его структуру водорода. При этом основная масса частиц исходного порошка имела линейные размеры в диапазоне от ~50 до ~120 мкм, а после гидрирования основной фракцией порошка стала фракция < 40 мкм. Такие, на первый взгляд, резкие различия в полученных нами результатах с результатами работы [5] на самом деле объясняются использованием двух различных методов определения фракционного состава исследуемых порошков. В работе [5] таким методом являлся ситовой анализ, дающий в итоге массовое распределение частиц по размерам, а в нашем же случае таким методом являлся метод микроскопического анализа, дающий числовое распределение частиц по их линейным размерам. Вследствие того, что ситовой анализ, проведенный в работе [5] (наименьший размер ячеек использованных сит составлял 200 мкм), не чувствителен к изменениям, происходящим с мелкой фракцией порошкового материала, его использование не позволило авторам этой работы сделать вывод о значительных изменениях в размерах частиц мелких фракций порошка циркония после его гидрирования и дегидрирования. В то же время числовое распределение частиц по размерам, получаемое методом микроскопического анализа, является очень чувствительным именно к изменению числа частиц порошка (в том числе и мелких), что в данном случае позволило зафиксировать появление двух максимумов на кривой распределения частиц по размерам.

Интерес представляет также сравнение фракционного состава порошковых гидридов металлов до и после их термического разложения. В данной работе такое сравнение было проведено на примере порошка гидрида скандия. Как следует из интегральных кривых на рис. 3 и данных таблицы, термическое разложение данного материала приводит к незначительному уменьше-

нию среднего линейного размера частиц порошка (на $\sim 4\%$). В то же время форма дифференциальных кривых изменяется более существенно, и свидетельствует о заметном увеличении содержания фракции 350–450 мкм по сравнению с исходным порошком при сохранении положения максимума на дифференциальной кривой (см. табл.).

Таким образом, в представляемой работе показано, что в зависимости от природы порошка и размера его частиц в исходном состоянии, фракционный состав порошковых металлов и их гидридов после гидрирования или дегидрирования может изменяться как в меньшей, так и в большей степени, причем характер этих изменений может быть различным. В случае насыщения водородом исходного металлического порошка на характер этих изменений могут влиять режимы активации исходного металла, условия его гидрирования, определяющие скорость тепловыделения в единице объема материала, геометрия аппарата для активации и насыщения и так далее. В случае термического разложения порошковых гидридов такими факторами могут являться температура и условия термического разложения, скорость нагрева материала до температуры разложения, число ранее проведенных циклов гидрирования-дегидрирования материала и так далее. При этом очевидно, вследствие большого количества такого рода факторов для получения максимально достоверных и воспроизводимых экспериментальных данных, касающихся данного вопроса, необходимо проведение целенаправленных всесторонних исследований в данном направлении.

Авторы благодарят Н. В. Анфилова, А. А. Кузнецова, А. С. Буланникова, А. В. Сисяева и П. Е. Половинкина за помощь в организации и проведении работ, а также К. В. Коршунова за помощь при подготовке материалов для доклада.

Список литературы

1. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов. М.: Металлургия. 1986.
2. Вербецкий В. Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов: Автореф. дисс. на соискание ученой степени докт. хим. наук. М.: 1988.
3. Wiswall R. Hydrogen storage in metals. Hydrogen and Metals II. Application-oriented properties. Springer Verlag: Berlin – Heidelberg – N.Y., 1978 // Topics in Applied Physics. 1979. Vol. 29. P. 213.
4. Gan Li, Guangda Lu, Guoqiang Jiang. The displacement of hydrogen-deuterium at high flow rate in palladium particle bed // Fusion Science and Technology. 2002. Vol. 41, N 3. Part 2. P. 1112–1115.
5. Бережко П. Г., Тарасова А. И., Кузнецов А. А., Анфилов Н. В., Кремзуков И. К., Лещинская А. Г. Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов // Альтернативная энергетика и экология. 2006, №11, С. 46–55.
6. Stout V. L., Gibbons M. D. Gettering gas by titanium // Journal of Applied Physics. 1955. Vol. 26, N 12. P. 1488.
7. Артемова Л. Н., Власова М. П., Голубев А. В., Крекнин Д. А., Селезнев А. А. Влияние температуры отжига на кинетику взаимодействия титана с водородом // Известия Академии наук СССР. Металлы. 1989. № 5. С. 200–201.