

ВЫБОР РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА

*В. В. Мокрушин, М. В. Царев, А. С. Буланников, П. Е. Половинкин,
П. Г. Бережко*

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

В докладе представлены литературные, расчетные и экспериментальные данные, полученные при выборе и отработке оптимальных режимов вакуумного отжига и последующего гидрирования порошка электролитического циркония с целью получения из него порошков гидрида циркония с атомным отношением $[H]/[Zr] \sim 1,90$. С помощью резистометрических измерений и анализа литературных данных по значениям коэффициентов диффузии кислорода в цирконии был выбран и обоснован оптимальный режим вакуумного отжига исходного металлического порошка, который необходим для перевода металла в активное состояние по отношению к изотопам водорода. В ходе экспериментальной проверки была подтверждена эффективность выбранного режима, а также показана целесообразность использования титанового геттера для поглощения остаточного кислорода из объема используемой установки. В результате экспериментальной отработки последующего насыщения активированного циркония водородом предложена схема проведения данного процесса, обеспечивающая получение гидрида с требуемым атомным отношением.

Гидриды переходных металлов традиционно вызывают большой интерес исследователей как класс веществ, обладающих во многом уникальными характеристиками, определяющими их широкое применение в водородной энергетике [1, 2]. Интерес к практическому использованию гидридов переходных металлов постоянно растет [3], что, в свою очередь, обуславливает необходимость всестороннего изучения данных материалов, в том числе с целью установления взаимосвязи между их физико-химическими свойствами и условиями получения.

Хорошо известно, что для получения гидрида металла по прямой реакции с водородом металл необходимо предварительно перевести в активное состояние по отношению к изотопам водорода, например, путем термической обработки в вакууме [4, 5]. Целью данной работы являлось теоретическое исследование процесса предварительного вакуумного отжига порошка металлического циркония с целью дальнейшего получения его гидрида, и последующая экспериментальная проверка теоретически обоснованных режимов проведения указанных процессов.

Известно, что наличие оптимального режима активации поверхности металла при его вакуумном отжиге связано с конкурированием процессов

очистки поверхности (за счет десорбции, а также растворения в объеме металла поверхностных примесей), с процессами отравления поверхности (за счет окисления и адсорбции агрессивных компонентов газовой среды, неизбежно присутствующими в системе при динамическом вакуумировании) [4, 5]. В более «мягких» режимах очистка поверхности металла еще недостаточна для обеспечения необходимой химической активности образца по отношению к изотопам водорода, а в более «жестких» режимах очистка не достигается из-за интенсификации процессов, приводящих к пассивации его поверхности.

В случае гидридов переходных металлов задача установления оптимальных условий их получения из металлических порошков заключается в поиске режима вакуумного отжига, который бы обеспечивал, с одной стороны, эффективную очистку поверхности частиц исходного порошка от оксидных слоев и адсорбированных примесей, а с другой стороны, исключал бы спекание частиц как во время активации, так и во время гидрирования. Последнее требование связано с тем, что процесс гидрирования металла является экзотермическим, и тепло, выделяющееся при гидрировании, приводит к дополнительному разогреву материала. В результате этого температура, при которой начинает происходить поглощение водорода металлом, суммируется с температурой разогрева от тепла химической реакции, что приводит к реализации в системе значительно более высоких температур, чем начальная температура гидрирования, и способствует спеканию частиц. Таким образом, оптимальный режим вакуумного отжига переходного металла должен приводить к гарантированному растворению оксидных пленок на поверхности его частиц и обеспечивать тем самым возможность начала процесса гидрирования при комнатной температуре без предварительного нагрева от внешнего источника тепла.

Теоретический подход к выбору оптимального режима активации переходного металла в данной работе заключался в использовании формулы (1), полученной одним из авторов настоящего доклада в работе [5]:

$$\Delta\delta_p = \frac{2(c_n - c_0)}{3c_s^0\sqrt{\pi}}\sqrt{D\tau}, \quad (1)$$

где $\Delta\delta_p$ – изменение толщины оксидной пленки за счет растворения кислорода в металле; c_0 – начальная концентрация кислорода в металле; c_n – концентрация кислорода на границе раздела оксид-металл; c_s^0 – начальная концентрация кислорода в оксиде; D – коэффициент диффузии кислорода в металле; τ – время.

Для использования данной формулы необходимо знать зависимость коэффициента диффузии кислорода в соответствующем металле от температуры, определяемую выражением (2), а также среднестатистическое значение толщины оксидной пленки δ на частицах порошкового металла:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Применительно к металлическому цирконию параметры зависимости (2) были заимствованы из монографии [6]. Согласно данным этой работы, значения энергии активации диффузии и коэффициент диффузии кислорода в цирконии, определенные по градиенту кислорода в случае диффузии по границам зерен в интервале температур от 400 до 700 °С, составляют соответственно $E = 29,8$ ккал/моль и $D_0 = 9,15 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Для определения среднестатистической толщины оксидной пленки на поверхности частиц металлического циркония в данной работе использовался способ определения толщины покрытия на частицах порошковых металлов методом резистометрии, описанный в изобретении [7]. Теоретической основой данного изобретения являются материалы, представленные в работах [5, 8–11]. Суть этого метода заключается в следующем. Представление беспористой структуры металла, покрытого оксидной пленкой, в виде матричной системы [11], состоящей из двух фаз – оксидной, в качестве матричной фазы, и металлической фазы в качестве включений, позволяет моделировать проводящую систему реальных металлических порошков при условии разрыва матричной фазы и образования контактных зон между включениями [8]. Такой подход позволяет оценивать степень окисленности металлических порошков по расчетному параметру δ , представляющему собой условную толщину оксидного покрытия на поверхности частиц металлических порошков [7].

Определение условной толщины оксидного покрытия по изобретению [7] включает в себя все методические подходы, связанные с определением резистометрических параметров порошков, описанные в работах [9, 10]. Дальнейшие расчеты проводятся также по схеме, описанной в [7]. При этом величина относительной площади проекции незранированной оксидом поверхности частиц в беспористой системе (относительного контактного сечения металлических включений) α_m определяется как отношение электропроводности окисленного металла к электропроводности чистого металла в беспористом состоянии. Далее определяют значение объемной концентрации металлической фазы v_m в системе как среднеарифметическое значение, рассчитанное по формулам (3) и (4) из работы [8]:

$$\gamma_{\text{бп}} = 1 / \left(\frac{1 - v_m^{1/3}}{(\gamma_m - \gamma_0) \alpha_m + \gamma_0} + \frac{v_m^{1/3}}{(\gamma_m - \gamma_0) v_m^{2/3} + \gamma_0} \right), \quad (3)$$

$$\gamma_{\text{бп}} = \gamma_0 \left(1 - v_m^{2/3} \right) + \frac{\gamma_m v_m^{1/3} \left(\gamma_0 v_m^{2/3} + \alpha_m (\gamma_m - \gamma_0) \right)}{\gamma_m v_m^{1/3} + (\gamma_0 - \gamma_m) v_m^{2/3} + \alpha_m (\gamma_m - \gamma_0)}. \quad (4)$$

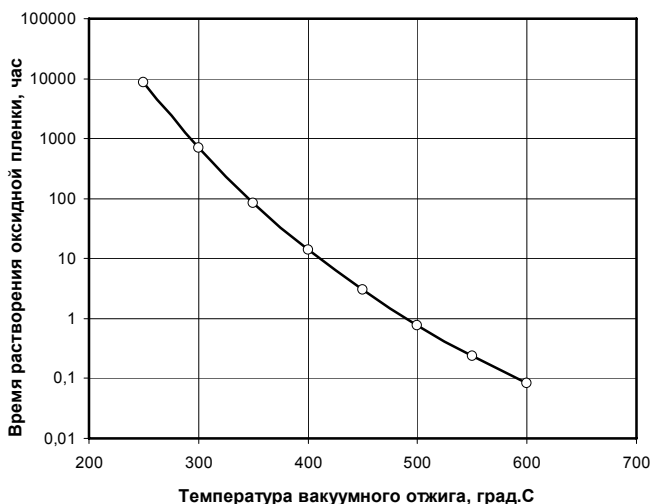
Толщину оксида δ определяют для кубической элементарной ячейки проводящей матричной системы [7, 8]:

$$\delta = \frac{1}{2} d \left(1 - v_m^{1/3} \right), \quad (5)$$

где d – средний диаметр частиц порошка.

В данной работе объектом исследований являлся порошок электролитического циркония, в исходном состоянии имеющий средний линейный размер частиц ~ 165 мкм. Согласно проведенному микроскопическому анализу частицы циркония имели преимущественно округлую форму, диапазон изменения коэффициента формы отдельных частиц, оцениваемый по методу [12], составлял 1,1–1,9. Среднестатистическая толщина оксидного покрытия на частицах, определенная путем обработки резистометрических измерений порошка циркония по описанному выше способу составляла величину ~ 44 нм.

Подстановка имеющихся данных в уравнения (1) и (2) позволила определить, за какое время вакуумного отжига оксидная пленка указанной толщины растворится в объеме частиц циркония при различных температурах. В результате этих расчетов были получены пары значений $T - \tau$, из которых можно выбрать приемлемый режим активации. В графическом виде эти данные приведены на рисунке.



Зависимость времени растворения оксидной пленки от температуры вакуумного отжига порошка циркония

Исходя из рисунка нами был выбран режим активации, который заключался в вакуумном отжиге металла при температуре 450 °С в течение 3 ч. Выбор именно этого режима был обусловлен наличием данных о заметных эффектах окисления металла в процессе вакуумного отжига при более высоких температурах [5], и необходимостью исключения заметного спекания частиц при приемлемой длительности процесса активации.

Экспериментальная проверка эффективности теоретически обоснованного режима активации циркония проводилась путем гидрирования электролитического порошка по методу Сивертса, описанному, например, в работе [2]. Порошок металла засыпался в герметичный аппарат из нержавеющей стали, который помещался на вакуумную установку. Остаточное давление в системе после ее вакуумирования не превышало $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. С целью предот-

вращения возможного окисления порошка образующегося гидрида кислородом воздуха все операции по разборке аппарата проводились в среде осушенного аргона. Атомное отношение $[H]/[Zr]$ в образующемся гидриде определялось волюмометрически по объему водорода, поглощенному навеской металлического циркония известной массы.

В процессе экспериментальной проверки выбранных условий проведения вакуумного отжига и последующего гидрирования электролитического циркония были получены три опытные партии гидрида, отличающиеся режимами активации исходного металла. Две партии гидрида были получены при использовании теоретически обоснованного режима вакуумного отжига металла, а одна партия для сравнения была проактивирована в более «мягком» режиме. Условия проведения экспериментов, а также полученные в них результаты сведены в таблицу.

Результаты экспериментальной проверки теоретически выбранных условий получения порошков гидрида циркония

Опытная партия	№1	№2	№3
Условия вакуумного отжига металлического циркония	300 °С в течение 4 ч	450 °С в течение 3 ч	450°С в течение 3 часов с титановым геттером
Количество газа, поглощенное активированным металлом при отсутствии внешнего нагрева (% объемный от общего поглощенного количества)	0 (при комнатной температуре газ не поглощал; поглощение началось после нагрева металла до 420 °С)	83 (остальные 17 % поглотились после нагрева металла до 450 °С)	83 (остальные 17 % поглотились после нагрева металла до 350 °С)
Визуальное описание полученного порошка гидрида	Серебристо-серый порошок с наличием спекшихся агломератов	Серебристо-серый порошок с синечерным слоем на поверхности насыпного конуса	Серебристо-серый порошок во всем объеме насыпки
Атомное отношение $[H]/[Zr]$ в полученном гидриде	1,93	1,89	1,89

Как видно из таблицы, полученные экспериментальные данные подтверждают выводы, сделанные выше. Из таблицы видно, что проведение вакуумного отжига при относительно низкой температуре (300 °С) приводит к тому, что подача газа на активированный металл после его охлаждения не приводит к началу поглощения водорода. Для начала поглощения необходимо нагреть порошок до ~ 420 °С, в результате чего основное количество газа сорбируется при достаточно высокой температуре, что приводит, в итоге, к частичному спеканию частиц порошка. При этом, однако, как видно из таблицы, данный «мягкий» режим вакуумного отжига позволяет получить гидрид с максимальным атомным отношением $[H]/[Zr]$. Следует заметить, что соглас-

но теоретическим оценкам (см. рисунок), проведение вакуумного отжига при температуре 300 °С требует очень большого времени для эффективного растворения окисных пленок на частицах (~ 900 ч).

Увеличение температуры вакуумного отжига с 300 °С до 450 °С позволяет провести основную часть процесса гидрирования активированного порошка начиная с комнатной температуры. В этом случае цирконий поглощает основное количество газа (83 %) без предварительного нагрева системы, что подтверждает справедливость теоретических оценок. Оставшаяся часть водорода (17 %) поглощается при нагреве системы до ~ 450 °С. Это позволяет избежать перегрева материала и тем самым исключает спекание частиц. Однако в этом случае относительно высокая температура вакуумного отжига приводит к проявлению негативных эффектов, связанных с заметным окислением слоя частиц порошка, находящегося на поверхности насыпного конуса в аппарате для насыщения, которые заключаются в окрашивании этого слоя в синечерный цвет.

С целью устранения негативного влияния окисления на качество получаемого гидрида третью опытную партию порошка отжигали в аналогичном режиме, однако вместе с исходным цирконием помещали в аппарат отдельную емкость с порошком титанового геттера в соответствии с изобретением [13]. Поскольку известно, что титан переходит в активированное состояние в более «мягких» условиях, чем цирконий [5], было сделано предположение, что в условиях активации циркония титановый геттер будет активно поглощать из системы остаточный кислород. Как показал проведенный эксперимент, сделанное предположение оказалось верным, и полученный порошок гидрида циркония не имел синечерного поверхностного слоя, обусловленного окислением металла. Кроме того, поглощение водорода, активно начавшееся при комнатной температуре без дополнительного нагрева, как и в случае опытной партии № 2, закончилось поглощением 83 % газа. Однако, по сравнению с предыдущей партией, оставшиеся 17 % водорода поглотились после нагрева системы до ~ 350 °С вместо ~ 450 °С, что также является подтверждением эффективности использования титанового геттера [13].

Таким образом, с помощью резистометрических измерений и анализа литературных данных по значениям коэффициентов диффузии кислорода в цирконии был выбран и обоснован оптимальный режим вакуумного отжига порошка металлического циркония, позволяющий эффективно проводить активацию исходного металла, исключая спекание его частиц. В ходе экспериментальной проверки была подтверждена эффективность выбранного режима, а также показана целесообразность использования титанового геттера для поглощения остаточного кислорода из объема используемой установки.

Авторы выражают благодарность Н. В. Анфилову, А. А. Кузнецову и А. В. Сисяеву за помощь в организации и проведении экспериментальных работ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра по проекту МНТЦ № 2272.

Список литературы

1. Мюллер В., Блэкледж Д., Либовиц Дж. Гидриды металлов. М.: Атомиздат, 1973, 432 с.
2. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов. М.: Metallurgia, 1986, 129 с.
3. Алексеева О. К., Падурец Л. Н., Паршин П. П., Шилов А. Л. Журнал неорганической химии, 2007. Т. 52, № 1. С. 34–38.
4. Артемова Л. Н., Власова М. П., Голубев А. В. и др. Влияние температуры отжига на кинетику взаимодействия титана с водородом. Известия АН СССР. Металлы. 1989, № 5. С. 200–201.
5. Мокрушин В. В. Теория обобщенной проводимости гетерогенных систем и резистометрическое исследование окисления порошковых металлов в пористом состоянии. Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Москва, 24–27 июня 2002 г. Черногловка: РИО ИСМАН, 2002. С. 268–274.
6. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир. 1975, 400 с.
7. Мокрушин В. В., Бережко П. Г., Ярошенко В. В., Голубев В. А., Баландин В. А. Способ определения толщины покрытия на частицах порошкообразных материалов. Изобретение. А. с. № 1598600, 1990 // Бюлл. Изобр. 1999, № 23.
8. Мокрушин В. В. Модель обобщенной проводимости гетерогенных систем. Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ, № 5296, 1996, 6 л.
9. Мокрушин В. В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов. Доклады Академии наук. № 3. Т. 357. 1997. С. 332–334.
10. Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Обобщенная проводимость порошковых гетерогенных систем и теория перколяции. Доклады Академии наук, № 4. Т. 368. 1999. С. 470–473.
11. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. Журнал технической физики. 1951. Вып. 6. С. 667–677.
12. Пористые проницаемые материалы. Справочник. Под ред. С. В. Белова. М.: Metallurgia, 1987, 335 с.
13. Мокрушин В. В., Голубев В. А., Плотников Ю. И., Усков А. А. Способ хранения объектов. А.с. № 1809962, 1993 // Бюлл. Изобр. 1995, № 19.