

## СИНТЕЗ ГИДРИДОВ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

*Е. Ф. Искандарова, В. В. Рудских, В. И. Капитонов*

ФГУП «ПО "Маяк", г. Озерск, Челябинская область

В представленной работе показана принципиальная возможность гидрирования *d*-элементов IV группы взрывобезопасной смесью инертного газа и водорода, аргоно-водородной смесью, с содержанием водорода в инертном газе не более 7 об. % до содержания водорода, близкого к стехиометрическому.

### Введение

Традиционно гидриды металлов получают прямым гидрированием металла чистым водородом. Недостатками данного метода являются высокая пожаровзрывоопасность процесса гидрирования вследствие использования водорода под давлением выше атмосферного и большая погрешность при получении гидридов с заданным содержанием водорода.

В данной работе представлен способ получения гидридов *d*-элементов IV группы на примере циркония, исключаящий необходимость работы с оборудованием под высоким давлением. В предложенном методе гидрирование ведется при атмосферном давлении пожаровзрывобезопасной смесью инертного газа и водорода – аргоно-водородной смесью с содержанием водорода не более 7 об. %, в протоке газа через аппарат с гидрируемым металлом, что позволяет упростить аппаратное оформление технологического процесса и не предъявлять специальных требований к помещению по пожаровзрывобезопасности.

### Объект исследования и задачи

Объектами исследования выступали порошок циркония электролитического марки ПЦЭ-ЗР [1] и сплав циркония с ниобием марки Э-110 [2] в виде металлической стружки толщиной 0,3–0,5 мм.

В работе была поставлена задача получить гидрид циркония с содержанием водорода близким к стехиометрическому.

### Аппаратурное оформление

Известно, что цирконий обратимо поглощает водород в количествах, уменьшающихся с повышением температуры при постоянном давлении водорода [3]. Изотермы абсорбции водорода цирконием изображены на рис. 1. Процесс заканчивается образованием соединений внедрения – гидридов, механические свойства которых существенно отличаются от свойства исходного металла.

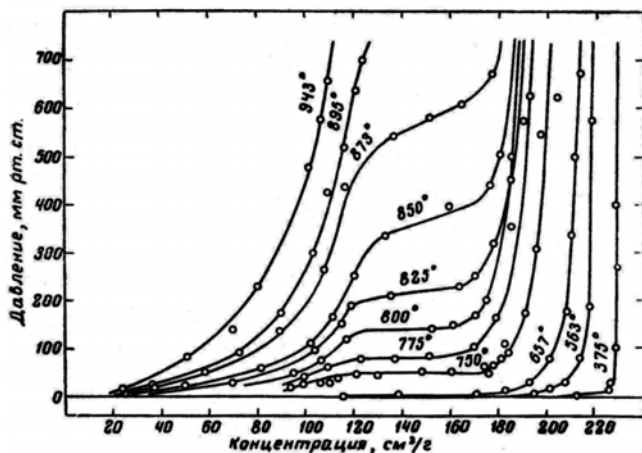


Рис. 1. Изотермы абсорбции водорода цирконием [3]

Для гидрирования порошка электролитического циркония и металлической стружки сплава циркония с ниобием марки Э-110 в потоке инертного газа-носителя была использована лабораторная термогравиметрическая установка. Технологическая схема термогравиметрической установки изображена на рис. 2.

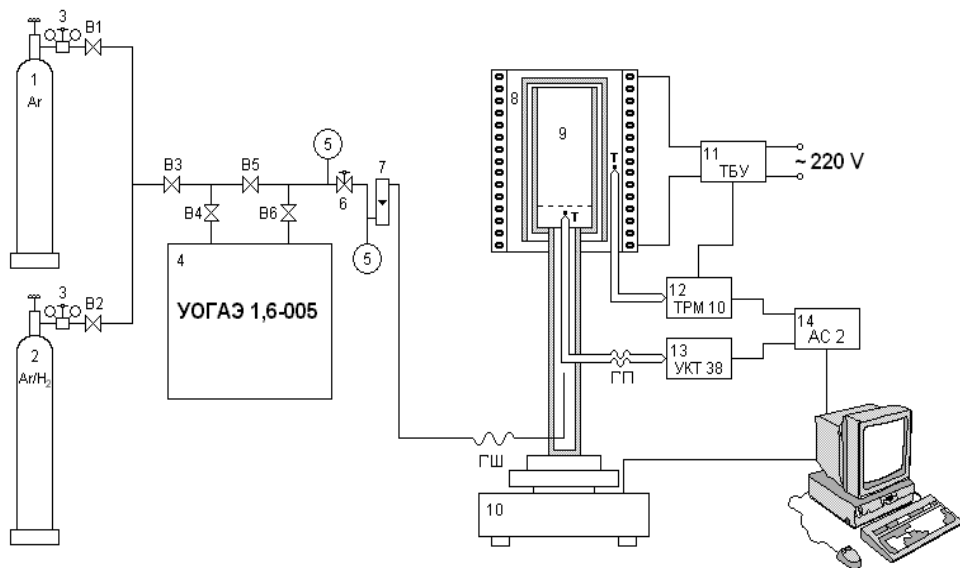


Рис. 2. Технологическая схема лабораторной термогравиметрической установки: В1 – В6 – вентили; Т – термopа; ГШ – гибкий шланг; ГП – гибкий провод; 1 – баллон с аргоном, 2 – баллон с аргоно-водородной смесью; 3 – редуктор; 4 – установка глубокой очистки газов УОГАЭ 1,6-0,005; 5 – манометр, 6 – вентиль тонкой регулировки; 7 – ротаметр; 8 – печь сопротивления; 9 – реактор; 10 – электронные весы «Sartorius»; 11 – тиристорный блок управления; 12 – измеритель-регулятор температуры ТРМ 10; 13 – измеритель температуры многоканальный УКТ 38; 14 – адаптер сети АС 2

Процесс гидрирования проводили в выполненном из стали 12X18H10T проточном аппарате – реакторе «с проходным слоем» объемом  $\sim 100 \text{ см}^3$ , размещенном в шахтной печи сопротивления. При гидрировании электролитического порошка циркония материал помещали в аппарат на четырех реакционных тарелках с сетчатым дном, при гидрировании сплава циркония с ниобием стружку засыпали на  $\frac{2}{3}$  объема аппарата.

Компримированный аргон и аргоно-водородную смесь предварительно очищали от примесей кислорода и влаги на установке глубокой очистки газов УОГАЭ 1,6-005 и через вентиль тонкой регулировки и ротаметр подавали в реактор. Смесь продували при атмосферном давлении через слой металла при температуре образования гидрида. Линейная скорость газа была установлена, исходя из минимизации пылеуноса, и составила  $1 \text{ см/с}$ .

Аппарат гидрирования подключали к газовым линиям посредством гибких тонких полимерных трубок, что позволило разместить его на платформе электронных прецизионных весов и проводить взвешивания по ходу процесса гидрирования. В работе использовали электронные прецизионные весы LP 3200D фирмы «Sartorius» с верхним пределом взвешивания  $2200 \text{ г}$  и погрешность измерения  $0,001 \text{ г}$ .

Температуру в печи сопротивления и реакторе контролировали с помощью хромель-алюмелевых термопар. Регулирующую термопару печи соединяли с цифровым микропроцессорным измерителем-регулятором температуры ТРМ 10. Требуемое значение рабочей температуры вводили в память регулятора, с помощью которого в автоматическом режиме разогревалась печь и поддерживалось выставленное значение температуры. Показания измерительной термопары, размещенной внутри реактора, контролировали многоканальным цифровым измерителем-регистратором температуры УКТ 38.

Измеритель-регистратор температуры и электронные весы посредством интерфейса RS-232C были связаны с персональным компьютером. Результаты измерений с помощью специального программного обеспечения считывались и протоколировались в файл данных. По завершении эксперимента накопленные данные обрабатывали в универсальном пакете математических программ SciLab.

Непрерывный контроль за ходом процесса гидрирования осуществляли, выполняя периодические взвешивания реактора. По достижении заданного значения содержания водорода в цирконии процесс гидрирования прекращали. Содержание водорода в цирконии рассчитывали по формуле 1:

$$C_i = \frac{(m_i - m_0)V_n}{M_{H_2}(m_i - m_0 + m_{zr})}, \quad (1)$$

где  $C_i$  – содержание водорода в порошке в текущий момент времени,  $\text{см}^3\text{H}_2/\text{г}$  порошка;  $m_i$  – показания весов в текущий момент времени, г;  $m_0$  – показания весов в начальный момент времени (в момент переключения на аргоно-водородную смесь), г;  $m_{zr}$  – масса исходной навески порошка циркония или навески стружки сплава цирконий-ниобий, г;  $M_{H_2}$  – молярная масса водорода, г/моль;  $V_n$  – объем одного моля идеального газа при нормальных условиях,  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

С целью исключения поступления газообразных примесей из воздуха в готовые порошки гидрида циркония, обладающие, благодаря своей активной поверхности, большой сорбционной способностью, все операции, связанные с загрузкой порошка в реакционный сосуд, его выгрузкой, просевом порошка через сито и отбором проб, проводили в боксе с инертной атмосферой аргона.

### Выполнение эксперимента и обсуждение результатов исследования

#### *Гидрирование порошка циркония электролитического марки ПЦЭ-ЗР*

Гидрирование электролитического циркония проводили при температуре 300–410 °С. Навеску исходного циркония загружали в предварительно взвешенный реактор лабораторной термогравиметрической установки. Реактор размещали на весах и осуществляли продувку чистым аргоном в течение 15–30 минут при комнатной температуре. Затем включали нагреватель печи и при достижении температуры в реакторе 450–550 °С линию подачи газа переключали на аргоно-водородную смесь. По ходу гидрирования температуру в реакторе постепенно снижали. Содержание водорода в цирконии контролировали весовым методом. Процесс гидрирования завершали при достижении содержания водорода в гидриде близкого к стехиометрическому.

Изменение параметров процесса гидрирования (содержания водорода в порошке, температура) для типичного эксперимента представлено на рис. 3. Непрерывная прямая на рис. 3 – суммарный объем водорода, поданный в реактор гидрирования к текущему моменту времени. Из рисунка видно, что кривая содержания водорода в порошке и прямая объема поданного водорода в начале эксперимента практически совпадают. В выбранном интервале температур порошок электролитического циркония активно поглощает водород.

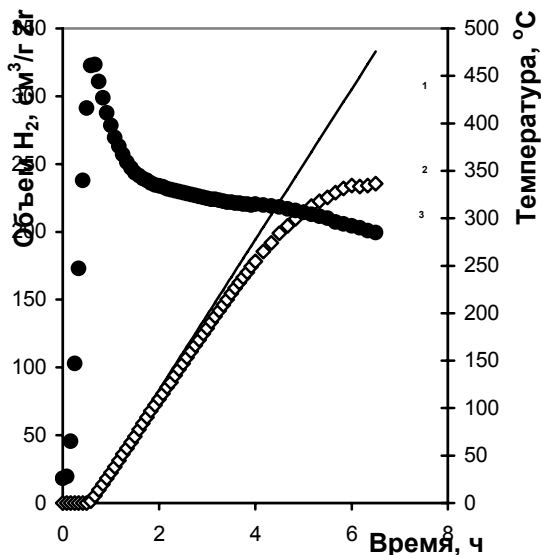


Рис. 3. Гидрирование порошка циркония: 1 – Объем водорода поданного в реактор,  $\text{см}^3 \text{H}_2/\text{г Zr}$ ; 2 – Содержание водорода в цирконии,  $\text{см}^3 \text{H}_2/\text{г Zr}$ ; 3 – Температура в реакторе, °С

В табл. 1 представлены результаты гидрирования порошка электролитического циркония, полученные при различных значениях рабочей температуры в реакторе гидрирования.

Таблица 1

## Результаты гидрирования порошка электролитического циркония

Номер партии		1	2	3
Температура гидрирования, °С		410	350	300
Масса исходной навески порошка циркония, г		123,7	136,2	133,0
Масса навески порошка циркония после гидрирования, г		126,3	139,1	135,9
Содержание водорода в цирконии	см <sup>3</sup> /г порошка	227	233	235
	% масс	2,04	2,08	2,11
Стехиометрическая формула полученного гидрида циркония		ZrH <sub>1,90</sub>	ZrH <sub>1,94</sub>	ZrH <sub>1,97</sub>

В целом гидрирование порошка электролитического циркония в потоке инертного газа-носителя не вызвало технических затруднений. В экспериментах были получены гидриды циркония ZrH<sub>1,90</sub> – ZrH<sub>1,97</sub> с содержанием водорода близким к теоретическому пределу.

*Гидрирование сплава циркония с ниобием марки Э-110*

Способность циркония к поглощению водорода уменьшается, если в цирконии содержатся примеси ряда элементов. Для сплава Э-110 – это ниобий. Ниобий понижает склонность циркония к поглощению водорода и тем больше, чем выше содержание ниобия в сплаве [2, 4]. Этот сплав был специально разработан для нужд ядерной энергетики и является конструкционным материалом, устойчивым к воздействию водорода.

Гидрирование сплава цирконий – ниобий Э-110 проводили при температуре 280–390 °С при расходе аргоно-водородной смеси 65 ÷ 75 л/ч (1,5 л/ч-г циркония). Реактор с навеской стружки размещали на весах и осуществляли продувку аргоном в течение 15–30 минут при комнатной температуре. Затем нагревали печь до температуры 450 ÷ 550 °С, выдерживали при данной температуре в течение 10 мин с продувкой аппарата аргоном. По окончании выдержки выключали нагреватель печи. При снижении температуры в реакторе до 260–320 °С нагреватель печи включали, а линию подачи газа переключали на аргоно-водородную смесь. Стружку сплава нагревали до температуры 280–390 °С и выдерживали при этой температуре до прекращения изменения массы реактора.

Изменение параметров процесса гидрирования сплава цирконий-ниобий для одного из экспериментов представлено на рисунке 4 (за время начало эксперимента приняли время подачи аргоно-водородной смеси в аппарат гидрирования). Кривая 1 на рисунке показывает изменение температуры по ходу эксперимента, кривая 2 – объем водорода, поглощенный 1 г сплава цирконий ниобий к текущему моменту времени, прямая 3 – объем водорода, поданный в

аппарат гидрирования к текущему моменту времени. Видно, что кривая содержания водорода в цирконии и прямая объема поданного водорода в начале эксперимента практически совпадают. В выбранном интервале температур сплав цирконий-ниобий активно поглощает водород.

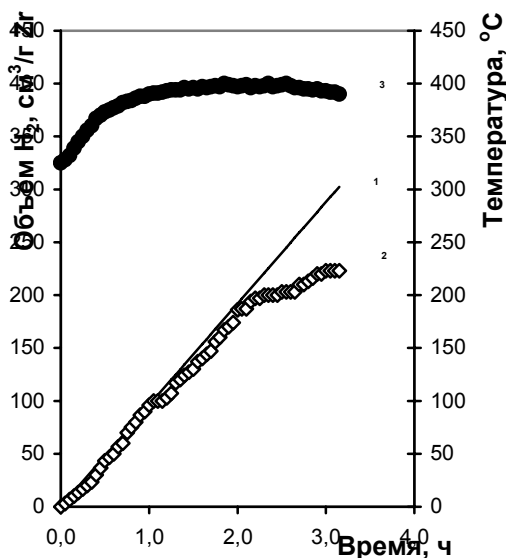


Рис. 4. Гидрирование сплава цирконий-ниобий: 1 – Объем водорода поданного в реактор,  $\text{см}^3 \text{H}_2/\text{г Zr}$ ; 2 – Содержание водорода в цирконии,  $\text{см}^3 \text{H}_2/\text{г Zr}$ ; 3 – Температура в реакторе,  $^{\circ}\text{C}$

В табл. 2 представлены результаты гидрирования сплава цирконий-ниобий, полученные при различных значениях рабочей температуры в реакторе гидрирования.

Таблица 2

Результаты гидрирования сплава цирконий-ниобий

Номер партии		1	2	3	4	5
Температура гидрирования, $^{\circ}\text{C}$		400	360	330	300	280
Масса исходной навески сплава цирконий-ниобий, г		46,5	49,0	46,6	46,9	49,2
Масса навески сплава цирконий-ниобий после гидрирования, г		47,4	50,0	47,5	47,9	50,2
Содержание водорода в сплаве цирконий-ниобий	$\text{см}^3/\text{г}$ порошка	228	227	232	237	213
	% масс	2,01	2,00	2,04	2,09	1,88
Стехиометрическая формула полученного гидрида циркония		$\text{ZrH}_{1,87}$	$\text{ZrH}_{1,87}$	$\text{ZrH}_{1,91}$	$\text{ZrH}_{1,95}$	$\text{ZrH}_{1,76}$

Из таблицы видно, что с ростом температуры гидрирования от 300 до  $400^{\circ}\text{C}$ , количество водорода, поглощенного сплавом цирконий-ниобий