

УДК 544.023; 544.032

Влияние условий вакуумного отжига на реакционную способность порошка циркония по отношению к водороду и на свойства образующегося гидрида

**В. В. Мокрушин, П. Г. Бережко,
М. В. Царев, А. В. Сисяев,
П. Е. Половинкин, И. А. Царева,
Е. В. Забавин**

Исследовано влияние условий предварительного вакуумного отжига на реакционную способность порошка электролитического циркония по отношению к водороду, а также на свойства образующегося гидрида циркония. Расчетно-экспериментальным путем получена зависимость времени растворения оксидного покрытия на частицах исследуемого порошка от температуры отжига, позволяющая выбирать условия проведения данного процесса, при которых происходит эффективная очистка поверхности металла. С использованием полученной зависимости определены условия проведения вакуумного отжига порошка циркония, позволяющие при гидрировании получать продукт с атомным отношением H/Zr не менее ~1,89, исключив при этом существенное влияние спекания на фракционный состав порошка.

Введение

Гидриды переходных металлов традиционно вызывают интерес исследователей, так как обладают во многом уникальными характеристиками, определяющими их широкое применение в различных областях науки и техники (см., например, [1–3]). Поэтому необходимо их всестороннее изучение, в том числе с целью установления взаимосвязи между условиями получения и физико-химическими свойствами.

Известно, что для получения гидрида металла по прямой реакции с водородом металл необходимо предварительно перевести в активное состояние по отношению к водороду, например путем термической обработки (отжига) в вакууме [4–6]. В данной работе предложен алгоритм выбора оптимальных условий вакуумного отжига порошка циркония как гидридообразующего металла, позволяющих добиться эффективной очистки поверхности частиц от оксидного пассивирующего слоя. Эффективная очистка поверхности порошка позволяет снизить температуру начала

гидрирования и тем самым исключить существенное влияние спекания на фракционный состав конечного гидрида циркония.

Материалы и методы

В данной работе оптимальный режим вакуумного отжига определяли для полидисперсного порошка электролитического циркония, электронно-микроскопическое изображение которого приведено на рис. 1.

Известно, что наличие оптимального режима активации металла при вакуумном отжиге связано с конкуренцией процесса очистки поверхности за счет десорбции поверхностных примесей и их растворения в объеме материала и сопутствующего процесса загрязнения поверхности за счет ее окисления и адсорбции химически активных компонентов газовой среды, неизбежно присутствующих в вакуумированной системе [4, 5]. Очистка поверхности металла, проведенная в более «мягких» режимах, может оказаться недостаточной для проявления требуемой химической активности образца по отношению к водороду, а в более «жестких» режимах очистка может не достигаться из-за интенсификации процессов, приводящих к пассивации поверхности металла при нагревании в вакууме.

В случае металлических порошков выбор оптимального режима термической активации важен также с точки зрения влияния разогрева образца при гидрировании на фракционный состав продукта. Это обусловлено тем, что эффективное растворение оксидного покрытия при отжиге способствует снижению температуры, при которой активированный порошок начинает взаимодействовать с водородом [4, 5]. Для некоторых металлов это позволяет начать реакцию уже при комнатной температуре и тем самым уменьшить вероятность последующего спекания частиц или их диффузионной сварки, предшествующей спеканию [7], за счет снижения общего разогрева образца при гидрировании.

Для выбора оптимального режима термической активации исследуемого порошка электролитического циркония был использован подход, предложенный в работе [5]: формула (1) применяется для описания изменения толщины оксидного покрытия на частицах за счет постепенного растворения кислорода в объеме металла во время изотермического вакуумного отжига при определенной температуре:

$$\Delta\delta_p = \frac{2(C_{\text{гп}} - C_0)}{3C_0^s\sqrt{\pi}}\sqrt{D\tau}, \quad (1)$$

где $\Delta\delta_p$ – изменение толщины оксидной пленки за счет растворения кислорода в металле; C_0 – начальная концентрация кислорода в металле, $C_{\text{гп}}$ – концентрация кислорода на границе раздела

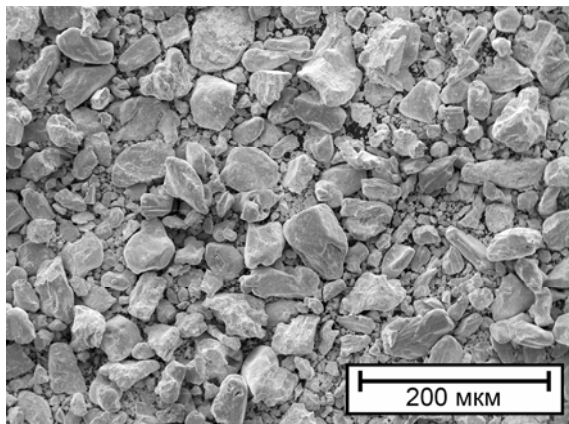


Рис. 1 Электронно-микроскопическое изображение исследуемого порошка электролитического циркония

оксид металла–металл; C_0^s – начальная концентрация кислорода в оксиде металла; D – коэффициент диффузии кислорода в металле; τ – время.

Для расчета $\Delta\delta_p$ по формуле (1) при разных температурах отжига необходимы значения коэффициентов диффузии кислорода в исследуемом металле при этих температурах, которые можно определить из выражения

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

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Параметры из (2) для металлического циркония были заимствованы из работы [8]. Согласно данным этой работы в интервале температур 400–700 °С энергия активации диффузии кислорода в цирконии и предэкспоненциальный множитель из (2), определенные по градиенту кислорода для случая диффузии по границам зерен, составляют $E = 29,8$ ккал/моль и $D_0 = 9,15 \cdot 10^{-5}$ см²/с соответственно.

Для применения формулы (1) необходимо также определить среднестатистическое значение толщины оксидной пленки δ на частицах исследуемого порошка. В данной работе толщина оксидного покрытия на частицах циркония определена резистометрическим способом, описанным в [9, 10]. Теоретическая основа этого способа изложена в работах [5, 11–13]. Суть способа заключается в получении и последующей математической обработке экспериментальной зависимости удельного электрического сопротивления порошка γ от плотности ϑ в процессе ступенчатого сжатия с использованием специально разработанного контактного устройства [9, 14]. Экстраполяция данной зависимости на беспористое состояние образца по уравнению (3), выведенному и обоснованному в работе [11], позволяет получить удельное сопротивление гипотетической предельно сжатой пробы порошка $\gamma_{\text{бп}}$:

$$\gamma = \gamma_{\text{бп}} \vartheta^2 \left(\frac{\vartheta - \vartheta_c}{1 - \vartheta_c} \right)^b, \quad (3)$$

где ϑ_c – относительная критическая плотность порошка, при стремлении к которой удельная электропроводность порошка стремится к нулю, b – показатель степени. Далее значение $\gamma_{\text{бп}}$ вместе с табличными значениями удельного сопротивления чистого металла и его оксида используется для расчета среднестатистической толщины оксидной пленки δ по формулам из [9, 10]. При этом структура предельно сжатого порошка в расчете представляется в виде двухфазной матричной системы [13], состоящей из матричной оксидной фазы и фазы металлических включений.

Эффективность выбранных условий вакуумного отжига экспериментально проверяли путем гидрирования исследуемого порошка циркония по методу Сиверта, описанному, например, в [2]. Для этого навеску порошка массой 120 г засыпали в специальный тигель из нержавеющей стали, который помещали в герметичный реакционный аппарат, размещенный на вакуумной установке. Аппарат вакуумировали до остаточного давления $\sim 0,25$ Па, после чего прогревали в выбранных режимах в динамическом вакууме [5] с помощью шахтной печи. После остывания аппарата до комнатной температуры в него подавали высокочистый водород при давлении ~ 100 кПа. Контроль за ходом реакции осуществляли по датчикам давления, размещенным в различных частях установки. В случае, когда гидрирование не начиналось или останавливалось, аппарат медленно нагревали со скоростью ~ 5 °С/мин до момента начала или возобновления реакции. После окончания

гидрирования давление водорода в аппарате повышали до ~ 300 кПа и длительное время выдерживали образец при указанном давлении. После этого аппарат охлаждали до комнатной температуры и заполняли инертным газом. Учитывая пирофорность мелкодисперсного гидроксида циркония, разборку аппарата проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Атомное отношение H/Zr в полученном гидриде циркония определяли волюмометрически – по объему водорода, поглощенному известной массой циркония. Распределение частиц порошка по размерам до и после гидрирования определяли методом оптической микроскопии с использованием специальной программы обработки проекционных микроскопических изображений.

Результаты и обсуждение

По результатам измерений и последующих расчетов, проведенных резистометрическим способом [9, 10], среднестатистическая толщина оксидного покрытия на частицах исследуемого порошка электролитического циркония составила ~ 44 нм. Эта величина, а также зависимость коэффициента диффузии кислорода в металле D от температуры T , взятая из литературы, позволили в соответствии с формулой (1) определить, за какое время вакуумного отжига τ оксидная пленка указанной толщины может раствориться в объеме частиц циркония при разных температурах. Вид расчетной зависимости показан на рис. 2.

На основании данных рис. 2 для исследуемого порошка циркония был выбран режим активации, заключающийся в вакуумном отжиге при температуре 450 °С в течение 3 ч. Выбор режима был обусловлен требованиями к приемлемой длительности процесса активации и наличием сведений о заметных эффектах окисления металлов при проведении вакуумного отжига при более высоких температурах [5, 15]. Для экспериментальной проверки эффективности выбранного режима были изготовлены три опытные партии гидроксида циркония: две из них были получены после активации исходного металла в указанных выше условиях, одна – после активации в более «мягком» режиме. Условия проведения экспериментов, а также свойства опытных партий приведены в таблице.

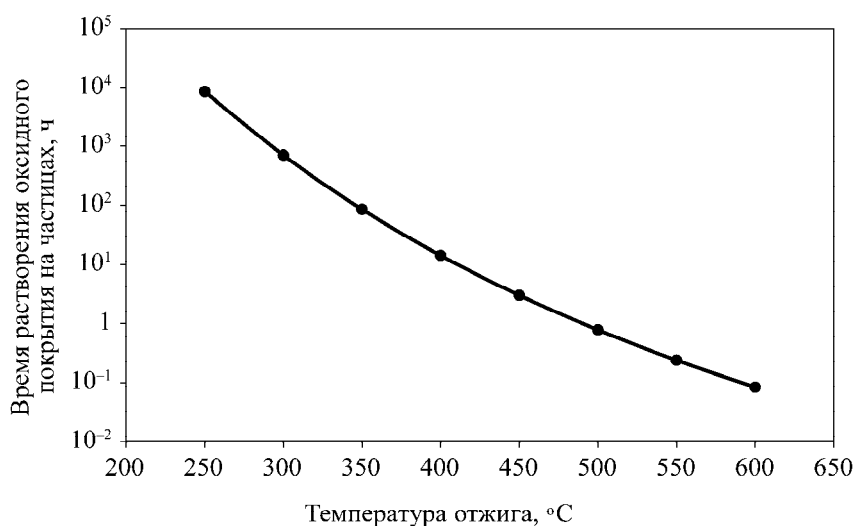


Рис. 2. Расчетно-экспериментальная зависимость времени растворения оксидного покрытия на частицах исследуемого порошка электролитического циркония от температурного вакуумного отжига

Условия получения и свойства опытных партий порошка гидрида циркония

	Опытная партия		
	№ 1	№ 2	№ 3
Режимы вакуумного отжига циркония	300 °С, 4 ч	450 °С, 3 ч	450 °С, 3 ч (с титановым геттером)
Диаметр тигля для загрузки порошка, мм	40	100	100
Количество газа, поглощенного металлом при комнатной температуре, %	0 (поглощение началось после нагрева до 420 °С)	83 (остальной газ поглотился после нагрева до 450 °С)	83 (остальной газ поглотился после нагрева до 350 °С)
Внешний вид полученного порошка	Серебристо-серый с наличием спекшихся агломератов	Серебристо-серый с сине-черным поверхностным слоем	Серебристо-серый во всем объеме материала
Атомное отношение H/Zr в полученном гидриде циркония	1,93	1,89	1,89

Как видно из таблицы, исследованный в работе цирконий, отожженный в вакууме при 300 °С в течение 4 ч, при комнатной температуре с водородом не взаимодействовал (опытная партия № 1). Для инициирования реакции потребовалось нагреть порошок до ~420 °С. Это косвенно подтверждает сделанные выше оценки, согласно которым отжиг данного порошка при 300 °С требует очень много времени (~900 ч, см. рис. 1) для эффективного растворения оксидных пленок с поверхности частиц в их объеме.

Предварительный нагрев порошка способствовал повышению вероятности осуществления диффузионной сварки и последующего спекания частиц партии № 1 вследствие суммирования тепла, подведенного к образцу при предварительном нагреве, и тепла, выделившегося в результате экзотермической реакции гидрирования. Кроме того, роль процессов, приводящих к образованию агломератов, в данном случае могла усилиться и благодаря размещению порошка в «вытянутом» тигле относительно малого диаметра – 40 мм (см. табл.). Из-за увеличения объема твердой фазы при гидрировании, происходящего вследствие превращения металлического циркония с плотностью 6,50 г/см³ в δ-гидрид циркония ZrH₂ с плотностью ~5,62 г/см³ [1], малый диаметр тигля мог дополнительно способствовать уплотнению частиц при их «распухании» и приводить к реализации более высоких внутренних давлений в объеме порошка.

В силу указанных причин основная масса гидрида циркония партии № 1 состояла из плотных спекшихся агломератов, для извлечения которых из тигля необходимо было приложить существенные механические усилия. В то же время из-за растрескивания и рассыпания исходного порошка на более мелкие частицы, происходящего вследствие внутренних напряжений, возникающих в металле при внедрении водорода в его кристаллическую решетку (см., например, [16, 17]), содержание мелкой фракции в порошке также возросло. В конечном итоге в результате параллельного протекания сразу нескольких процессов, приводящих как к укрупнению, так и к измельчению исследуемого порошка при гидрировании, числовое распределение частиц по размерам в полученном гидриде оказалось бимодальным (рис. 3).

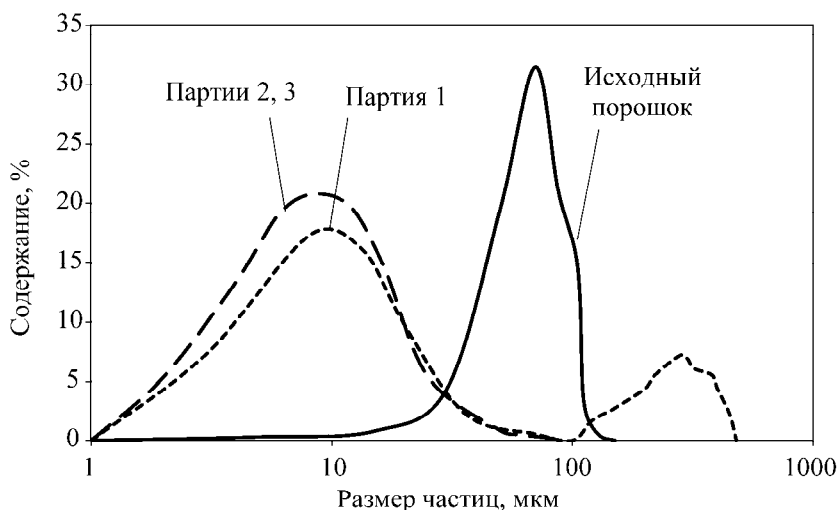


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в исходном порошке электролитического циркония и в опытных партиях порошка гидрида циркония

Учитывая опыт, приобретенный при получении партии № 1, в последующих экспериментах с более «жестким» режимом активации циркония исходный порошок засыпали в тигель диаметром 100 мм (см. табл.); увеличение температуры вакуумного отжига с 300 до 450 °С привело к тому, что активированный и охлажденный цирконий начал реагировать с водородом уже при комнатной температуре (опытная партия № 2). При этом порошок поглотил ~83 % от общего количества газа, составляющего его поглотительную способность, после чего реакция остановилась. После нагрева аппарата с помощью печи до 450 °С реакция возобновилась и порошок поглотил оставшиеся ~17 % водорода.

После разборки реакционного аппарата было установлено, что по сравнению с партией № 1 полученный продукт не потерял своей сыпучести. Порошок был легко извлечен из тигля. Анализ фракционного состава показал, что спекшиеся агломераты в порошке практически полностью отсутствовали (см. рис. 3). В то же время в процессе визуального осмотра содержимого тигля было отмечено, что верхние слои полученного порошка окрасились в сине-черный цвет, тогда как остальная масса материала имела характерный серебристо-серый цвет. Это свидетельствовало о том, что по сравнению с партией № 1 увеличение температуры вакуумного отжига на 150 °С привело к усилению роли негативных эффектов, связанных с окислением поверхности некоторых частиц металла остаточным кислородом во время активации. Предположение впоследствии подтвердилось резистометрическими измерениями образцов, взятых с поверхностных слоев порошка.

Для устранения негативного влияния окисления на качество получаемого гидрида опытную партию № 3 отжигали в аналогичном режиме, но в соответствии с изобретением [18] вместе с цирконием в аппарат помещали отдельный тигель с порошком титана массой 10 г. Поскольку титан переходит в активированное состояние в более «мягких» условиях, чем цирконий [5], было сделано предположение, что титановый геттер будет в первую очередь поглощать из системы остаточный кислород. Как показал эксперимент, предположение оказалось верным и полученный порошок гидрида циркония партии № 3 не имел сине-черного поверхностного слоя, при этом по остальным структурно-механическим параметрам он не отличался от порошка из предыдущей партии. Кроме того, поглощение водорода, активно начавшееся уже при комнатной температуре, как и в случае

партии № 2, закончилось поглощением ~83 % общего количества газа, составляющего его поглотительную способность. Однако, в отличие от партии № 2, оставшиеся ~17 % водорода образец поглотил после нагрева до ~350 °С, а не до ~450 °С, что также косвенно подтвердило целесообразность использования титанового геттера.

Заключение

На примере порошка электролитического циркония предложен и реализован расчетно-экспериментальный способ определения оптимальных условий вакуумного отжига порошкового металла, позволяющего эффективно очистить его поверхность и перевести материал в активное состояние по отношению к водороду. Показано, что проведение отжига в указанных условиях позволяет исключить существенное влияние спекания на фракционный состав конечного продукта за счет снижения температуры, реализующейся в образце при гидрировании.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Н. В. Анфилову и А. А. Кузнецову за помощь в организации и проведении работы.

Список литературы

1. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. – М.: Атомиздат, 1973.
2. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов. – М.: Metallurgy, 1986.
3. Burger I., Brack C., Linder M. Hydrogen storage in metal hydrides and complex hydrides: differences, challenges and advantages // 14th Int. Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamental and Applications. 20–25 July 2014, Salford, Manchester, UK. P. 94.
4. Артемова Л. Н., Власова М. П., Голубев А. В. и др. Влияние температуры отжига на кинетику взаимодействия титана с водородом // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1989. № 5. С. 200–201.
5. Мокрушин В. В. Теория обобщенной проводимости гетерогенных систем и резистометрическое исследование окисления порошковых металлов в пористом состоянии // Тр. Всерос. конф. «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Черноголовка, 2002. С. 268–274.
6. Knowles J., Findlay I. The influence of vacuum annealing on the uranium-hydrogen reaction and the progression from nucleation to growth mechanisms // 14th Int. Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamental and Applications. 20–25 July 2014, Salford, Manchester, UK. P. 186.
7. Каракозов Э. С., Орлова Л. М., Пешков В. В., Григорьевский В. И. Диффузионная сварка титана. – М.: Metallurgy, 1977.

8. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир, 1975.

9. А. с. № 1598600, МКИ G01 B7/06. Способ определения толщины покрытия на частицах порошкообразных материалов / В. В. Мокрушин, П. Г. Бережко, В. В. Ярошенко и др. // Изобретения. 1999. № 23.

10. Пат. РФ № 2522757, МКИ G01N 13/00. Способ определения коэффициента диффузии в порошковых материалах и способ определения толщины и показателя целостности покрытия на частицах порошковых материалов / В. В. Мокрушин, М. В. Царев // Бюл. изобретений. 2014. № 20.

11. Мокрушин В. В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов // Докл. РАН. 1997. Т. 357, № 3. С. 332–334.

12. Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Обобщенная проводимость порошковых гетерогенных систем и теория перколяции // Докл. РАН. 1999. Т. 368, № 4. С. 470–473.

13. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // ЖТФ. 1951. Т. 21. Вып. 6. С. 667–677.

14. Царев М. В., Мокрушин В. В. Влияние гранулометрических свойств порошка металлического скандия на его электропроводность // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 3. С. 80–86.

15. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. – М.: Мир, 1969.

16. Бережко П. Г., Тарасова А. И., Кузнецов А. А. и др. Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов // Альтернативная энергетика и экология. 2006. № 11. С. 46–55.

17. Царев М. В., Забавин Е. В., Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Изменение размера частиц порошковых металлов в процессе их гидрирования и дегидрирования // Сб. докл. 7-й Международ. школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-11 Junior». – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2012. С. 379–384.

18. А. с. № 1809962, МКИ B65B55/19, B22F3/24. Способ хранения объектов / В. В. Мокрушин, В. А. Голубев, Ю. И. Плотников, А. А. Усков // Изобретения. 1995. № 19.

Influence of Conditions of Vacuum Annealing on Reactivity of Zirconium Powder Towards to Hydrogen and on Properties of Formed Zirconium Hydride

V. V. Mokrushin, P. G. Berezhko, M. V. Tsarev, A. V. Sisyayev, P. E. Polovinkin,
I. A. Tsareva, E. V. Zabavin

A method for specifying optimum conditions of preliminary vacuum annealing of hydride-forming metal powder which enables to effectively transform metal into an active state towards to hydrogen is proposed and implemented. Using electrolytic zirconium powder as an example, it is demonstrated that annealing under optimum mode permits to suppress considerable effect of sintering on size distribution of formed hydride through reduction of temperature of a specimen during hydrogenation.