

УДК: 661.834:621.78.061:543.544.33
DOI: 10.53403/9785951505378_2023_189

Анализ процесса вакуумно-термической обработки прессованных образцов из гидрида лития

**Е. В. Сомкина, Ю. С. Белова, А. А. Тарасов,
А. М. Горелов**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

EVSomkina@vniief.ru

Работа посвящена анализу процесса вакуумно-термической обработки прессованного гидрида лития, приводящего к стабилизации химического состава материала образцов. Экспериментальные исследования заключались в измерении параметров газовой среды до и после нагрева образцов, помещенных в герметичный вакуумируемый контейнер, до температур 250, 400 и 600 °С. Установлено, что основными газообразными продуктами в указанных условиях являются водород и метан. Рассчитаны удельные количества водорода и метана, выделяющиеся из образцов при их нагреве. Высказаны предположения о возможных реакциях образования газообразных продуктов.

Введение

Вакуумно-термическая обработка (ВТО) – это комплексная технология, которая сочетает в себе несколько процессов: статическое или динамическое вакуумирование, нагрев, выдержку, охлаждение. ВТО сопровождается процессом обезгаживания, что в ряде случаев позволяет уменьшить газовыделение материала (детали) при последующей эксплуатации. Процесс обезгаживания определяется двумя факторами: природой твердого тела и диффузией, которая зависит от условий процесса.

Изучение условий, провоцирующих газовыделение, является важным аспектом при исследовании свойств поглощающих материалов, которые, как правило, эксплуатируются внутри защитных оболочек или герметично-замкнутых объемов изделий. Данная работа посвящена анализу процесса ВТО прессованного гидрида лития – вещества, изотопные модификации которого применяются как поглотители и замедлители нейтронов [1]. Известно, что гидриды щелочных металлов активно реагируют с водой и ее парами с образованием соответствующих гидроксидов и выделением газообразного водорода. Особенностью гидрида лития является образование гидроксида, который вступает в дальнейший окислительный процесс с гидридом лития с образованием оксида металла и водорода. Данный процесс становится особенно заметным при механических воздействиях и температурах выше 100 °С [2].

Экспериментальная часть

Изучение влияния ВТО на газовыделение проводилось на прессованных образцах из гидрида лития природного изотопного состава с содержанием основного вещества $98,6 \pm 0,4$ масс. %, изготовленных методом прямого прессования в размер в стальной пресс-форме при удельной нагрузке прессования 3 т/см^2 и температуре в помещении 20 ± 5 °С. Взятие навесок проводилось в атмосфере аргона при абсолютной влажности не более $0,2 \text{ г/м}^3$; засыпка навески, прессование, распрессовка осуществлялись в атмосфере воздуха при относительной влажности не более 50 %. Образцы цилиндрической формы имели высоту ~40 мм, диаметр ~60 мм, массу ~85,7 г.

Общий углерод в материале образцов определяли на анализаторе ELTRA CS 2000 после пиролитического разложения навески гидрида лития в токе инертного газа и сжигания углерода, содержащегося в образце, при температуре 1250 °С. Образовавшийся в процессе сжигания диоксид углерода анализировали с помощью ИК-детектора. Среднее значение массовой доли углерода с учетом среднего квадратического отклонения результатов испытаний составило $0,093 \pm 0,013$ %.

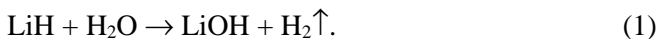
Экспериментальные исследования образцов проводились с использованием вакуумируемого контейнера с возможностью отбора газовых проб и шахтной муфельной печи. Температура контролировалась термопарой КТХА, установленной в центральной части образца, давление внутри контейнера измерялось датчиком давления МИДА-ДА. Контейнер перед началом эксперимента трижды продували аргоном по схеме «вакуумирование – напуск», остаточное давление газа внутри контейнера перед началом эксперимента составляло 10–20 Па. Нагрев образцов до температур 250, 400 и 600 °С осуществляли со скоростью $10^\circ/\text{мин}$, выдержка – 3 ч, охлаждение контейнера до комнатной температуры проводилось вместе с печью. Отобранные после охлаждения контейнера пробы газовой среды анализировались при помощи метода адсорбционной газовой хроматографии на хроматографе «Цвет-800», относительная суммарная погрешность измерений по аттестованной методике ± 14 %.

Обсуждение результатов

Было установлено, что основными продуктами газовой выделения при нагреве образцов из гидрида лития в указанных условиях являются водород и метан. Оксиды углерода, этан, этилен, ацетилен, пропан, пропилен в пробах обнаружены не были (предел обнаружения по указанным веществам $\sim 10^{-3}$ об. %).

В таблице приведены удельные количества выделившихся водорода и метана, приведенные к единице площади поверхности v_s и к единице массы v_m образцов, в зависимости от температуры отжига.

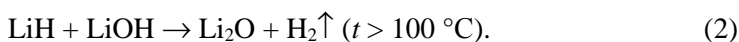
При обсуждении природы появления газообразных продуктов остановимся на достоверно известных нам протекающих реакциях. Поскольку при обращении с гидридным материалом происходит его контакт с влагой воздуха, в результате химической реакции (1) образуется гидроксид лития и выделяется водород:



Влияние температуры отжига на удельное количество водорода и метана

Номер опыта	Условия опыта	Удельное количество водорода		Удельное количество метана	
		$v_m \cdot 10^4$, моль/г	$v_s \cdot 10^4$, моль/см ²	$v_m \cdot 10^6$, моль/г	$v_s \cdot 10^6$, моль/см ²
1	250 °С	1,09	1,68	2,5	3,8
2	400 °С	0,97	1,51	6,4	10,0
3	600 °С	0,73	1,13	0,2	0,3

В отсутствие контакта с влагой воздуха взаимодействие гидроксида с гидридом при повышенных температурах также приводит к выделению водорода по реакции (2):



Если в качестве критерия полноты протекания реакции между гидридом лития и гидроксидом использовать содержание водорода в продуктах отжига, то полученные результаты свидетельствуют о том, что повышение температуры ВТО до 400 и 600 °С не способствует увеличению скорости реакции (2).

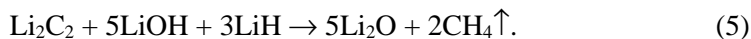
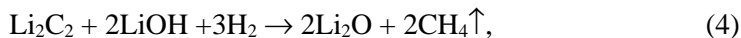
С ростом температуры отжига отмечено некоторое уменьшение количества водорода в газовой фазе. Это можно объяснить тем, что в ходе нагрева над образцами наблюдается рост концентрации еще одного газа – метана. Возможно, расходование водорода в реакции образования метана – одна из причин того, что с ростом температуры фиксируется меньшее содержание водорода. Нельзя исключить также высокотемпературную диффузию водорода через стенки контейнера и связанные с этим некоторые потери газа.

Очевидно, что появление метана при термообработке образцов из гидрида лития связано с наличием в материале углеродсодержащих соединений. Как было отмечено выше, элементный анализ показал наличие углерода в общей форме. Можно предположить, что он присутствует в гидриде лития в виде твердого раствора углерода (C) или карбида лития (Li₂C₂). Карбонат лития (Li₂CO₃) также может присутствовать на поверхности кристаллов как продукт взаимодействия гидроксида лития и диоксида углерода, присутствующего в воздухе. Однако его содержание в материале в состоянии поставки при соблюдении правил хранения в среде аргона, азота или воздуха при абсолютной влажности не выше 0,5 г/м³ невелико. При низкой влажности воздуха карбонат лития на поверхности кристаллов LiH по данным литературы не образуется [3].

Синтез метана из простых элементов при столь низких температурах (порядка 250–400 °С) можно объяснить либо присутствием в системе вещества, работающего как катализатор, либо повышенной реакционной способностью углерода, растворенного в гидриде лития.

Можно предположить, что выделение метана при ВТО связано с протеканием одной из реакций с участием карбида:





Оценка возможности образования метана для реакций (3)–(5) была проведена по значениям энергии Гиббса. Термодинамический расчет показал, что все три реакции имеют отрицательное значение ΔG_r , что свидетельствует о возможном самопроизвольном протекании этих процессов. При этом с повышением температуры энергия Гиббса в реакции (5) приобретает более отрицательное значение, а в реакциях (3), (4) – более положительное значение, следовательно, с ростом температуры протекание реакции (5) более вероятно.

С участием карбоната лития процесс получения метана может быть описан достаточно простым уравнением:



Термодинамический расчет показал, что значение энергии Гиббса в реакции (6) имеет отрицательное значение и возрастает по модулю с ростом температуры, поэтому протекание данной реакции в системе вполне возможно.

Очевидно, что на данном этапе исследований однозначный вывод о происхождении метана в газовой фазе при термической обработке гидрида лития сделать затруднительно. Основанием для окончательных выводов может послужить установление качественного и количественного состава углеродсодержащих примесей в образцах из гидрида лития.

Заключение

В данной работе проанализированы данные по газовыделению из пресованных образцов гидрида лития при вакуумно-термической обработке в зависимости от температуры отжига. Приведено обсуждение реакций, способствующих образованию водорода и метана, обнаруженных в газовых пробах, отобранных после проведения ВТО.

Применение вакуумно-термической обработки способствует ускоренному протеканию реакций между примесями и основным веществом, что может минимизировать или исключить газовыделение при эксплуатации деталей из гидрида лития. Также ВТО может способствовать улучшению других характеристик деталей, например, прочности, плотности, разнотности.

Список литературы

1. Мюллер В. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блекледжа, Дж. Либовица. – М.: Атомиздат, 1973. С. 32.
2. Жигач А. Ф. Химия гидридов. – М.: Химия, 1969. С. 676.
3. Xiaobo Liu, Jiping Liu. Effect of air humidity on microstructure and phase composition of lithium deuteride corrosion products // Corrosion Science. 2017. Vol. 115. P. 129–134.