

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВАКУУМНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРЕССОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ГИДРИДА ЛИТИЯ

*Сомкина Евгения Владимировна (evsomkina@vniief.ru), Белова Юлия Станиславовна,
Тарасов Александр Александрович, Горелов Александр Михайлович*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Работа посвящена анализу процесса вакуумно-термической обработки (ВТО) 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.

Ключевые слова: гидрид лития, вакуумно-термическая обработка, продукты газовой выделения.

A REVIEW OF VACUUM-THERMAL TREATMENT OF PRESSED LITHIUM HYDRIDE SPECIMENS

*Somkina Evgeniya Vladimirovna (evsomkina@vniief.ru), Belova Yuliya Stanislavovna,
Tarasov Aleksandr Aleksandrovich, Gorelov Aleksandr Mikhaiylovich*

FSUE «RFNC-VNIIEF», Sarov Nizhniy Novgorod region

The objective of the research is to study the process of vacuum-thermal treatment (VTT) of pressed lithium hydride, resulting in chemical content stabilization of specimens material. Experimental studies included measurements of gaseous medium parameters before and after heating the specimens, placed in vacuumized leak-proof container, up to 250, 400 и 600 °С. Hydrogen and methane have been determined as main gaseous products under the specified conditions. The specific amount of hydrogen and methane released in the process of specimens heating has been calculated. Assumptions about possible reactions of gaseous products formation have been made.

Keywords: lithium hydride, vacuum-thermal treatment, gaseous products.

Введение

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

Изучение условий, провоцирующих газовой выделение, является важным пунктом исследования 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 легко реагируют с водой и ее парами с накоплением соответствующих гидроксидов и выделением газообразного водорода [2]. 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 при температурах свыше 100 °С.

Экспериментальная часть

Изучение влияния вакуумно-термической обработки на газовой выделение проводилось на спрессованных образцах из гидрида лития природного изотопного состава с содержанием основного вещества 98,6 %. Анализ показал наличие в материале приме-

си углерода (С) в количестве $(0,093 \pm 0,013)$ масс. %. Образцы-цилиндры имели высоту ~ 40 мм, диаметр ~ 60 мм, массу $\sim 85,7$ г, расчетную плотность $0,75$ г/см³.

Экспериментальные исследования образцов проводились с использованием вакуумируемого контейнера с возможностью отбора газовых проб и шахтной муфельной печи. Температура контролировалась термпарой 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 °/мин, выдержка – 3 часа, 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 не выше ± 14 %.

Было установлено, что основными продуктами газовой выделения 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 результате термической обработки образцов из гидрида лития в вакууме удельное водородовыделение составило:

– по площади поверхности v_s при 250 °С – $1,09 \cdot 10^{-4}$ моль/см², при 400 °С – $0,97 \cdot 10^{-4}$ моль/см², при 600 °С – $0,73 \cdot 10^{-4}$ моль/см²;

– по массе v_m при 250 °С – $1,68 \cdot 10^{-4}$ моль/г, при 400 °С – $1,51 \cdot 10^{-4}$ моль/г, при 600 °С – $1,13 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

При термической обработке, с ростом температуры отжига отмечено некоторое снижение водородовыделения. Это можно объяснить тем, что в ходе нагрева в газовой фазе над образцами наблюдается рост концентрации еще одного газа – метана. Возможно, расходование водорода в реакции образования метана одна из причин того, что с ростом температуры мы фиксируем меньшее водородовыделение.

Удельное выделение метана составило:

– по площади поверхности v_s при 250 °С – $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/см², при 400 °С – $6,4 \cdot 10^{-6}$ моль/см², при 600 °С – $0,2 \cdot 10^{-6}$ моль/см²;

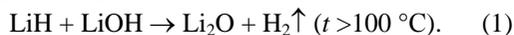
– по массе v_m при 250 °С – $3,8 \cdot 10^{-6}$ моль/г, при 400 °С – $10,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г, при 600 °С – $0,3 \cdot 10^{-6}$ моль/г.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что повышение температуры ВТО до 400 и 600 °С не дает существенного прироста водородовыделения, а способствует протеканию других побочных процессов.

Обсуждение результатов

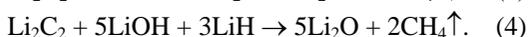
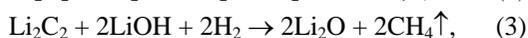
При обсуждении природы появления газообразных продуктов остановимся на протекающих реакциях. Поскольку при обращении с гидридным материалом происходит его контакт с влагой из воздуха,

в результате химической реакции образуется гидроксид лития. Взаимодействие гидроксида с гидридом по реакции (1) при повышенных температуры интенсифицирует водородовыделение.



Как было отмечено выше, материал гидридных образцов содержал примесь углерода. Можно предположить, что углерод в гидридном материале содержится в виде твердого раствора углерода (С) или карбида лития (Li_2C_2). Карбонат лития (Li_2CO_3) также всегда присутствует на поверхности кристаллов, как продукт взаимодействия гидроксида лития и диоксида углерода, присутствующего в воздухе.

Синтез метана из простых элементов при столь низких температурах порядка (250...400) °С можно объяснить либо присутствием катализатора, либо тем, что водород, образующийся по реакции (1) контактирует с углеродом в атомарном состоянии, в состоянии с повышенной реакционной способностью. Мы все же предполагаем, что выделение метана при ВТО связано с протеканием одной из реакций с участием карбида (2–4):



Оценка возможности образования метана для реакций (2–4) была проведена по значениям энергии Гиббса. Термодинамический расчет показал, что все три реакции имеют отрицательное значение ΔG_r , что свидетельствует о том, что самопроизвольное протекание этих процессов возможно. Очевидно, что на данном этапе исследований однозначный вывод о происхождении метана в газовой фазе при термической обработке гидрида лития сделать затруднительно.

Заключение

В данной работе приведено обоснование применимости вакуумно-термической обработки для деталей из гидрида лития. Проанализированы данные по газовой выделению деталей при различных температурах и приведено обсуждение реакций, способствующих образованию метана, обнаруженных в газовых пробах, отобранных при проведении ВТО.

Применение процесса вакуумно-термической обработки способствует ускоренному протеканию реакций между примесями и основным веществом, что может минимизировать или исключить газовой выделение при эксплуатации, также ВТО может способствовать улучшению других характеристик деталей, таких, например, как прочность, плотность, разноплотность.

Список литературы

1. Мюллер В., Блекледж Д., Либовиц Дж. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Перев. с англ. под ред. Андриевского Р. А., Ткача К. Г. М.: Атомизд, 1973.
2. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.