

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК 541.44:546.821:546.8:539.12

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАДОЛИНИЯ С ВОДОРОДОМ В РЕЖИМЕ  
ГОРЕНИЯ И ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПУЧКОМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ**

**А. Г. АЛЕКСАНЯН**

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 V 2005

В системе гадолиний–водород проведены исследования процессов горения и радиационно-термических процессов под воздействием пучка ускоренных электронов. Реализован самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и радиационно-термический синтез (РТС) гидридов гадолиния с гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурами. Изучены закономерности формирования их в режимах СВС и РТС. Показано, что при облучении образца пучком электронов в присутствии водорода инициируется экзотермическая реакция  $Gd+H_2$ , приводящая к синтезу гидридов гадолиния. Установлено, что она протекает в режиме теплового взрыва. Показано, что предварительно облученные в вакууме образцы гадолиния способны начать взаимодействие с водородом при относительно низких температурах ( $60^\circ C$ ) с образованием гидрида без последующего облучения. Показано, что при облучении гадолиния исходная ГПУ кристаллическая структура переходит в кубическую, ранее не известную для гадолиния.

Рис. 5, табл. 3, библиографические ссылки 7.

Металлы третьей группы и лантаноиды образуют гидриды составов от  $MeH_2$  до  $MeH_3$ . Свойства редкоземельных металлов сходны благодаря их электронному строению: на внешней оболочке сохраняются  $6s^2$  электроны, но внутренние 4f- и 5d- уровни энергетически очень близки. Переход электронов с одного уровня на другой может происходить очень легко, что и обуславливает их переменную двух- и трехвалентность в соединениях. Это свойство РЗ металлов проявляется и в отношении к водороду: известны их ди- и тригидридные фазы [1]. Исключение составляют скандий и европий, которые гидрируются лишь до состава  $MeH_2$ .

Сравнительно большие сечения захвата тепловых нейтронов редкоземельными металлами и их способность связывать значительные количества водорода

обуславливают интерес к ним и к их гидридам как к материалам защиты от ионизирующего облучения [1].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия гадолиния с водородом в режиме СВС и при облучении пучком ускоренных электронов.

Гадолиний: кристаллическая структура – ГПУ;  $a = 3,629$ ;  $c = 5,760$ Е; атомный номер 64, электронное строение – 2,8,18,25,9,2; атомный радиус 2,54Å, основные состояния электронной конфигурации:  $4f^7 5d^1 6s^2$ , атомный объем – 19,9  $см^3/моль$ ; атомный вес 157,25; температура плавления 1312°C, плотность – 7,895  $г/см^3$ ,  $\Delta H$  образования гидридов – 46,9  $ккал/моль$ . Из 13 изотопов Gd стабильными являются  $Gd^{154-158, 160}$  [2,3]. Гадолиний как редкоземельный металл по своим физическим и химическим свойствам, на первый взгляд, ничем не отличается от других редкоземельных металлов, в частности, всего один дополнительный электрон на второй снаружи оболочке в атоме гадолиния, по сравнению с атомом европия, и один протон в ядре. Однако это отразилось на некоторых свойствах гадолиния. Гадолинию свойственно наивысшее среди всех элементов сечение захвата тепловых нейтронов – 46 тыс. *барн*. Такова эта величина для природной смеси изотопов гадолиния. У изотопов гадолиния  $Gd^{155}$  и  $Gd^{157}$  сечение захвата превышает даже 150 тыс. *барн*. Столь большое сечение захвата позволяет применять гадолиний при управлении цепными ядерными реакциями и для защиты от тепловых нейтронов. При длительном использовании в атомных реакторах изотопы гадолиния под действием нейтронов “выгорают”, превращаясь в соседний элемент, у которого сечение захвата намного меньше.

В этой связи особенно интересной является проблема гидрирования гадолиния. Предполагается, что внедрение водорода в кристаллическую решетку, в свою очередь, должно повлиять на протекающие ядерные процессы (водород – хороший замедлитель быстрых нейтронов), и его присутствие в кристаллической решетке металла может заметно влиять на протекающие ядерные взаимодействия на ядрах гадолиния (радиационный захват нейтронов), тем самым стабилизируя его в роли регулятора ядерных реакций, тормозя нежелательное превращение его в «соседний» элемент под действием тепловых нейтронов.

Известно, что гадолиний образует с водородом дигидрид с ГЦК структурой  $GdH_{1,8-2,3}$  (1,13-1,44 вес.% водорода) и тригидрид с ГПУ структурой  $GdH_{2,85-3,0}$  (1,78-1,87 вес. % водорода). Традиционный метод получения гидридов гадолиния – синтез в вакуумной установке Сивертса. Заранее очищенный металл помещают в реактор и дегазируют в вакууме при 800°C в течение нескольких часов. В систему впускают водород до давления 1 *атм* и выдерживают металл 5-8 ч до полного поглощения, о чем судят по изменению давления в системе. Для получения тригидрида гадолиния требуются более жесткие условия - длительные выдержки до 40 ч.

## Экспериментальная часть

Исследования СВС процессов проводились в бомбе постоянного давления в интервале давлений водорода 1-60 *атм*, а также в атмосфере дейтерия. Температуры и скорости горения измерялись вольфрам-рениевой термопарой. Исследование радиационно-термических процессов проводилось на линейном ускорителе электронов “ЛУЭ-5” (ЕрФИ) с энергией пучка 4 МэВ при силе тока до 150  $\mu\text{A}$  в специальной камере, обеспечивающей электронно-лучевую обработку материалов в вакууме, и в водороде при 1-2 *атм*. Облучение образцов проводилось в интервале мощности дозы 0,2÷1 *Мрад/с*. Измерение температур образцов осуществлялось в процессе их облучения платино-платинородиевой термопарой.

Аттестация полученных материалов производилась методами химического анализа на содержание водорода, рентгенофазового анализа (“ДРОН-0,5”) и ДТА на дериватографе “Q-1500”.

В экспериментах использовалась стружка гадолия ГДМ-1, полученная при механическом измельчении. Предварительно измельченный металл в виде стружки размером 0,3-0,5 *мм* прессовался в таблетки диаметром 20 *мм*, высотой 5 и 20 *мм*.

**СВС процессы в системе Gd-H<sub>2</sub>.** В результате серии экспериментов, проведенных при различных условиях, были установлены основные закономерности процесса горения гадолия в водороде и дейтерии и синтезированы гидриды и дейтериды гадолия с ГЦК и ГПУ структурами. На рис. 1 представлена термограмма СВС процесса в системе Gd-H, полученная при давлении 60 *атм*. Характеристики процесса и синтезированных гидридов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики СВС процесса и синтезированных гидридов

Давление H <sub>2</sub> (D <sub>2</sub> ), <i>атм</i>	Температура горения, °C	Содержание H <sub>2</sub> (D <sub>2</sub> ), <i>вес. %</i>	Кристаллическая решетка, параметры, Å°	Расчетная формула
5	1375	1,5	ГЦК, a= 5,268	GdH <sub>2,41</sub>
60	1450	1,79	ГПУ, a=3,373; c=6,71	GdH <sub>2,88</sub>
5 (D <sub>2</sub> )	1370	2,68 (D <sub>2</sub> )	ГЦК a=5,302	GdD <sub>2,16</sub>
20 (D <sub>2</sub> )	1490	2,84 (D <sub>2</sub> )	ГЦК, a=5,231	GdD <sub>2,3</sub>

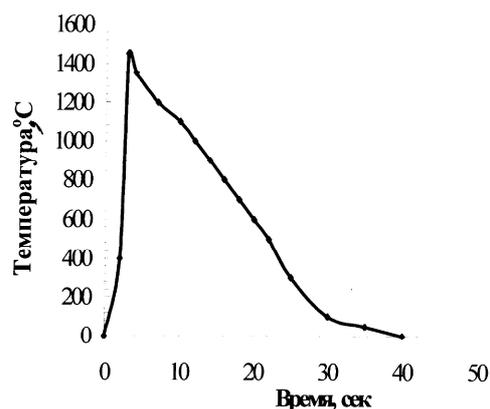


Рис. 1. Термограмма СВЧ в системе Gd-H<sub>2</sub>.

Установлено, что наиболее существенное влияние на процесс горения данной системы оказывает давление водорода. Скорости и температуры горения, а также концентрация водорода в гидриде с увеличением давления водорода растут. Кроме того, показано, что при низких давлениях водорода (до 10 атм) формируется ГЦК фаза дигирида гадолиния. Дальнейшее увеличение давления приводит к появлению наряду с ГЦК фазой ГПУ тригидридной фазы, а при 60 атм образуется однофазный GdH<sub>2,8</sub> с ГПУ структурой

**Радиационно-термические процессы в системе Gd-H<sub>2</sub>.** В системе Gd-H<sub>2</sub> радиационно-термический синтез (РТС) происходит аналогично ранее изученным системам [4].

Таблица 2

**Характеристики радиационно-термического синтеза в системе Gd-H<sub>2</sub>**

Мощность дозы, Мрад/с	Температура начала реакции, °C	Доза начала реакции, Мрад	Суммарная доза, Мрад	T <sub>реак.</sub> , °C	Содержание водорода, вес. %	Кристаллическая решетка, параметры, Å
0,2	Нет реакции		–	–	–	–
0,4	305	44	60	925	1,14	ГЦК, a=5,27
0,6	305	27	45	960	0,97	ГЦК, a= 5,274
1,0	305	25	110	1005	1,09	ГЦК, a= 5,266

В результате РТС был получен дигидрид гадолиния с ГЦК структурой составов GdH<sub>1,82-2,07</sub>. В табл. 2 представлены характеристики РТС процесса. На рис. 2 показана термограмма РТС, полученная при давлении водорода 1 атм. Судя по температурному профилю, видно, что в начале процесса с повышением дозы облучения до 20-30 Мрад температура плавно возрастает до 380°C, в основном за счет нагрева образца при облучении. Этот радиационный разогрев достаточен для инициирования последующей экзотермической реакции Gd+H<sub>2</sub>

во всем объеме образца. При этом температура процесса скачкообразно возрастает до 950°C. Фактически пучком ускоренных электронов инициируется экзотермическая реакция во всем объеме образца, что характерно для реакций, протекающих в режиме теплового взрыва.

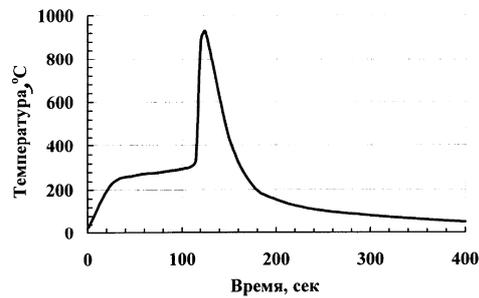


Рис. 2. Термограмма РТС процесса при мощности дозы 0,4 Мрад/с.

В другой серии экспериментов при предварительном облучении гадолиния в вакууме 0,2-0,8 Мрад/с после выключения пучка электронов и охлаждения образца до 60°C при подаче в камеру водорода также наблюдалось экзотермическое взаимодействие Gd с водородом с образованием гидрида (пострадиационное взаимодействие). Например, при мощности дозы 0,2 Мрад/с (доза 100 Мрад,  $T_{\text{нагрева}} = 420^{\circ}\text{C}$ ) после выключения пучка, охлаждения образца и подачи водорода также происходит скачкообразный рост температуры до 755°C (как и в РТС), который свидетельствует о том, что реакция протекает в режиме теплового взрыва (рис. 3). В результате такого взаимодействия был получен гидрид гадолиния  $\text{GdH}_{2.07}$  с содержанием водорода 1,28 вес.% с ГЦК структурой.

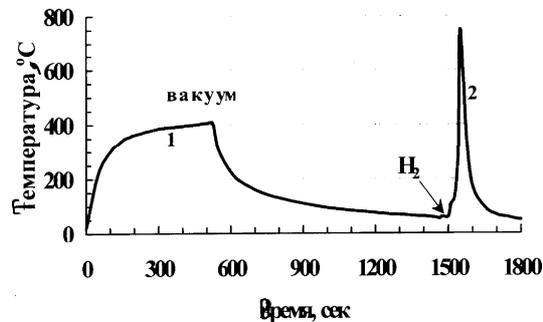


Рис. 3. Термограмма пострадиационного взаимодействия Gd-H<sub>2</sub> (мощность дозы 0,2 Мрад/с).

Таблица 3

Фазовые переходы в системе Gd-H<sub>2</sub>

Образец	Мощность дозы, Мрад/с	Доза, Мрад	T <sub>нагрева</sub> в вакууме, °C	Фазовый состав и параметры кристаллической решетки, Å <sup>0</sup>	Примечание
гадолиний чистый (исх.)	–	–	–	ГПУ, a = 3,629 c = 5,760	T <sub>пл.</sub> = 1312°C
аллотропная модификация	–	–	–	ОЦК, a = 4,06	T <sub>перехода</sub> = 1287°C
облучение Gd	0,05	100	170	ГПУ + 10%ГЦК	
	0,1	100	335	ГПУ + 10%ГЦК	
	0,1	300	300	ГПУ + 10%ГЦК	
	0,2	100	425	ГПУ + 15%ГЦК	
	0,2	200	570	ГЦК, a = 5,383	
	0,3	100	580	ГПУ + 15%ГЦК	
	0,5	100	703	ГЦК, a = 5,396	
	0,5	50	595	ГЦК + 10%ГПУ a = 5,391	
	0,7	100	800	ГЦК + сл.ГПУ a = 5,407	
	0,7	100	825	ГЦК + ГЦК <sup>1</sup> a = 5,394; a <sup>1</sup> = 5,20	
	1,0	100	1050	ГЦК, a = 5,412	
	1,0	100	1050	ГЦК, a = 5,402	
отжиг облученного гадолиния	1,0	100	1050	изменений нет ГЦК, a = 5,402	в вакууме при T = 800°C, 15 мин

Продолжение таблицы 3

отжиг исход. гадолия (ГПУ)	–	–	–	после очистки поверхности – ГПУ, $a=3,694$ ; $c=5,416$	в вакууме при $T=800^{\circ}\text{C}$ , 15 мин
СВС-дигидрид гадолия	–	–	–	ГЦК, $a=5,268$	$T_{\Gamma} = 1376^{\circ}\text{C}$ ; $\text{сод. H}_2 = 1,5\%$ ; $P_{\text{H}} = 10 \text{ атм.}$
дегидрированный из СВС гадолий	После дегидрирования и очистки пов-ти получили 3 фазы: исходную ГПУ фазу, и две ГЦК. Чистая исходная фаза ГПУ не получена.				$T_{\text{H}} = 1000^{\circ}\text{C}$ до полного разложения, выдержка $>1 \text{ ч}$
СВС-тригидрид гадолия	–	–	–	ГПУ, $a=3,373$ ; $c = 6,71$	$\text{GdH}_{2,8}$ при $P_{\text{H}} = 60 \text{ атм}$
РТС –дигидрид гадолия	0,4	60	$T_{\text{реакц.}} = 925^{\circ}\text{C}$	ГЦК, $a=5,27$	$\text{сод. H}_2 = 1,14 \text{ вес.}\%$
гадолий, дегидрированный после РТС	ГЦК фаза $a = 4,97\text{A}^0 + 5-10\%$ ГПУ ГЦК фаза не похожа на ГЦК после облучения в вакууме.				$T_{\text{H}} = 1000^{\circ}\text{C}$ до полного разложения, выдержка $>1 \text{ часа.}$
дигидрид гадолия*	0,2	100	$T_{\text{нагрева}} = 420^{\circ}\text{C}$ в вакууме, $T_{\text{реакции}} = 755^{\circ}\text{C}$ . ГЦК, $a=5,27$ ; $\text{сод. H}_2 = 1,14 \text{ вес.}\%$		

\* – получен в результате пострадиационного взаимодействия образца Gd с водородом

Надо отметить, что при облучении той же дозой  $0,2 \text{ Mrad/c}$  в водороде РТС не начинается. По-видимому, при предварительном облучении гадолиния в вакууме даже при низких мощностях доз ( $0,2 \text{ Mrad/c}$ ) в образце создаются высокие концентрации радиационных дефектов и происходит накопление избыточной энергии. После выключения пучка электронов за время остывания до  $60^\circ\text{C}$  в образце сохраняется значительное превышение концентрации точечных дефектов над равновесным уровнем. Все это определяет повышенную активность гадолиния и обуславливает его взаимодействие с водородом при более низкой температуре, чем при РТС процессе. Ниже  $60^\circ\text{C}$ , по-видимому, радиационные повреждения исчезают, вследствие чего самопроизвольного взаимодействия с водородом не наблюдается.

#### **Метаморфозы кристаллической структуры гадолиния при облучении.**

Было установлено, что при облучении гадолиния в вакууме под пучком ускоренных электронов происходит фазовый переход: исходная ГПУ структура трансформируется в ГЦК структуру, ранее не известную для гадолиния. Серия экспериментов по облучению гадолиния в вакууме при разных мощностях дозы пучка ( $0,2-1 \text{ Mrad/c}$ ) показала, что при низких мощностях доз  $0,2-0,5 \text{ Mrad/c}$  наряду с ГПУ фазой появляется ГЦК модификация гадолиния. С повышением мощности дозы происходит полный фазовый переход – образуется ГЦК фаза с параметром решетки  $a=5,396\text{Å}$ . На рис. 4 представлены дифракционные картины исходного ГПУ гадолиния, новые модификации ГЦК гадолиния, полученные при облучении, и гидридов гадолиния, полученных СВС и РТС методами.

Известно, что Gd имеет ГПУ структуру с пространственной группой  $R6_3/mmc (D_{4h}^{4h})$ , аллотропию и температуру перехода  $1287^\circ\text{C}$  в объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, как большинство РЗМ. Наблюдаемая при облучении ГЦК фаза – вовсе не известная высокотемпературная фаза Gd с ОЦК структурой.

В табл. 3 представлены данные о фазовых переходах в гадолинии при облучении. Надо отметить, что после дегидрирования гидрида гадолиния образуется не ГПУ фаза гадолиния, а ГЦК, но с другим параметром решетки:  $a=4,97\text{Å}$ . Возможно, при дегидрировании на формирование еще одной ГЦК фазы гадолиния влияет какая-нибудь примесь (азот или кислород), которая стабилизирует ГЦК кристаллическую структуру.

Приведенные данные требуют уточнения и дополнительных исследований этого интересного, нового и необычного фазового перехода под пучком ускоренных электронов. Подобные структурные особенности были обнаружены нами ранее при облучении скандия [6]. Из литературы также известно [7], что под действием излучения в веществе, находящемся в метастабильном состоянии, происходят фазовые превращения, приводящие к термодинамически равновесному состоянию. Так, при облучении белого олова при низких температурах фазовое состояние образца изменяется так же, как

если бы образец содержал зерна серого олова. Изменения могут также протекать в направлении образования упорядоченных фаз, термодинамически не выгодных.

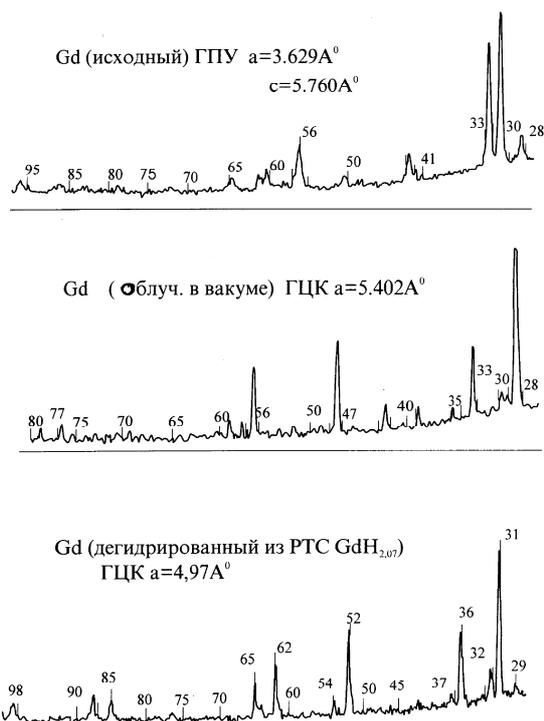


Рис. 4. Метаморфозы кристаллической структуры гадолия.

Например, при облучении моноклинический цирконий может перейти в кубическую фазу, которая в нормальных условиях стабильна лишь при температурах свыше 1900°C. Дифференциально-термический анализ гидридов гадолия позволил установить термостабильность и кинетику их разложения (рис. 5а и б).

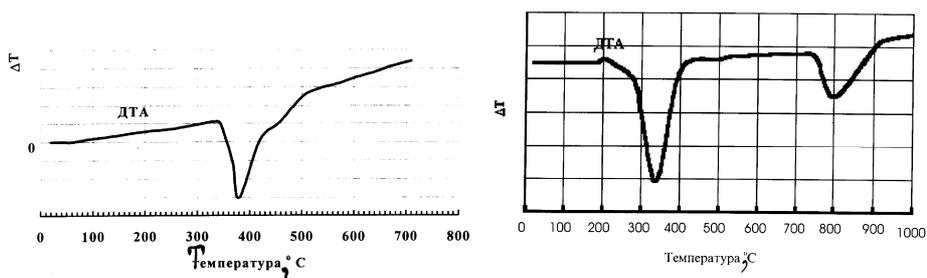


Рис. 5. ДТА кривые разложения СВС гидридов: а - дигирида  $GdH_2$ ; б - тригирида  $GdH_{2.8}$ .

Как видно из рис. 5а, СВС-дигидрид гадолия  $GdH_2$  с ГЦК структурой разлагается в одну стадию с эндоэффектом при температуре 370°C. Более богатый водородом СВС-тригидрид  $GdH_{2.8}$  разлагается в две стадии: первый

эндодэффект – при 370-380, а второй – при 800°C. Сравнение ДТА гидридов гадолиния, полученных РТС и СВС методами, показало, что их термостойкость не зависит от метода получения.

## ԳԱԴՈԼԻՆԻՈՒՄԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱԾՆԻ ՀԵՏ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ԵՎ ԱՐԱԳԱՑՎԱԾ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ՓՆՋՈՎ ՃԱՌԱԳԱՅԹԵԼԻՄ

Ա. Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

Հետազոտվել են գադոլինիում-ջրածին համակարգում այրման և արագացված էլեկտրոնների փնջի ազդեցության տակ ընթացող ռադիացիոն-թերմիկ քիմիական պրոցեսները: Բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարավող սինթեզի (ԲԻՍ) և ռադիացիոն-թերմիկ սինթեզի (ՌԹՍ) եղանակներով իրականացվել է գադոլինիումի հիդրիդի սինթեզը: ԲԻՍ և ՌԹՍ ռեժիմներում ուսումնասիրված են այդ հիդրիդների ձևավորման մեխանիզմները: Ցույց է տրված, որ նմուշի ջրածնի միջավայրում էլեկտրոնային փնջով ճառագայթման ժամանակ ինիցվում է  $Gd + H_2$  էկզոթերմիկ ռեակցիա, ինչի արդյունքում ձևավորվել են նիստակենտրոն խորանարդային և հեքսագոնալ խիտ դասավորություն ունեցող բյուրեղային կառուցվածքով գադոլինիումի հիդրիդներ: Հաստատված է, որ այդ ռեակցիան ընթանում է ջերմային պայթման ռեժիմում: Ցույց է տրված, որ նմուշի նախնական ճառագայթումը վակուումի մեջ իջեցնում է ջրածնի հետ գադոլինիումի ռեակցիայի սկզբի և փոխազդեցության ջերմաստիճանները: Ցույց է տրված նաև, որ վակուումի մեջ արագացված էլեկտրոնների փնջի ազդեցության տակ գադոլինիումի բյուրեղային կառուցվածքը կրում է տրանսֆորմացիա՝ անցնելով հեքսագոնալ խիտ դասավորված կառուցվածքից՝ նիստակենտրոն խորանարդայինի՝ ինչը երբևէ չի դիտվել գադոլինիումի համար:

## GADOLINIUM INTERACTION WITH HYDROGEN IN THE MODE OF COMBUSTION AND IN THE ACCELERATED ELECTRONS BEAM

A. G. ALEKSANYAN

The combustion and the thermal-radiation processes in the accelerated electron beam (AEB) in the Gd-H system were investigated. In this work, the results of investigation of Gd interaction with hydrogen in the AEB were presented. The Gd tablet was placed in the hydrogen filled camera and irradiated by AEB at dose rates 0.2-1 Mrad/sec. The irradiation by AEB initiated the exothermal reaction  $Gd + H_2$  resulting in  $GdH_x$  hydrides. The hydrides,  $GdH_{1.8-2.3}$ , of Face-centered cubic (FCC) structure were synthesized. The thermal explosion mode of this reaction was established. At preliminary irradiation of Gd in vacuum, its interaction with hydrogen began at as low temperature, as 60C. The formation of the hydrides proceed without additional irradiation. Using the Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) technique,  $GdH_{1.8-2.3}$  and  $GdH_{2.8}$  of the Face-centered cubic (FCC) and Hexagonal closed packed (HCP) structures, respectively, were synthesized. The combustion temperature achieved  $T_{comb.} = 1315C$ , the velocity of the propagation of the combustion wave was 12.4 cm/sec. In SHS mode, the Gd deuterides,  $GdD_{2.16}$  and  $GdD_{2.3}$ , were obtained also. The main regularities of hydrides creation in SHS and TRS modes were studied. We have shown

also that at exposition to AEB, the Gd of HCP crystalline structure was partially transformed to the FCC crystalline structure, earlier unknown for Gd.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гидриды металлов / под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. М., Атомиздат, 1973, с.432.
- [2] The popular library of chemical elements. Moscow, Nauka, 1977, с.500.
- [3] Яценко С.П., Федорова Е.Г. Редкоземельные элементы, М., Наука, 1990, с.280.
- [4] Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Агаджанян Н.Н., Абрамян К.А., Арутюнян Х.С., Алексанян А.Г., Акопян А.Г., Тер-Галстян О.П. // Химическая физика, 2000, т. 19, № 12. с.21.
- [5] Aleksanyan A.G., Aghajanyan N.N., Dolukhanyan S.K., Harutyunyan Kh. S., Hayrapetyan V.S., Mnatsakanyan N.L. // J. Alloys Comp., 2002, v. 330-332, p.559.
- [6] Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Harutyunyan Kh.S., Abrahamyan K.A., Mnatsakanyan N.L. // J. Alloys Comp., 2003, v. 356-357, p.562.
- [7] Спинкс Дж., Вудс Р. Введение в радиационную химию / пер. с англ. М., Атомиздат, 1967, с. 407.