

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

154142



URAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

Přihlášeno 20. III. 1970 (PV 1855-70)

Zveřejněno 25. VII. 1973

Vydáno 15. VI. 1974

MPT C 01 b 6/06

PT 12 i 3/00

MDT 661.882+  
+ 661.883.1

Autor vynálezu      Ing. FRANTIŠEK MAREŠ a Ing. TOMÁŠ HANSLÍK, PRAHA

## Způsob výroby hydridů titanu a zirkonia

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby hydridů titanu a zirkonia hydrogenací těchto kovů při zvýšené teplotě a po případě za účasti katalysátoru.

Hydridů titanu a zirkonia se používá sice jen malých množství, ale jako důležitých surovin pro některé obory práškové metalurgie a jako pomocných látek zejména pro techniku vysokého vakua. Získávají se téměř výlučně přímou reakcí příslušného kovu s vodíkem za normálního nebo sníženého tlaku, ale při zvýšené teplotě v rozmezí 500 až 800 °C. Tímto způsobem se připraví z titanu nestechiometrické hydridy složení od  $TiH_{1,60}$  do  $TiH_{1,98}$ . Podobné výsledky dává rovněž hydrogenace zirkonia, již možno získat někdy až  $ZrH_4$ . Zplodinami jsou zpravidla tuhé roztoky vodíku v téměř nezměněných krystalových mřížkách kovu, tak zvané intersticiální hydridy. To plyne z dále uvedených prací: C. F. Ying a R. Truell, Acta met. 2 (1954) 374 až 379, T. R. P. Gibb a H. W. Kruschwitz, Jour. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 5365, T. R. P. Gibb, J. J. Mc Sharry a R. W. Bragdon, Jour. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 1751, C. M. Schwartz a M. W. Mallet, Trans. Amer. Soc. Metals 14 (1953), R. K. Edwards, P. Levensque a D. Cubicciotti, Jour. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 1307, H. Hagen a A. Sievert, Zeitschrift anorg. allgem. Chem.

2

mie 185 (1930) 225, jakož i amer. pat. spisu 2 427 339.

Dále se hydridy titanu a zirkonia získávají složitou redukcí kyslíčků  $TiO_2$  a  $ZrO_2$  pomocí hydridu vápenatého, jak plyne z prací: A. Chrétien, W. Freundlich a M. Bichara, Comptes rendus 238 (1954) 1423, H. W. Zabel, Industries 60 (1947) 37, jakož i amer. 2 427 338 a kanad. pat. spisu 435 003, a posléze redukcí kyslíčnicku  $ZrO_2$  hořčíkem, viz amer. pat. spis 2 411 524.

Souborně lze uvést, že u hydridu titanu nutno považovat obsah vodíku 4,037 %, jak odpovídá vzorci  $TiH_2$  za mezní a ve zplodině nikdy nedosažený, kdežto u zirkonia je málo doložena existence tetrahydridu.

Naproti tomu podle vynálezu titan i zirkonium snadno poskytnou příslušné hydridy reakcí kovu s plynným vodíkem za zvýšeného tlaku a s výhodou za přítomnosti malého množství připravovaného hydridu. Tato reakce probíhá exothermicky a velmi rychle, takže kov doslova shoří ve vodíku. Zplodinou je hydrid ve velmi jemně práškovitém stavu s podstatně větším obsahem vodíku, než bylo doposud známo a popsáno. Hydrogenace probíhá u titanu při teplotě mezi 430 a 480 °C za tlaku vodíku 20 až 300 at i bez katalyzátoru, kdežto u zirkonia při teplotě mezi 430 a 500 °C za tlaku vodíku 20 až 300 at rovněž i bez katalyzátoru.

Přítom reakce probíhá za nižší teploty, mnohem rychleji a zplodiny mají větší obsah vodíku, provádí-li se hydrogenace titanu, popř. zirkonia za přítomnosti 1 až 30 % příslušného hydridu, takže postup je do jisté míry autokatalytický. U titanu byla zjištěna dolní mezní teplota, při níž reakce ještě proběhne, asi 230 °C v uvedeném tlakovém rozmezí, kdežto u zirkonia činí asi 250 °C za stejných podmínek. Reakční doba se zkrátí na polovinu až třetinu.

Oproti doposud popsaným způsobům výroby hydridu titanu a zirkonia má nový postup několik podstatných výhod. Především se vždy dosahuje většího obsahu vodíku, který nejméně odpovídá vzorcům  $TiH_2$  a  $ZrH_2$ . Za zvýšeného tlaku titan i zirkonium v atmosféře vodíku shoří na prach, takže postup není nutno doprovázet mletím k získání jemného zrna a zplodina je přímo vhodná k použití v práškové metalurgii a vakuové technice. Výhodné snížení reakčních teplot z hlediska technologie převáží komplikaci, způsobenou zvýšením tlaku, neboť většína konstrukčních ocelí ztrácí nad 500 °C značnou měrou svou pevnost. Kromě toho rychlost a úplnost reakce dovoluje jak hromadnou výrobu vsázkovým způsobem, tak snadnou kontinuální výrobního postupu.

Dále je popsáno několik příkladů provedení vynálezu.

#### Příklad 1

Do rotačního autoklávu na 2,5 litru se 2 kg ocelových koulí o průměru 15 až 20 mm vloží 200 g titanové houby v kusech o průměru asi 30–70 mm. Autokláv se uzavře a naplní vodíkem na tlak 80 at. Pak se autokláv za stálého otáčení zahřeje na teplotu 450 až 460 °C. Tlak přitom vystoupí až na 200 at. Proběhne exothermní reakce, při níž se autokláv samovolně ohřeje o dalších 20 až 30 °C. Tlak přitom prudce poklesne na 65 at. Po ochlazení na 20 °C se změří konečný tlak 25 at vodíku. Z autoklávu se vyjme celkem 202 g hydridu titanu s obsahem 4,98 % vodíku, což odpovídá empirické formuli  $TiH_{2,52}$ .

#### Příklad 2

Do prázdného autoklávu jako v příkladu 1

se vloží 200 g titanové tyče o průměru 2,5 cm v jednom kusu. Po naplnění vodíkem na 100 at se autokláv zahřeje na teplotu 450 až 460 °C. Exothermní reakce trvá asi 5 minut a po jejím ukončení se z autoklávu vysype 200 g šedočerného prášku s obsahem 4,68 % vodíku.

#### Příklad 3

1 g hydridu titanu se spolu s míchací tyčí a 200 g titanové houby vloží do autoklávu jako v 1. příkladě. Autokláv se naplní vodíkem tlakem 100 at již při zahřátí na 360 °C proběhne exothermní reakce, již se autokláv ohřeje asi o 30 °C. Po jejím ukončení se získá 195 g hydridu titanu s obsahem vodíku 4,95 %.

#### Příklad 4

60 g hydridu titanu se spolu s 200 g titanové houby a míchací tyčí vloží do autoklávu jako v příkladě 1. Vodík se dodá pod tlakem 90 at při 20 °C. Po zahřátí na 320 °C se zahřívání ukončí a během 2 minut se teplota uvnitř autoklávu samovolně zvýší na 520 °C a pak stejně rychle poklesne. Tlak vodíku poklesne až na 38 at při 20 °C. 258 g získané zplodiny obsahuje průměrně 4,85 % vodíku.

#### Příklad 5

100 g zirkoniové houby se vloží do autoklávu spolu s 2 kg ocelových koulí jako v příkladě 1 a pod tlakem 30 at vodíku se zahřeje na 480 °C. Reakčním teplem se autokláv ohřeje o dalších 20 °C a tlak klesne na 5 at při 20 °C. Po vychladnutí se vysype 99,5 g hydridu zirkonia.

#### Příklad 6

100 g zirkoniového prášku se vloží do autoklávu jako v příkladě 5 spolu s 20 g hydridu zirkonia. Po naplnění vodíkem a zahřátí na 250 °C dosáhne tlak vodíku 325 at a proběhne reakce, za níž poklesne tlak vodíku o 15 at při 20 °C. Po ochlazení se získá 118 g hydridu zirkonia.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby hydridů titanu a zirkonia hydrogenací těchto kovů, vyznačený tím, že reakce se provádí při teplotě 250 až 500 °C za tlaku vodíku 20 až 300 at a po případě za přítomnosti hydridu příslušného kovu.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se přidá množství hydridu příslušného kovu, jež činí 1 až 30 % na váhu výchozího kovu.