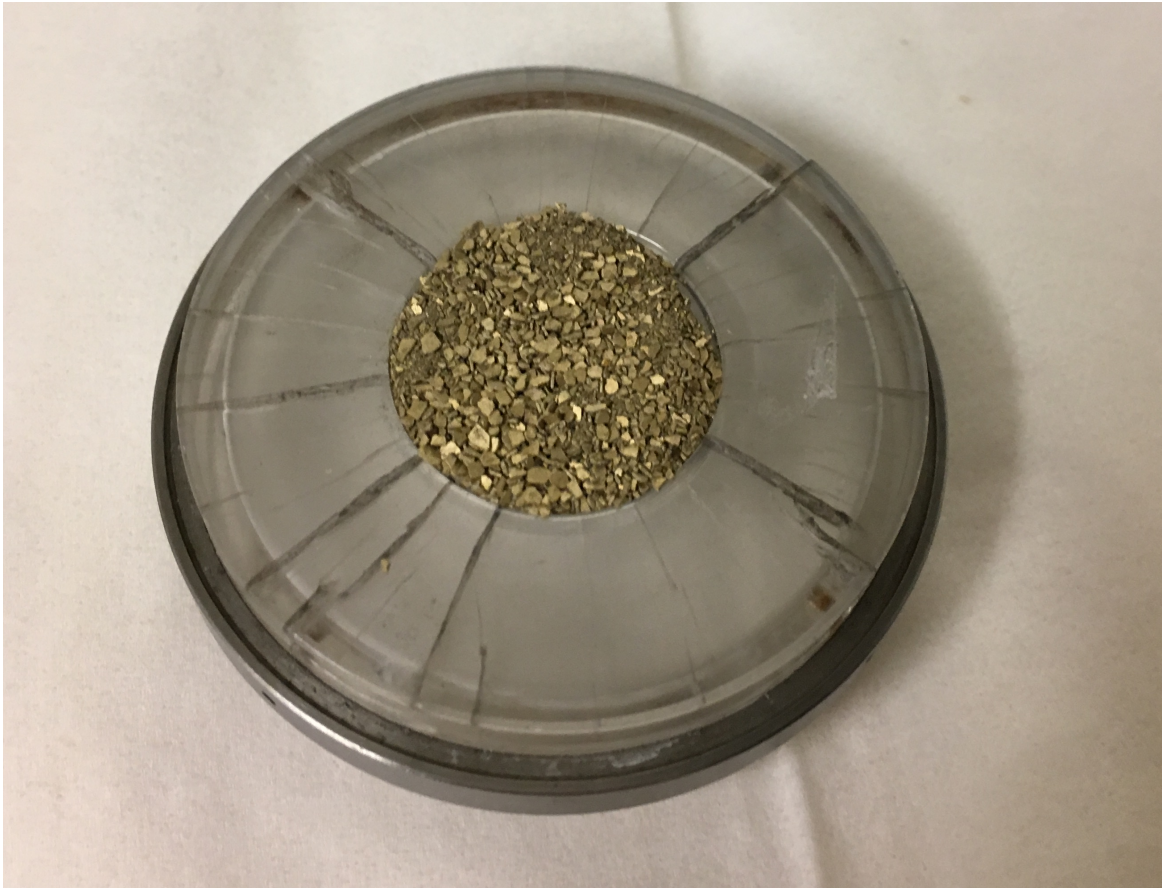




CHALMERS



Nitrering av zirkonium-metall för användning i kärnbränsle

SIMON BARRESTÅL, ELIN BORGMAN, FREDRIK ERICSSON, ELIN FAHRMAN,
ALEXANDER NILSSON, JACOB NILSSON

KBTX10-18-02

Sammanfattning

För effektivisering av kärnbränsle i en framtida typ av kärnreaktor, kan zirkoniumnitrid (ZrN) med hög renhet användas som utblandningsmedel för att förbättra bränslets egenskaper. Framställning av sådan ren ZrN är problematisk eftersom oönskad oxidation lätt sker under tillverkningsprocessen. Den metod som främst används för tillverkning idag, karbotermisk nitrering, ger dessutom upphov till oönskade kolföreningar. I detta arbete undersöks huruvida det är möjligt att framställa ren ZrN på ett pålitligt sätt, med hjälp av en stegvis nitreringsprocess. Projektet innefattar uppstart av ett experimentsystem för nitridproduktion och även optimeringsförsök av detta system. Reaktionerna modelleras även i programmet FactSage 7.0.

Framställningen skedde i två steg: reaktorn med metallen placerades i en ugn och behandlades först med vätgas och sedan med kvävgas. Mellan de två stegen togs hydriden (ZrH_2) ut och maldes i en syrefri miljö innan den återfördes till reaktorn. Produkten från båda stegen analyserades med röntgendiffraktion (XRD) för att få en uppskattning om renhet. Renast produkt erhöles då hydreringen utfördes vid cirka $500\text{ }^\circ\text{C}$ för att undvika fasövergång och nitreringen utfördes vid cirka $1000 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ i fyra timmar vardera. Diffraktogrammet uppvisade då ingen oxid eller oreagerad hydrid. Lägre nitreringstemperaturer testades, men gav antingen ingen reaktion eller sämre renhet.

Nitridation of zirconium metal for use in nuclear fuels

Abstract

In order to increase the efficiency of nuclear fuels in a future type of nuclear reactor, zirconium nitride (ZrN) with high purity can be used as an inert matrix to improve the properties of the fuel. Production of high purity ZrN is problematic since the material is highly prone to oxidation during the process. In addition to this the primary method used today, carbothermic nitridation, also results in carbon impurities. In this project it is investigated whether an alternative method, with hydrogenation and nitridation in separate steps, can be used to reliably produce pure ZrN. The project encompasses a startup of an experimental system for nitride production and optimization of this process. The reactions are also modeled in FactSage 7.0.

The process was performed in two steps. Firstly, the reactor containing the metal was placed in an oven and treated with hydrogen gas. Before the second step the hydride (ZrH₂) was taken out and ground in an oxygen-free environment before being placed back in the reactor. In the second step the hydride was treated with nitrogen gas. The products of both steps were analyzed with X-ray diffraction (XRD) in order to evaluate the purity. The purest product was obtained when the hydration was performed at about 500 °C (in order to avoid an unwanted phase transition) and the nitridation executed at around 1000 - 1100 °C for four hours each. With these settings the XRD-analysis showed no oxide or unreacted hydride in the sample. Lower nitridation temperatures were tested but resulted in either no reaction or a lower purity.

Innehållsförteckning

1	Inledning	1
1.1	Syfte	2
1.2	Problem och uppgift	2
1.3	Avgränsningar	3
2	Metod	3
2.1	Teori	3
2.2	Experimentsystem	4
2.3	FactSage	5
2.4	Analys med XRD	6
2.5	Kolanalys med IR-detektions-förbränning	7
2.6	Vätgasberäkning	7
2.7	Genomförande	7
2.7.1	Hydrering	8
2.7.2	Nitrering	9
2.7.3	Metodutveckling	9
2.7.3.1	Försök 1	9
2.7.3.2	Försök 2	10
2.7.3.3	Försök 3	10
2.7.3.4	Försök 4	10
2.7.3.5	Försök 5	11
2.7.3.6	Försök 6	11
2.7.3.7	Försök 7	12
2.7.3.8	Försök 8	12
3	Resultat	12
3.1	Modellering med FactSage	12
3.2	Hydrering	13
3.3	Nitrering	16
3.4	Vätgasberäkningar	25
3.5	Gitterkonstantsberäkningar	25
3.6	Kolanalys	26
4	Diskussion och slutsats	27
4.1	Samhälleliga och etiska aspekter	28
4.2	Felkällor	29

1 Inledning

Kärnkraften är en viktig källa för framställning av el. I Sverige står den för cirka 40 % av den årliga elproduktionen [1]. Kärnkraftindustrin är dock kopplad till en del problem, där kärnavfallens långa förvaringstid är ett av de mest diskuterade. Idag nyttjas dessutom bara en liten del av bränslets kapacitet, medan resten läggs på deponi tillsammans med avfallet. För att kunna utnyttja en större del av energin i bränslet, och dessutom minska slutförvaringstiden, är så kallade Generation IV-reaktorer av intresse. Generation IV är ett koncept för framtida reaktorer som bland annat innebär bättre säkerhet, högre elproduktion och effektivare bränsleanvändning [2]. Att utnyttja en större del av bränslet skulle kunna resultera i en kraftigt reducerad förvaringstid från cirka 100 000 år till teoretiska 600-1000 år [3]. Detta då problematiska isotoper med mycket långa halveringstider i avfallet, som exempelvis plutonium 239 (Pu-239), förbrukas i Generation IV-reaktorer. [4].

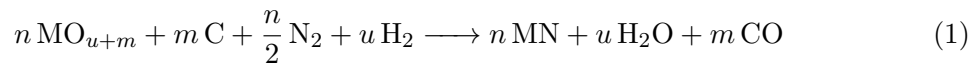
För att kunna använda en Generation IV-reaktor kan det bli nödvändigt att blanda ut det tilltänkta kärnbränslet i en så kallad inert matris. Med inert matris avses ett material som inte reagerar i reaktorn, men som ändå påverkar förloppet genom att förbättra värmekonduktiviteten och minska reaktiviteten hos bränslet [5]. Detta behövs eftersom frisättningen av värme är mycket högre i den typ av bränslen, nitridbränslen, som kan komma att användas i Generation IV-reaktorer. Ett ämne som diskuteras som potentiell kandidat för den inerta matrisen är zirkoniumnitrid (ZrN), vilket i kombination med nitridbränslen ger en fastfaslösning som är mer stabil vid höga temperaturer än nitridbränslen på egen hand. Detta leder till en minskad dissociation av bränslet [6]. Dessutom erbjuder ZrN både hög värmekonduktivitet och hög smältemperatur i det tilltänkta bränslet [7].

Ett nitridbränsle som är av intresse för framtidens kärnkraftverk är urannitrid (UN) som är tänkt att ersätta den urandioxid (UO_2) som vanligen används idag. En anledning till att UN är ett bättre alternativ är den högre värmekonduktiviteten relativt UO_2 , vilket ger en jämnare temperaturprofil i materialet och minskar risken för exempelvis härdsmalet [5], [8]. ZrN och UN går att blanda efter nitrering av de båda metallerna separat genom värmebehandling av sintrade pellets [5], men kan alternativt framställas direkt ur en legering bestående av U- och Zr-metall [2]. Detta gör kombinationen till ett intressant material att undersöka.

Detta arbete är främst av intresse då man vill hitta en pålitlig metod för framställning av ren ZrN och UN, vilka förhoppningsvis kan framställas med samma metod. Att först undersöka tillverkningsmetoden med användandet av zirkonium istället för uran är fördelaktigt, då zirkonium inte är radioaktivt och ej behöver hanteras med samma försiktighet. ZrN bör vara så rent som möjligt när det ska användas i kärnbränsle, då föroreningar i bränslet leder till flera problem kopplade till reaktordriften. Framställning av ren ZrN är

dock problematisk, eftersom materialet snabbt oxiderar och därför lätt förorenas av syre [9].

Den metod som i dagsläget oftast används för framställning av UN är karbotermisk nitrering [9]. Ekvation (1) nedan beskriver reaktionen för en metalloxid M [sida 52, 10].



M kan ersättas med både U och Zr. I detta fall kan n ersättas med 1, m med 2 och u med 0. Att man i denna metod utgår från ZrO_2 eller UO_2 istället för rena metaller innebär att en del oxid kommer finnas kvar som förorening i den färdiga produkten. Dessa bildar porer i materialet och följderna blir att ett bränsle med lägre densitet och sämre värmekonduktivitet erhålls [10]. Detta kan i sin tur leda till lokal överhettning i bränslet som i värsta fall kan resultera i härds smälta [9].

Även kol kommer finnas kvar som förorening i materialet [10], vilket ej är optimalt då detta medför att det bildas karbider. Dessa karbider kan orsaka klyvningsfrakturer i mikrostrukturer i stål [11], [12]. Eftersom bränslestavar av stål kan tänkas användas för att förvara bränslet i Generation IV-reaktorer, där nitridbränslen planeras användas, är detta ej optimalt. Dessa kolföroreningar leder till att det är av intresse att undersöka och utveckla andra metoder för produktion av ZrN.

1.1 Syfte

Syftet med projektet är att utifrån en stegvis hydrering och nitrering, försöka utveckla en ny metod för framställning av ren ZrN. Med ren avses ZrN fri från kol- och syreföroreningar.

1.2 Problem och uppgift

Tillverkningen av ren ZrN är problematisk, då ZrN lätt oxideras i kontakt med syre. Den metod som främst används för tillverkning av ZrN idag (karbotermisk nitrering) ger dessutom upphov till kolföroreningar. Målet med detta projekt är att tillverka ren ZrN, alltså fri från syre- och kolföroreningar, med störst fokus på syreföroreningarna. Detta tänks kunna uppnås genom tillverkning med en stegvis nitreringsprocess i en kol- och syrefri miljö och snabb transport av proverna till och från en handskbox med inert atmosfär. Tillverkningen ska utgå från ren Zr-metall som först hydreras och sedan nitreras. Detta sker i en uppvärmd reaktor som genomströmmas med gas. Därför behöver en process som kan genomföras i en syrefri miljö, men som samtidigt kan studeras i realtid, konstrueras. Projektet innefattar därmed en uppstart av ett experimentsystem för nitridproduktion. När processen kommer till ett stadium där den fungerar ska även optimeringsförsök genomföras. Produkten som

erhålls ska analyseras med avseende på renhet, med hjälp av bland annat röntgendiffraktion (XRD).

1.3 Avgränsningar

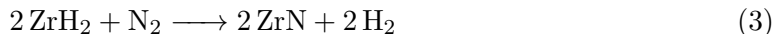
Alternativa tillverkningsprocesser för ZrN och UN kommer inte att undersökas i denna rapport. Den avser inte heller behandla mer än framställning och analys av material; alltså inte produktion av pellets.

2 Metod

I detta avsnitt beskrivs först processen teoretiskt, följt av experimentuppställningen, modelleringsmetoderna, analysmetoderna och till sist genomförandet.

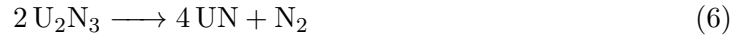
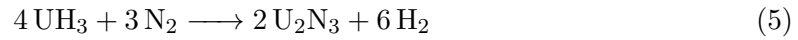
2.1 Teori

Med en cyklisk nitreringsprocess, som genomförts bland annat på KTH i Stockholm, som utgångspunkt ska en experimentmetod för nitridproduktion testas. Med cyklisk menas att metallen upprepade gånger utsätts för gas, vilket får den att svälla och smulas sönder. Produktionen i projektet genomförs i två steg, först ett hydreringssteg där den rena zirkoniummetallen reageras med vätgas, följt av nitrering av den bildade hydriden. ZrN går även att framställa genom direkt nitrering av zirkoniummetall, men det finns tydliga fördelar med att använda tvåstegsmetoden. Nitrering av ZrH_2 sker vid en betydligt lägre temperatur än nitrering av ren Zr-metall, vilket innebär att begränsningarna kring vilken utrustning som kan användas inte blir lika stora. ZrH_2 är dessutom mycket skört och kan lätt malas till ett fint pulver, vilket ger större kontaktyta med kvävgasen och underlättar nitreringsreaktionen. Vid hydreringsprocessen sker också en expansion av materialet som kan resultera i spontan sönderdelning om man arbetar med ett solitt prov. De önskade stökiometriska reaktionerna för Zr redovisas i Ekvation (2)-(3) nedan [**kapitel 2**, 9]¹:



För uran ser motsvarande reaktioner ut enligt nedan [**kapitel 2**, 9]:

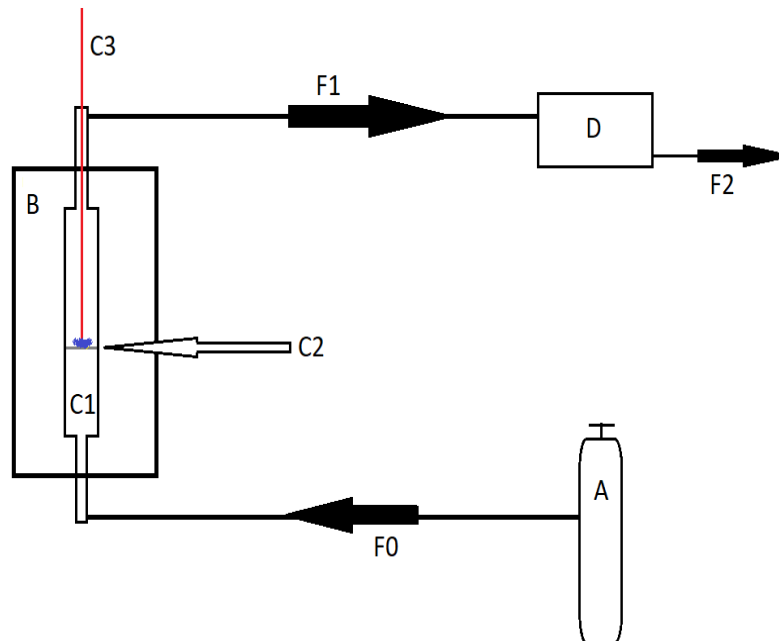
¹Formeln som Malkki anger i den ursprungliga källan är inte korrekt balanserad, detta har korrigerats.



Som kan ses i reaktionsformlerna innebär produktion av UN ytterligare ett steg. Detta då det utöver nitrid och vätgas även bildas uranseskvintrit (U_2N_3), som inte är en önskad produkt. Denna måste brytas ned till UN och N_2 , vilket kan göras genom en temperaturökning efter att nitreringen genomförts [9].

2.2 Experimentssystem

För att genomföra experimenten används en försöksuppställning, som kan ses schematiskt illustrerad i Figur 1 nedan. Tillhörande teckenförklaring ges i Tabell 1. Ett fotografi av uppställningen kan hittas som Figur 53 i Bilaga 3 tillsammans med andra bilder från projektets gång.



Figur 1: Grafisk representation av experimentuppställningen.

Tabell 1: Teckenförklaring till Figur 1.

Tecken	Förklaring
A	Gasflaskor som används i experimentet. Innehåller separat H ₂ , Ar samt N ₂
F ₀	Inlopp till reaktor
B	Ugn som värmer reaktorn
C ₁	Kvartsreaktor
C ₂	Fluidiserad bädd av metallpulver
C ₃	Termometer för att mäta temperatur vid den fluidiserade bädden
F ₁	Utlopp från reaktor
D	Analysator, mäter totalt volymsflöde och volymprocent H ₂
F ₂	Flöde ut ur analysator

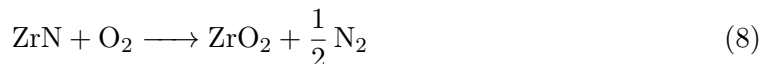
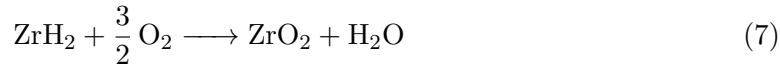
Gasen från tuberna passerar först genom flödesregulatorer som styr hur stort flöde som släpps igenom, och går sedan genom reaktorn och bädden med reagerande material. Reaktorn är placerad i en ugn vars temperaturbörvärde kan kontrolleras. De gaser som kommer ut ur reaktorn går in i analysatorn som skickar sitt mätvärde av volymsflöde och volymprocent H₂ till en dator som loggar dessa. Analysatorn som mäter vätgas installerades först vid försök 6.2. Innan dess var detta ej möjligt då analysatorn var på reparation.

Experimentsystemet som används för processen är ursprungligen utformat för studering av förbränningskemi. Det har i andra studier använts för att undersöka syretransporterande ämnen i fluidiserade bäddar [13], [14]. Framställningen av ZrN är rent praktiskt lik de oxideringsprocesser som tidigare studerats i systemet, då båda processerna innefattar strömning av gas genom en bädd på en porös platta i reaktorn. Systemet lämpar sig väl för de tänkta nitreringsförsöken, då det i den existerande experimentuppställningen finns möjlighet för analys av gassammansättning samt reglering och digital loggning av gasflöden (inerta, oxiderande, reducerande). Dessutom är systemet utrustat för hantering av brännbara och giftiga gaser, vilket är en viktig säkerhetsaspekt.

2.3 FactSage

För att modellera reaktionerna för hydrering och nitrering av Zr (Ekvation (2) respektive Ekvation (3)) användes programmet FactSage 7.0. FactSage är ett beräkningsprogram, kopplat till ett antal databaser, som bland annat kan användas till att beräkna data så som Gibbs fria energi ΔG och reaktionsentalpi ΔH för en specifik reaktion. Programmet kan även användas till att beräkna och rita upp jämviktsdiagram för system där flera olika ämnen och faser kan förekomma. Den funktion som främst användes i detta arbete var beräkning av reaktionsdata. ΔH nyttjades för att studera värmeutvecklingen under reaktionen och ΔG för spontaniteten vid olika temperaturer. De reaktanter och produkter som ingick i reaktionen, samt en lämplig temperatur angavs, varpå FactSage gav ΔG och ΔH .

Utöver beräkningar för reaktion (2) och (3) genomfördes också modellering av reaktioner som orsakade föroreningar i form av oxider, samt dehydrering av ZrH_2 , se Ekvation (7), (8) och (9).



2.4 Analys med XRD

För att se om rätt produkt från hydreringen och nitreringen bildats och undersöka provets renhet, analyserades de med hjälp av XRD (röntgendiffraktion). Detta innebär att ett prov placeras på en platta där det bestrålas i en gradvis ökande vinkel med en monokromatisk röntgenstråle [15]. Röntgenstrålning är ljus med våglängder av storleksordningen 0,1 nm. Vissa vinklar ger upphov till konstruktiv interferens, det vill säga Braggs villkor för diffraktion uppfylls [16]. Braggs villkor kan ses i Ekvation (10) nedan [sida 96, 17].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (10)$$

λ är våglängden på röntgenstrålningen, θ är strålningens infallsvinkel mot provet, n är ett positivt heltal och d_{hkl} är gitterkonstanten.

Detta syns som spikar på ett så kallat diffraktogram, en graf med intensitet av den ur kristallen utgående strålningen plottat mot infallsvinkel. Ett diffraktogram kan ses som ett slags "fingeravtryck" för ett fast kristallint ämne. Diffraktogrammet som erhålls från provet jämförs med diffraktogrammet för ren ZrN. Eventuella kristallina kontamineringsor sakar toppar i diffraktogrammet som inte överensstämmer med de som uppvisas av det rena materialet, eller eventuellt förskjutning av toppar. På det här sättet är det möjligt att se om provets sammansättning avviker från det rena ämnet.

Då ZrN har en kubisk struktur kan man använda Ekvation (11) för att beräkna kristallens enhetscells sidlängd, a_0 [sida 84, 17].

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (11)$$

I Ekvation (11) betecknar h , k och l Millerindex för diffraktionsplanet. Att ZrN antar en FCC-struktur (Face Centered Cubic) innebär att ytterligare ett villkor utöver Ekvation (11) måste uppfyllas: diffraktionsplanens Millerindex måste alla antingen vara udda eller jämna [sida 40f, 18].

Infallsvinkeln ökades med 0,6 grader per steg för att få så lite brus som möjligt, men en inte alltför lång analysstid. Eftersom provet var i pulverform roterades plattan för att få en mer representativ analys.

2.5 Kolanalys med IR-detektions-förbränning

Kolanalys utfördes på nitriden från försök 1 och försök 5 i en Leco CS744, som mäter kolinnehåll genom att med hjälp av en accelerant (ett ämne som vid förbränning ger hög värmeutveckling) förbränna provet i en syrgasstråle och med en IR-detektor avläsa hur mycket koldioxid som bildas. Maskinen mäter först mot ett blankprov för att eliminera utslag från acceleranten. Sedan mäts en känd standard innehållande 0,799 viktsprocent kol för att minimera mätfel. Detektorn mäter även svavel, men det var främst kolinnehållet som var av intresse.

2.6 Vätgasberäkning

Från försök 6.2 och framåt användes en konduktivitetmätare för att bestämma vätgas-mängden ut ur reaktorn. Detta för att se hur vätgasen släpper från hydriden vid ett nitre-ringsförsök. En summering av vätgasmätningen utfördes vilket jämfördes med det teoretiskt maximala värdet. Uträkningen skedde under antagandena att all Zr-metall har reagerat, att ideala gaslagen gäller för vätgas, att gasblandningen höll en temperatur av 25 °C och att trycket var 101 325 Pa när den passerade igenom analysatorn. I Ekvation (12) till (13) beskrivs hur den teoretiskt maximala volymen vätgas beräknades utifrån massan ZrH_2 som tillsattes reaktorn.

$$n_{H_2} = n_{ZrH_2} = \frac{m_{ZrH_2}}{M_{ZrH_2}} \quad (12)$$

$$V_{H_2} = \frac{RTn_{H_2}}{P} \quad (13)$$

2.7 Genomförande

Flera hydrerings- och nitreringsförsök genomfördes vid olika temperaturer och storlekar på gasflöden. Även reaktionstiden varierades. I följande två avsnitt kommer ett övergripande genomförande beskrivas.

Zirkoniummetallen som användes var i form av ett tunt ark och innehöll enligt förpackningen normalt 2 % hafnium och högst 0,2 % av andra kontaminanter. För att undvika kontamination tvättades arket, med undantag för försök 1, med aceton och klippes sedan till små bitar av passande storlek för reaktorn. Till varje experiment användes cirka 10 g Zr-metall, bortsett från försök 6 då 30 g hydrerades samt försök 7 och 8 då en

något mindre mängd användes (5 respektive 7 g). Reaktionerna utfördes i en kvartsreaktor med möjlighet till direkt temperaturmätning. En flödesanalysator användes för att mäta det totala gasflödet ut ur reaktorn. Uppvärmningssystemets temperaturprogrammering kunde inte användas vilket medförde att temperaturregleringen fick utföras manuellt.

Vätgasen och kvävgasen späddes ut med argon innan flödet påfördes reaktorn. Detta gjordes för att säkerställa att reaktorn alltid genomströmmades av gas, även om all reaktiv gas förbrukades genom reaktion.

2.7.1 Hydrering

Vid hydreringen påfördes ett gasflöde bestående av vätgas och argon reaktorn, för proportioner se Tabell 2. Ugnen startades och värmdes till en temperatur mellan 450 och 510 °C. Då reaktionen var exoterm höjdes temperaturen gradvis med kort väntetid emellan för att undvika en spik där värdet 540 °C överskreds. Över denna temperatur kan β -formen av zirkoniumhydrid bildas, vilken har kristallstrukturen BCC (Body Centered Cubic). Tidigare studier hade visat att förekomst av β -struktur gav en produkt som var svårare att mala och mindre spontan sönderdelning av materialet [19]. Efter 2-4 timmar stängdes ugnen av och fick svalna till en temperatur omkring 100 °C varvid Ar-H₂ flödet byttes mot ett kvävgasflöde. Detta gjordes för att spara på argonet och vätgasen då provet efter försöket förvarades i reaktorn i ett eller flera dygn. Kvävgasen kopplades inte in innan temperaturen sjunkit till 100 °C för att säkerställa att ingen nitrering av provet skulle ske innan hydridprovet analyserats. Reaktortemperaturen och försökstiden justerades mellan försöken utifrån de resultat som erhöles, se Tabell 2 för specifika temperaturer och tider vid varje försök. Mer detaljerade beskrivningar av temperatur- och tidsförändringarna återfinns i avsnitt 2.3.4 under respektive försöksbeskrivning.

Tabell 2: Förhållande vid hydrering.

Försöksnummer	Ar [l/min]	H ₂ [l/min]	Börvärdestemperatur [C]	Tid [min]
1	0,4	0,5	500	240
2	0,4	0,5	450	120
3	0,4	0,5	450	240
4	0,4	0,5	500	180
5	0,4	0,61	500	220
6	0,4	0,56	440	300
7	0,31	0,39	500	120
8	0,31	0,39	500	180

2.7.2 Nitring

Med undantag för försök 7 togs hydriden ut för malning innan nitringförsöken påbörjades. För att minimera kontakten med luft och undvika oxidering av det mycket syrekänsliga ZrH_2 -provet genomfördes överföringen från reaktorn till en behållare så snabbt som möjligt. Provet flyttades sedan till en handskbox med inert argongasatmosfär och maldes i en keramikmortel.

Merparten av nitringförsöken genomfördes vid en temperatur över 1000°C i en ström bestående av Ar och N_2 , för specifika temperaturer och flöden vid varje försök se Tabell 3. Försök 4 genomfördes vid 350°C . Den övre temperaturbegränsningen bestämdes här av kvartsglasets smältpunkt och ugnens kapacitet. Efter 4-5 h stängdes ugnen av och vid cirka 100°C byttes gasflödet mot ett rent N_2 flöde. När reaktorn svalnat togs provet ut och kontakten med luft minimerades genom att snabbt överföra provet till en sluten behållare. Om ZrN bildats borde provet ha en guldaktig färg. En del av provet maldes, och en del sparades omald för ett XRD-försök. Detta för att undersöka om ZrN bildats på ytan.

Tabell 3: Förhållande vid nitring.

Försöksnummer	Ar [l/min]	N_2 [l/min]	Börvärdestemperatur [C]	Tid [min]
1	0,2	0,25	700	180
2	0,2	0,25	800	180
3	0,2	0,25	900	240
4	0,2	0,25	350	240
5	0,2	0,25	1100	325
6.1	0,2	0,25	1100	400
6.2	0,2	0,25	1100	300
6.3	0	0,34	1100	–
6.4	0,2	0,25	1100	180
7	0,31	0,39	1100	180
8	0	0,39	1100	300

2.7.3 Metodutveckling

Nedan listas och beskrivs de olika försök som genomförts under arbetets gång, vad som förändrats mellan dem och varför.

2.7.3.1 Försök 1

I försök 1 användes temperatur och flöden angivna i en tidigare rapport som utgångspunkt för experimentet [20]. Zr-metallen klipptes till bitar cirka 1×1 cm stora. Vid satsning av reaktorn noterades att bitarna fastnade mot reaktorväggarna och inte nådde reaktorbad-

den. Hydreringen utfördes vid cirka 500 °C. En ökning till nästan 600 °C, som följd av värmeutveckling från reaktionen, skedde dock hastigt ungefär 50 minuter in i försöket. Temperaturen sänktes då manuellt för att motverka detta, vilket resulterade i en dipp till cirka 410 °C innan temperaturen återigen la sig stabilt vid 500 °C. Ett flöde Ar av 0,4 l/min och 0,5 l/min H₂ användes. Hydreringen pågick totalt i ungefär 250 minuter och resulterade inte i någon pulverisering av materialet, varpå provet mortlades mellan hydrering och nitrering för att få bättre kontaktyta med gaserna. Nitringen utfördes vid cirka 700 °C i 170 minuter. Produkten från nitringen hade en kopparliknande färg.

2.7.3.2 Försök 2

I försök 2 hade resultat från analys av produkten från försök 1 ännu inte erhållits, och det var därför svårt att dra några slutsatser kring hur genomförandet behövde förbättras. Till skillnad från i försök 1 tvättades metallen med aceton och klipptes i mindre bitar, då de tidigare fastnat mot reaktorväggarna. Acetontvätten tänktes kunna minska eventuella kolföroringar. För hydreringen användes lika stora flöden och en något lägre temperatur, cirka 450 °C. Experimentet kördes i cirka 180 minuter, vilket var ungefär hälften av hydreringstiden för försök 1. Detta för att senare, då XRD utförts, kunna utvärdera om en längre försökstid än 180 minuter var nödvändig. En något högre grad av pulverisering noterades, men den var fortfarande inte avsevärd. Nitringen utfördes ungefär lika länge som i försök 1 (170 minuter), men en cirka 100 °C högre temperatur användes (800 °C). När provet för nitrering skulle laddas uppstod problem vid montering vilket ledde till en ökad luftexponering på uppskattningsvis 15 minuter.

2.7.3.3 Försök 3

Vid försök 3 hade XRD-resultat från försök 1 och 2 erhållits. Båda påvisade en lyckad hydrering, även om diffraktogrammet från försök 2 var bättre upplöst. Hydreringen genomfördes vid samma temperatur som försök 2 (450 °C) men under cirka 250 minuter liksom i försök 1. Detta då det fanns tid att tillgå. I det malda nitrerade provet från försök 1 kunde endast hydrid detekteras. Det omalda provet analyserades ej. För försök 2 kunde bildad nitrid detekteras på ytan av det omalda provet, men ej i det malda. I ett försök att nå en högre grad av nitrering höjdes temperaturen med cirka 100 °C från försök 2 (900 °C) och kördes cirka 100 minuter längre (250 min).

2.7.3.4 Försök 4

Hydreringen genomfördes som tidigare vid cirka 450 °C i ungefär 200 minuter. För nitringen testades denna gång en betydligt lägre temperatur, cirka 350 °C i jämförelse med tidigare försöks 700 - 900 °C. Detta prövades då analyserad produkt från försök 1 och 2 ej givit önskade resultat, samt att det i en tidigare studie uppgetts att en bra nitrering skulle kunna åstadkommas vid en sådan låg temperatur [2]. XRD-analysen från nitringen i

försök 3 var för brusig för att kunna ge någon information.

2.7.3.5 Försök 5

Vid denna hydrering ökades vätgasflödet i ett försök att få en högre grad av söndermulning av metallen. I övrigt var betingelserna desamma (samma argonflöde vid 450 °C). För nitreningen testades en snabb temperaturstegring till en avsevärt högre temperatur i jämförelse med vad som tidigare använts, cirka 1100 °C, vilket är nära den maximala temperaturen som utrustningen anges tåla (cirka 1200 °C). Detta då det vid den låga temperaturen i försök 4, inte bildats någon nitrid. Den snabba temperaturökningen gjordes då en tidigare studie visat att detta gav bättre resultat än en långsammare temperaturökning [9]. Vid nedkylning av reaktorn efter utförd reaktion, noterades ett stort fall i flöde i analysatorn. Utrustningen tilläts trots detta stå några dagar med ett lågt kvävgasflöde. Läckan visade sig senare bero på att kvartsröret som omsluter termometern hade brutits av.

2.7.3.6 Försök 6

Eftersom hydreringen hittills varit lyckad så gjordes denna gång en tre gånger så stor sats hydrid som skulle kunna användas under flera nitreringsförsök. Ett något högre vätgasflöde användes mot de första försöken, för att säkerställa att vätgas fortfarande fanns i överskott till den större mängden metall. I övrigt var betingelserna desamma (samma argonflöde, 450 °C). Hydriden användes sedan till 4 olika nitreringsförsök som alla skulle utföras vid samma temperatur och med samma flöden, men olika lång tid. Detta tänktes kunna ge information om hur lång tid nitreningen behövde pågå.

Försök 6.1 pågick i 400 minuter, 6.2 i 300 minuter och 6.4 i 180 minuter. På grund av problem med dataloggningen i försök 6.3 gick information om tid, temperatur och flöden förlorad. Nitringarna utfördes vid cirka 1100 °C med en snabb temperaturstegring, då detta i försök 5 visat sig ge mycket bra resultat. Försöken genomfördes som planerat, med undantag för försök 6.2 där argongasen tog slut och det därför istället användes en större mängd kvävgas. I försök 6.3 hade ännu ingen ny argongastub levererats och experimentet genomfördes därför med endast kvävgas i en större mängd för att kompensera. Tanken var att nitreningen skulle utföras i 180 minuter vid 1100 °C. Dock skedde det ett misstag som ledde till att det under de första 120 minuterna inte var något flöde genom reaktorn. När detta upptäcktes korrigerades flödet och reaktionen tilläts fortgå i ytterligare 250 minuter. Vid försök 6.4 hade den nya argongastuben levererats och experimentet utfördes som ursprungligen planerat för försök 6.3, alltså vid en temperatur på 1100 °C och en tid på 180 minuter.

2.7.3.7 Försök 7

För detta försök kördes hydrering och nitrering direkt efter varandra utan ett mellansteg med malning. Detta för att se om en bra nitrering skulle ske även om hydriden inte malts. Istället för att använda samma flöden som i tidigare försök, användes istället ett argonflöde på 0,31 l/min och vätgasflöde på 0,39 l/min för hydreringen. För nitreringen användes samma argonflöde som vid hydreringen och ett kvävgasflöde på 0,39 l/min. Detta baserades på ett resonemang om att vätgasanalysatorn skulle ge mer tillförlitliga data om det var samma totala flöde och flödessammansättning vid kalibrering, hydrering och nitrering. Senare reflektion har resulterat i slutsatsen att det är volymsfördelningen och inte totalvolymen som är relevant, och då denna inte ändrades inför detta försök behövde egentligen inte de nya flödena användas. Vid försöket utfördes först hydreringen vid cirka 500 °C i 125 minuter, och därefter fick reaktorn svalna till 280 °C innan vätgasen stängdes av och kvävgasen påfördes. Temperaturen ökades då snabbt till cirka 1100 °C och nitreringen utfördes i 180 minuter. XRD-analys utfördes på en nitridbit och avsågs även utföras på ett malt pulver. Provet var dock alldeles för hårt för att det skulle gå att mala till en finkornigt pulver.

2.7.3.8 Försök 8

Vid försök 8 användes erfarenheter från tidigare försök för att försöka utföra en så bra nitrering som möjligt. Hydreringen utfördes vid cirka 500 °C i 180 minuter, med ett argonflöde på 0,31 l/min och vätgasflöde på 0,39 l/min likt i försök 7. Avsikten var från början att använda samma flöden för hydreringen som i de första försöken, men på grund av ett missförstånd kring kalibrering blev det inte som planerat. Argon glömdes påföras reaktorn och endast kvävgas var därför närvarande vid nitreringen, gasflödet borde dock fortfarande ha varit tillräckligt för att reaktionen skulle kunna ske. Nitreringen utfördes vid 1050 °C i 300 minuter.

3 Resultat

I detta avsnitt redovisas resultaten från de beräkningar som gjorts i samband med projektet, samt det laborativa arbetet. Endast ett urval av flödes- och temperaturgraferna samt diffraktogrammen från XRD-analyserna presenteras. Samtliga flödes- och temperaturgrafer och diffraktogram återfinns i Bilaga 1 respektive Bilaga 2. Även resultat från kolanalysen redovisas.

3.1 Modellering med FactSage

För hydreringen av Zr (Ekvation (2)) gav FactSage att reaktionen bör vara spontan omkring 860 °C. Tabell 4 visar ΔG och ΔH för hydreringsreaktionen för 800 °C, samt temperaturer nära omslaget från ickespontan till spontan reaktion. För dehydrering (Ekvation (9)) kan samma värden som för hydrering användas, fast med ombytta tecken.

Tabell 4: ΔG och ΔH för hydrering av Zr vid olika temperaturer. Med ombytta tecken ges data för dehydreringsreaktionen.

Temperatur [°C]	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]
800	-9,85	-189,78
855	-0,58	-191,54
860	0,27	-191,70

Modelleringen i FactSage indikerade genom ett negativt ΔG att reaktion (3), nitrening av ZrH_2 , var spontan vid temperaturer så låga som 25 °C.

Tabell 5: ΔG och ΔH för nitrening av ZrH_2 vid olika temperaturer.

Temperatur [°C]	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]
25	-207,75	-196,23
300	-221,10	-188,31
800	-251,56	-171,28
1050	-276,05	-161,90

Resultaten av beräkningarna för oxideringsreaktionerna av ZrN och ZrH_2 respektive, redovisas i Tabell 6 och 7 nedan. Reaktionerna (7) och (8) är enligt beräkningarna spontana vid rumstemperatur.

Tabell 6: ΔG och ΔH för oxidering av ZrN vid olika temperaturer.

Temperatur [°C]	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]
25	-703,55	-732,20
1050	-606,33	-727,80

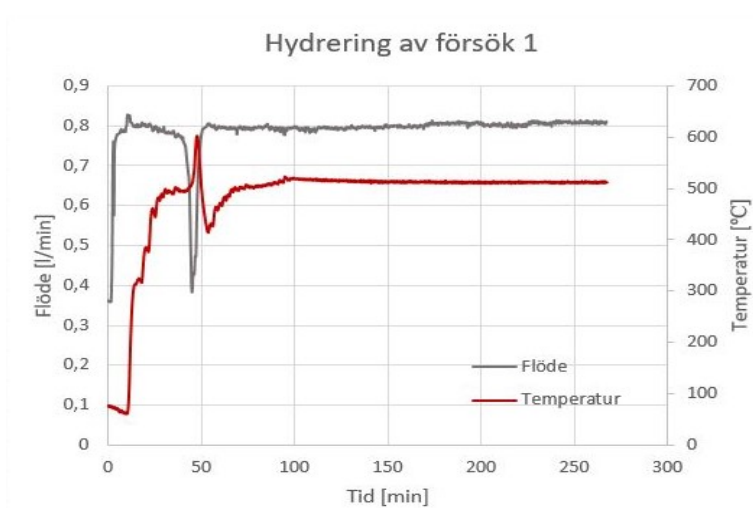
Tabell 7: ΔG och ΔH för oxidering av ZrH_2 vid olika temperaturer.

Temperatur [°C]	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]
25	-1148,02	-1214,27
450	-1100,07	-1159,86
1050	-1056,93	-1139,29

3.2 Hydrering

I Figur 2 nedan visas totalflödet och temperaturen som funktion av tiden för hydreringsförsök 1. En tydlig dipp observerades i det totala flödet cirka 50 minuter efter att ugnen startats, strax efter att reaktorn nått 500 °C. Temperaturen ökade samtidigt kraftigt med ett högsta värde omkring 600 °C, troligen till följd av den exoterma hydreringsreaktionen.

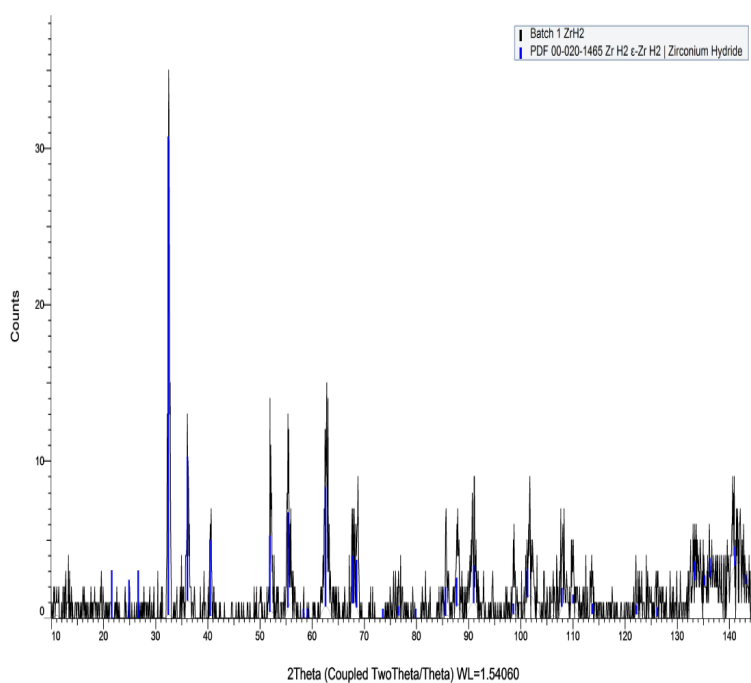
Resultatet tydde på att en reaktion där vätgas förbrukats hade skett. När provet togs från reaktorn hade det en mörk gråaktig färg, se Figur 3. Detta samt att provet blivit mycket skört och lätt att mala indikerade att den önskade substansen ZrH_2 bildats. Hypotesen bekräftades sedan när XRD-analysen genomfördes och diffraktogrammet stämde väl överens med ett referensdiagram för ZrH_2 , se Figur 4. De svarta topparna visar resultatet från analysen och de blå topparna visar referensen för ZrH_2 . Förhoppningar fanns om att provet spontant skulle pulveriseras under hydreringsreaktionen, men i princip hela provet var intakt. Endast några få korn kunde observeras på botten av provbehållaren.



Figur 2: Totalflödet och temperaturen under hydreringsförsök 1.



Figur 3: Mortlad zirkoniumhydrid från hydreringsförsök 1.

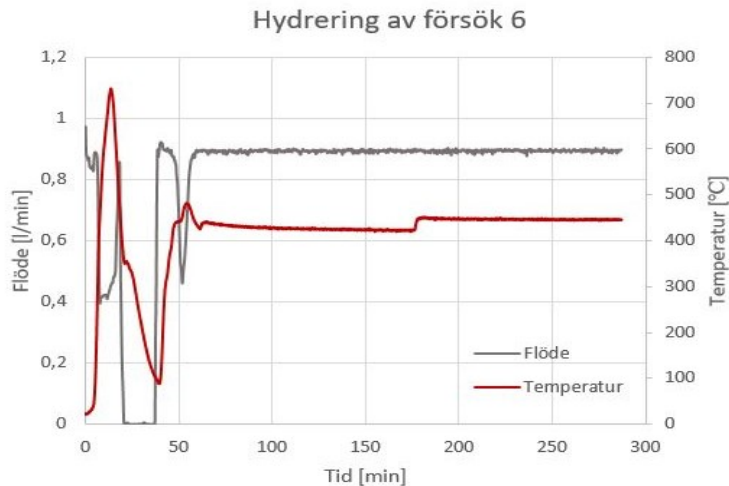


Figur 4: Diffraktogram från XRD-analysen av produkten från hydreringsförsök 1. De svarta topparna är analysresultatet och de blå en referens för ZrH_2 .

De efterföljande försöken genomfördes med en långsammare temperaturhöjning i början

för att undvika att gränsvärdet 540 °C överskreds. Trots att detta lyckades skedde ingen betydande sönderdelning av provet, som därför fortsättningsvis, med undantag från försök 7, avlägsnades från reaktorn och maldes innan nitreringsförsöken påbörjades. En något större pulverisering av provet erhöles efter att vätgasflödet höjdes vid försök 5, men som vid tidigare försök var det mesta av provet intakt. Temperatur- och flödesvariationerna verkade inte ha någon stor inverkan på provets kvalitet, och XRD-analyserna visade på ett högt ubyte vid samtliga hydreringsförsök. Diffraktogrammen tillhörande dessa analyser redovisas i Bilaga 2.

Då mängden zirkonium tredubblades för tillverkningen av hydrid vid försök 6, blev reaktorns temperatur mycket svår att kontrollera till följd av den större mängd värme som frisattes. När reaktionen startat steg temperaturen kraftigt mycket snabbt, och trots att ugnen helt stängdes av under den mest intensiva perioden av reaktionen fortsatte temperaturen att stiga, se Figur 5. Inte heller detta tycks ha påverkat reaktionen i någon större utsträckning och diffraktogrammet från XRD-analysen, vilket återfinns i Bilaga 2, visade på ett framgångsrikt försök.

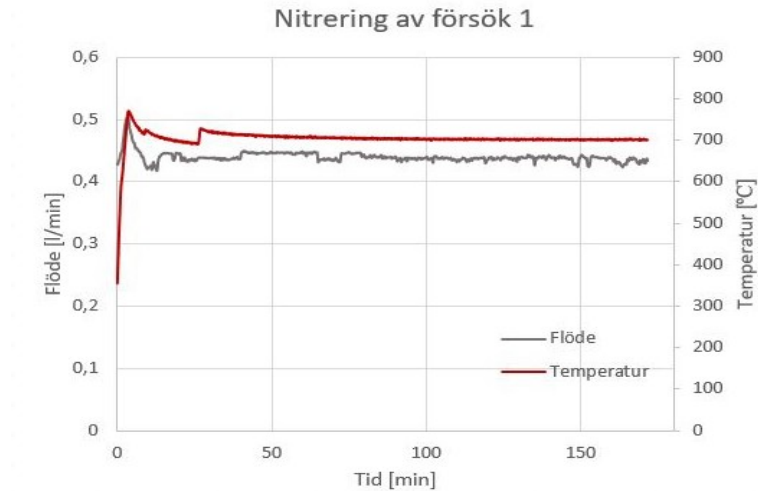


Figur 5: Totalflöde och temperatur under hydreringsförsök 6. En tre gånger så stor mängd Zr-metall som vid tidigare försök användes.

3.3 Nitring

Vid det inledande nitreringsförsöket observerades inte lika tydliga flödes- eller temperaturförändringar som vid hydreringen, endast en liten ökning av gasflödet i början av försöket noterades, se Figur 6. Om den önskade produkten ZrN skulle ha bildats var ett förhöjt gasflöde att vänta, då två väteatomer skulle frigöras för varje kväveatom

som förbrukades. Om dehydreringen och nitringen av provet skedde simultant var det därför möjligt att en flödesminskning, till följd av kvävgasförbrukning, ej skulle kunna observeras under förloppet. Resultatet med endast en flödesökning sågs därför som rimligt. Den temperaturtopp som kan ses i Figur 6 kan vara till följd av en pågående reaktion då nitreringsreaktionen är exoterm, men skulle också kunna bero på brister i ugnens reglersystem.

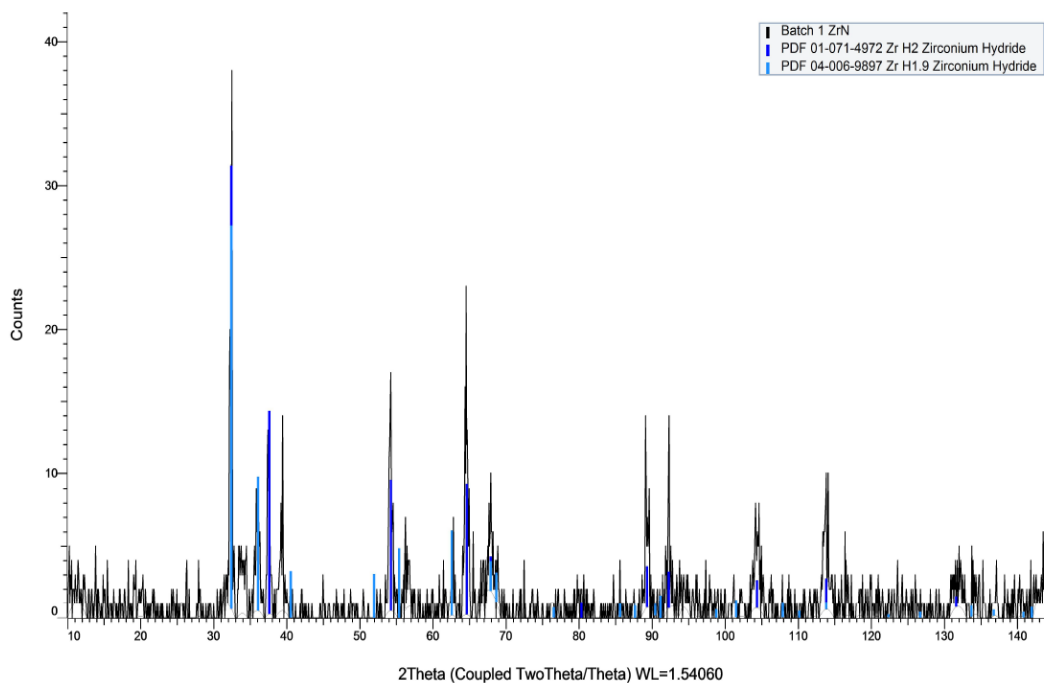


Figur 6: Totalflödet och temperaturen under nitreringsförsök 1.

När provet avlägsnades från reaktorn efter avslutat försök kunde en bronsaktig färg (Figur 7) observeras. Då ZrN skulle vara guldfärgat kunde detta vara ett tecken på att provet reagerat. När provet maldes såg färgen dock mörkare ut och XRD-analysen visade inte på att någon ZrN hade bildats, se Figur 8. De svarta topparna visar analysresultatet, medan de blå topparna är en referens för ZrH₂ och de ljusblå för ZrH. Som kan ses i figuren stämmer de tydliga topparna i diffraktogrammet väl överens med referenserna för de båda zirkoniumhydridformerna vilket, indikerade att zirkoniumhydriden inte hade reagerat i någon större utsträckning med kvävgasen, och att endast en viss dehydrering av provet hade skett.



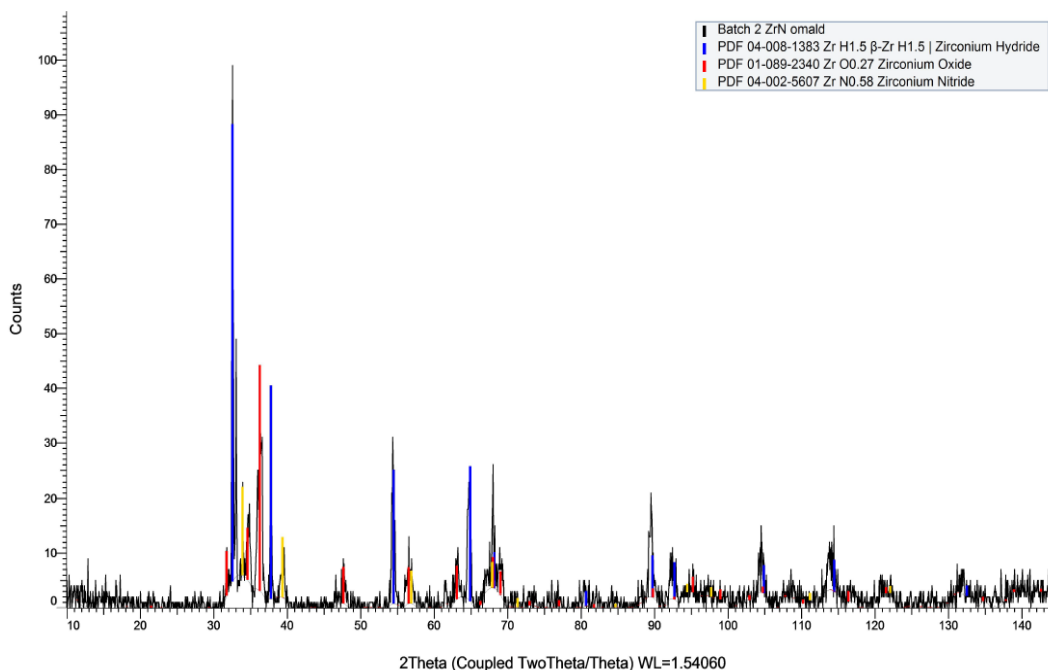
Figur 7: Den omalade produkten efter nitreringsförsök 1.



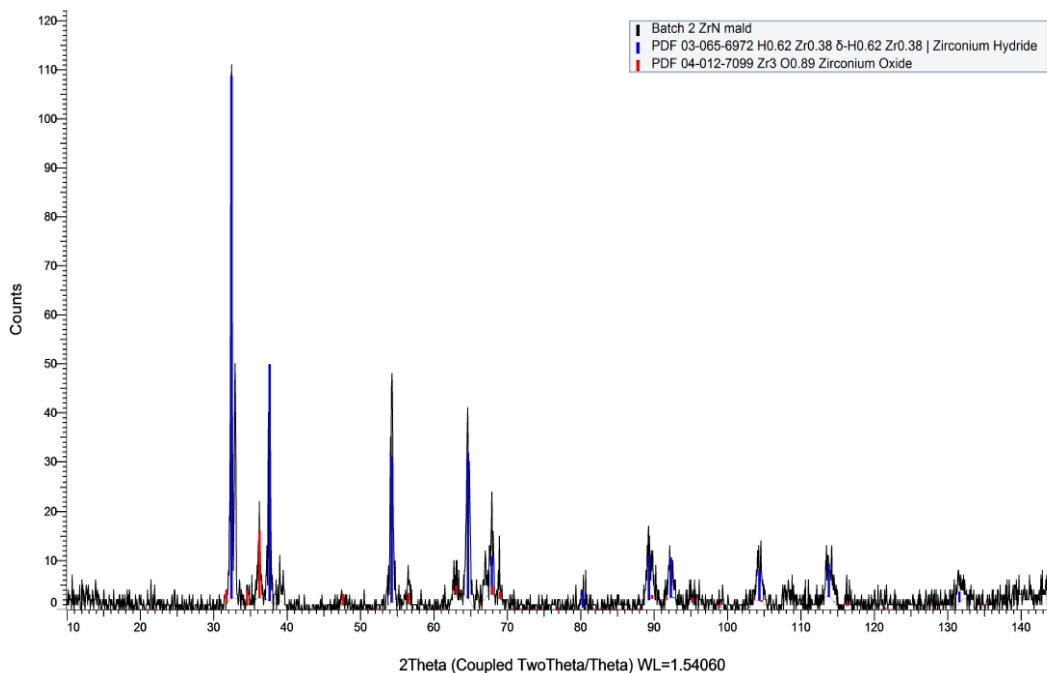
Figur 8: Diffraktogram från XRD-analysen provet från nitreringsförsök 1. De svarta topparna är analysresultatet, de blå en referens för ZrH_2 och de ljusblå för ZrH .

Produkten från nitreringsförsök 2 som genomfördes vid temperaturen $800\text{ }^\circ\text{C}$ hade en lik-

nande färg som vid första försöket. Till skillnad från vid första försöket sparades en del av provet omalt för XRD-analys. Diffraktogrammet för det omalda provet visas i Figur 9. De guldgula topparna är referenstoppar för ZrN och de röda för ZrO. Observera att ZrO i detta avsnitt avser flera olika former av oxiderad i zirkonium. Dessa är troligen intermediära oxider till den fullständigt oxiderade formen ZrO_2 . Att ZrO detekterades berodde antagligen på att problem uppstod när reaktorn skulle kopplas in, vilket gjorde att ZrH_2 -provet exponerades för syre under en längre tid. De blå topparna som representerar ZrH_2 var fortfarande tydligast. Figur 10 visar diffraktogrammet för det malda provet. ZrO-topparna är mycket svagare, och ingen detekterbar mängd ZrN påvisades. Att ZrN detekterades i den omalda produkten, men inte i den malda beror troligen på att ZrN bildats endast på ytan av fragmenten i provet. Förmodligen var även oxideringen störst på ytan, vilket förklarar de mindre topparna för det malda provet.



Figur 9: Diffraktogram från XRD-analysen av den omalda produkten från nitreringsförsök 2. De svarta topparna är analysresultatet, de guldgula en referens för ZrN, de blå för ZrH_2 och de röda för ZrO.

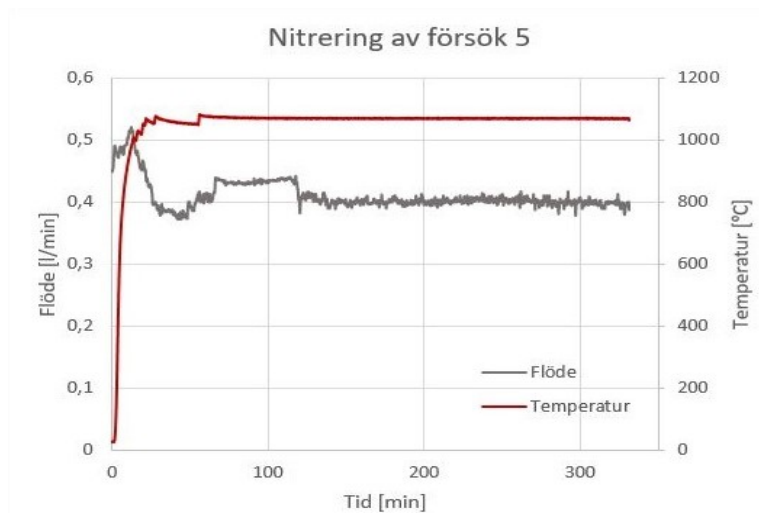


Figur 10: Diffraktogram från XRD-analysen av den malda produkten från nitreringsförsök 2. De svarta topparna är analysresultatet, de blå en referens för ZrH_2 och de röda för ZrO .

Temperaturökningen till $900\text{ }^\circ\text{C}$ i försök 3 verkade inte göra någon skillnad för reaktionen. Som i försök 2 tycktes ZrN endast ha bildats på provets yta. Diffraktogrammet, som återfinns i Bilaga 2, var dock för brusigt för att kunna ge någon information. XRD-analysen gjordes vid ett senare tillfälle om, men även då erhöles ett mycket brusigt diagram. En möjlig förklaring till detta kan vara att provet huvudsakligen innehöll en amorf fas, eller en annan fas som inte går att detektera med XRD. Försök 4 som genomfördes vid den betydligt lägre temperaturen $350\text{ }^\circ\text{C}$ resulterade med avseende på färgen i ett helt oförändrat prov. Diffraktogrammet från XRD-analysen (Bilaga 2) visade inte på någon detekterbar mängd ZrN . Provet tycktes endast innehålla zirkoniumhydrid.

Vid det femte nitreringsförsöket som genomfördes vid temperaturen $1070\text{ }^\circ\text{C}$ och under längre tid än tidigare, noterades en ökning, följt av en minskning av det totala gasflödet, se Figur 11. Temperaturen påverkades inte i någon större utsträckning under dessa flödesförändringar (Figur 11). Efter försöket hade provet fått en ljus guldfärg som var avsevärt annorlunda från tidigare försök. Färgen var densamma även efter det att provet malts. Figur 12 visar en jämförelse mellan produkten från nitreringsförsök 1 och 5. XRD-analysen visade tydliga toppar som stämde överens med referensen för ZrN , se Figur 13, där de guldgula topparna är referensen för ZrN . Ingen detekterbar mängd ZrH_2 kunde

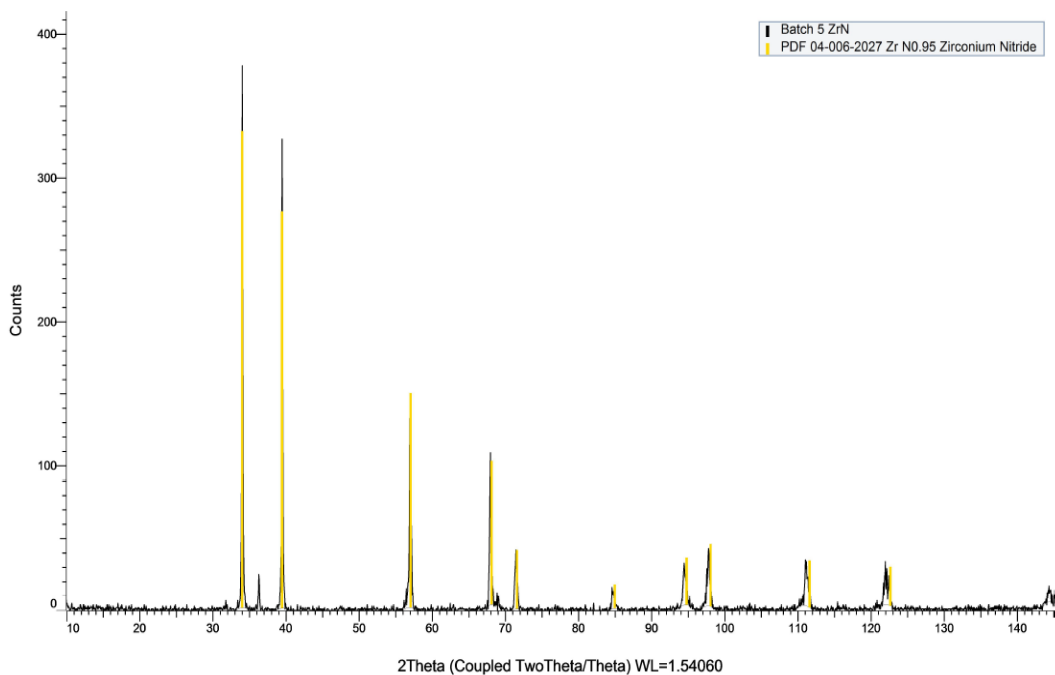
observeras från diffraktogrammet. Att en kraftig gasläcka uppstått i slutet av försöket då reaktorn kylde ned verkade inte ha kontaminerat provet avsevärt, då det inte innehöll någon större mängd ZrO. De små topparna som inte stämmer överens med ZrN skulle kunna vara en ofullständigt reagerad form av ZrO.



Figur 11: Totalflödet och temperaturen under nitreringsförsök 5.



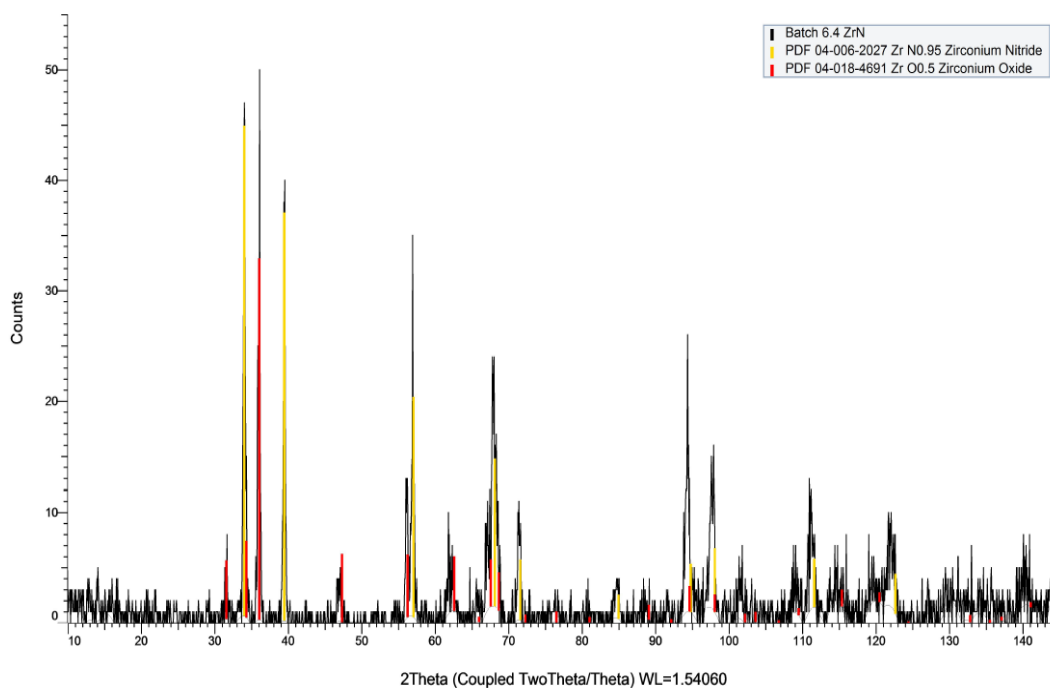
Figur 12: Till vänster är provet från nitreringsförsök 1 och till höger från nitreringsförsök 5. Provet från nitreringsförsök 5 är mer guldfärgat.



Figur 13: Diffraktogram från XRD-analysen av provet från nitreringsförsök 5. De svarta topparna är analysresultatet och de gula en referens för ZrN.

Försök 6.1-6.4 genomfördes alla med ZrH_2 från hydreringsförsök 6 där 30 g Zr hydrerades. Målet var att enligt bästa förmåga återskapa försök 5, dock med något förändrade reaktionstider. Flödes- och temperaturgraferna för försök 6.1, 6.2 och 6.4 redovisas i Bilaga 1. På grund av problem med den dator som användes för loggning av gasflödet och temperaturerna, erhöles ingen flödes- eller temperaturgraf för försök 6.3. I Figur 14 visas diffraktogrammet från försök 6.4. Diffraktogrammen för alla försöken finns i Bilaga 2. Precis som vid försök 5 erhöles tydliga toppar som stämde överens med referensen för ZrN, men även ZrO detekterades i alla prover. Proverna hade i den ordning de nitrerats en ökande mängd ZrO. En möjlig förklaring till detta kan vara att den handskbox fylld med argon i vilken proverna förvarades inte var helt fri från syre. ZrH_2 som är mycket syrekänsligt kan mycket väl ha påverkats av en väldigt liten mängd O_2 . Detta skulle också förklara varför de nitrerade prover som tillverkats från ZrH_2 som förvarats längre i handskboxen innehöll mer ZrO.

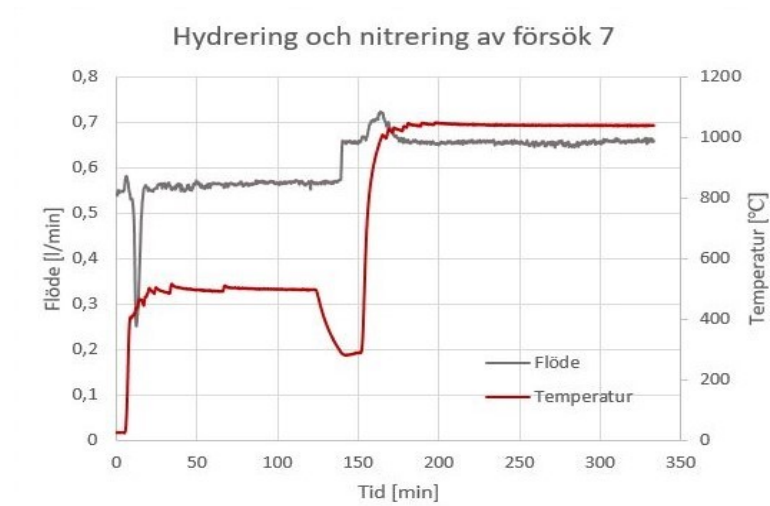
Inget av försöken gav med avseende på renhet lika bra resultat som försök 5, men ingen ZrH_2 detekterades i något av proverna. Den kortare reaktionstiden i försök 6.2 och 6.4 verkade inte ha påverkat reaktionen negativt.



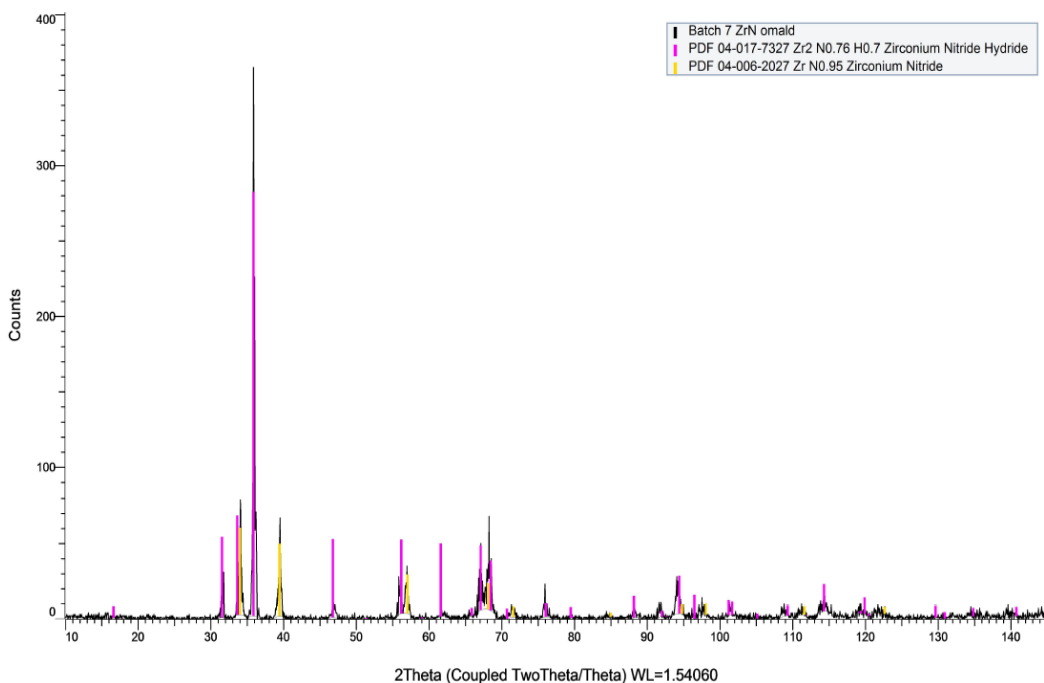
Figur 14: Diffraktogram från XRD-analysen av provet från nitreringsförsök 6.4. De svarta topparna är analysresultatet, de gula en referens för ZrN och de röda för ZrO.

Flödes- och temperaturgrafen för försök 7 som genomfördes utan att provet plockades ut mellan hydreringen och nitreringen redovisas i Figur 15. Hydreringsreaktionen syns i grafen som en tydlig dipp i flödet precis i början av försöket. Dehydreringen och nitreringen syns som en flödesökning strax efter det att temperaturen höjts. Provet som togs ur reaktorn var guldfärgat, likt produkten från försök 5 och 6.1-6.4. Så gott som ingen sönderdelning av provet hade skett och endast några få korn i botten kunde observeras. Inför XRD-analysen gjordes ett försök att mala provet, vilket inte lyckades. ZrN är till skillnad från ZrH_2 mycket hårt.

XRD av provet gav diffraktogrammet som visas i Figur 16. De rosa topparna är en referens för en blandning mellan hydrerad och nitrerad Zr. Detta tyder på att provet bara delvis nitrerats. Nitreringen genomfördes under ungefär två och en halv timme vid temperaturen $1050\text{ }^\circ\text{C}$, alltså samma förhållanden som försök 6.4. Med detta i åtanke är det högst troligt inte detta som påverkat resultatet negativt. En förklaring skulle kunna vara att nitreringsreaktionen inte blev lika effektiv när hydriden inte maldes till pulver innan nitreringen.



Figur 15: Totalflödet och temperaturen under nitreringsförsök 7.



Figur 16: Diffraktogram från XRD-analysen av provet från nitreringsförsök 7. De svarta topparna är analysresultatet, de gula en referens för ZrN och de rosa en blandning mellan oxiderat och nitrerat material.

Då försök 6.1-6.4 visade tecken på att hydriden med tillgängliga medel inte kunde förvaras under en längre tid utan att kontamineras, tillverkades till försök 8 ny hydrid. Målet var att försöka återskapa försök 5. Detta gick dock inte som planerat då problem med inställningen av flödesmätaren gjorde att gasflödet genom reaktorn endast bestod av N_2 , istället för en blandning med Ar och N_2 . Detta upptäcktes först efter experimentet. Flödes- och temperaturprofilerna redovisas i Bilaga 1. Ingen tydlig flödesökning eller minskning kunde ses som i försök 5, men diffraktogrammet (Bilaga 2) visade på att produkten huvudsakligen bestod av ZrN. Ingen ZrH_2 detekterades, men viss kontamination av oxid var synlig. Anledningen till detta skulle kunna vara att Zr-metallen i större utsträckning oxiderats på ytan än vid försök 5 då flera veckor hade gått mellan de båda försöken. En annan möjlig förklaring är att proverna eventuellt har hanterats mindre effektivt, och därför exponerats för mer luft.

3.4 Vätgasberäkningar

Från vätgasmätningarna för nitreringen av försök 6.2 och framåt beräknades totala volymen vätgas som släppt från hydriden. Detta presenteras i Tabell 8.

Tabell 8: Jämförelse av teoretisk och uppmätt vätgas volym för nitreringsförsök

Försök	Teoretisk volym H_2 [l]	Uppmätt volym H_2 [l]	$\frac{\text{Uppmätt volym}}{\text{Teoretisk volym}}$
Nitrering av försök 6.2	1,308	0,917	0,701
Nitrering av försök 6.4	1,308	1,441	1,102
Nitrering av försök 7	1,507	1,116	0,741
Nitrering av försök 8	1,474	0,954	0,647

Värdena i Tabell 8 kan bedömas vara opålitliga då de antingen är lägre än vad XRD resultatet visar på eller som i fallet 6.4 är orimligt högt. Troliga anledningar till detta är att värmekonduktivitetsanalysatorn som används har stor osäkerhet och kan ej kalibreras i samma gasblandning som experimentet utförs i.

3.5 Gitterkonstantsberäkningar

Data som erhöles från XRD-analys av de olika nitreringsprodukterna användes för att beräkna a_0 för varje möjligt värde av Millerindex med hjälp av Braggs villkor, Ekvation (10) och (11), för en specifik vinkel. De vinklar som användes för dessa beräkningar var de som motsvarade topparna i diffraktogrammen. I Tabell 9 nedan listas a_0 för ett antal försök.

Tabell 9: Tabell över sidlängden för olika planindex hos de olika nitreringsprodukterna.

$h^2+k^2+l^2$	3	4	8	11	12	16	19	20	24	27
a_0 Försök 5 [Å]	4,563	4,559	4,556	4,569	4,567	4,583	4,573	4,582	4,579	4,576
a_0 Försök 6.1 [Å]	4,563	4,564	4,596	4,578	4,577	4,574	4,591	4,581	4,571	4,576
a_0 Försök 6.2 [Å]	4,540	4,550	4,554	4,561	4,567	4,571	4,575	4,574	4,573	4,579
a_0 Försök 6.3 [Å]	4,563	4,550	4,559	4,575	4,567	4,571	4,578	4,570	4,575	4,568
a_0 Försök 6.4 [Å]	4,563	4,559	4,556	4,569	4,567	4,583	4,573	4,582	4,579	4,576
a_0 Försök 7 [Å]	4,556	4,558	4,568	4,553	4,567	4,587	–	4,581	4,573	4,579
a_0 Försök 8 [Å]	4,548	4,557	4,559	4,560	4,571	4,561	4,567	4,574	4,573	4,576

För försök 7 blev topparna i diffraktogrammet mycket små, ibland inte ens detekterbara, för vissa vinklar där konstruktiv interferens borde erhållits (baserat på tidigare resultat). En möjlig förklaring till detta skulle kunna vara att det, när hydrering och nitrering genomfördes utan malning emellan, bildades ZrN som ett ytskikt utanpå ZrH₂-bitarna. LEEM (Low Energy Electron Microscopy) är mer lämpat för studering av ytskikt än XRD [21]. Hade detta använts hade troligen ett diffraktogram med tydligare toppar erhållits för försök 7.

Värdena som kan ses i Tabell 9 användes för att beräkna ett medelvärde som sedan standardavvikelsen beräknades för. Dessa medelvärden med tillhörande standardavvikelse kan ses i Tabell 10 nedan.

Tabell 10: Medelvärde av sidlängden för olika nitreringsprodukter med 95 % konfidensintervall.

a_0 för ZrN från databas [Å]	4,562
a_0 för försök 5 [Å]	$4,572 \pm 0,0162$
a_0 för försök 6,1 [Å]	$4,577 \pm 0,0210$
a_0 för försök 6,2 [Å]	$4,565 \pm 0,0253$
a_0 för försök 6,3 [Å]	$4,568 \pm 0,0165$
a_0 för försök 6,4 [Å]	$4,573 \pm 0,0169$
a_0 för försök 7 [Å]	$4,569 \pm 0,0236$
a_0 för försök 8 [Å]	$4,564 \pm 0,0192$

3.6 Kolanalys

I Tabell 11 visas resultaten från kolanalysen av produkterna från nitreringsförsök 1 och 5 samt ett prov som tillverkats med en karbotermisk process som referens. Dessa prover valdes då det vid försök 1 ej användes handskar och Zr-bitarna inte tvättades med aceton. Det var av intresse att se om detta givit en förhöjd kolhalt. Försök 5 valdes i sin tur

eftersom den produkten var den som gav bäst XRD-graf vid analys.

Tabell 11: Viktsprocent kol i ZrN-prover.

Nitreringsförsök	Kol [viktsprocent]
Försök 1	$0,0200 \pm 0,00233$
Försök 5	$0,0168 \pm 0,00393$
Karbotermisk process	1,04

I Tabell 11 ovan syns det att nitreringsprodukten från försök 1 tycks ha aningen mer kol i sig jämfört med den från försök 5. Då apparaten kalibrerades mot ett prov med 0,799 viktsprocent kol, så är denna lilla differens dock inte tillförlitlig.

För att få ett värde att jämföra kolhalten i produkterna från nitreringsförsök 1 och 5 med, analyserades ett prov bestående av ZrN som tillverkats med en karbotermisk process. Vid jämförelse av dessa analyser, Tabell 11, kan det konstateras att den karbotermiska processen ger upphov till en märkbart högre kolhalt.

4 Diskussion och slutsats

De beräkningar för Gibbs fria energi för hydrering av Zr (Tabell 4) som gjordes i FactSage indikerade att reaktionen skulle vara spontan för temperaturer under cirka 860 °C, och icke-spontan över denna temperatur. Detta bekräftades experimentellt under metodutvecklingen i temperaturintervallet 450-730 °C då reaktionen var mycket effektiv. En lämplig hydreringstemperatur kan därför anses vara omkring 500 °C; då högt utbyte erhålls, men den mer svårimalda β -formen inte bildas.

Från de beräknade värdena för Gibbs fria energi för nitreringen av ZrH₂ (Tabell 5), kan ses att reaktionen borde vara spontan redan vid 25 °C. XRD-analys av tidiga försök visade att mycket av hydriden ej hade reagerat. Det var först försök 5 med en temperatur över 1000 °C och en tid på över fyra timmar, som gav ett bra resultat, det vill säga ingen kvarvarande hydrid i nitriden, jämfört med tidigare försök. Att nitreringen inte var möjlig vid så låga temperaturer som beräkningarna i FactSage indikerade kan förklaras med att Gibbs fria energi inte säger något om hur lång tid en reaktion tar. Kvävgas innehåller en trippelbindning som är svår att bryta, så det kan tyckas logiskt att det för att bryta dessa krävs mycket energi. Denna slutsats stärks av det faktum att de nitreringsförsök som genomfördes vid en temperatur under 1000 °C antingen resulterade i att ingen detekterbar mängd ZrN kunde ses vid analys, eller att endast en liten del av ZrH₂ omvandlats till ZrN. Slutsatsen kan alltså dras att en hög temperatur, minst 1000 °C, förmodligen är nödvändig för att reaktionen ska ske inom en observerbar tid. Om nitreringen kan ske spontant vid låga temperaturer så kan det vara relevant att under-

söka möjliga katalysatorer, speciellt om tillverkningen önskas skalas upp till industriell nivå.

Utifrån XRD-analys och gitterberäkningar verkar det som att flera av försöken resulterade i en relativt ren produkt med avseende på syre och kol. Bäst resultat uppvisar försök 5, där det endast verkar finnas ytterst små spår av kontaminanter. Som kan ses i XRD-graferna för försök 6.1-6.4, Figur 47-50 i Bilaga 2, innehåller nitriden mer och mer syre. Detta kan bero på att hydriden som användes till alla fyra försök oxiderade mer och mer ju längre tid som gick, möjligen på grund av de små mängder syre som finns i handsboxen. Det är alltså förmodligen bättre att nitrera hydriden så snabbt som möjligt efter att den tillverkats.

Eftersom huvudsyftet för den rena zirkoniumnitriden är för användning i kärnbränsle, skulle metoden som behandlas i denna rapport behövas skalas upp för industriell användning. Den viktigaste aspekten av metoden är att metallen och hydriden ej får utsättas för syre innan nitreringen, vilket kan bli svårt i större skala eftersom ZrH_2 reagerar kraftigt exotermt med syre. Dock så finns det förmodligen också tillgång till bättre utrustning än vad som fanns till förfogande under detta projekt, vilket gör att det lär vara mycket möjligt. Malningssteget kommer behövas även på större skala eftersom cyklisk hydrering och nitrering fungerar bäst på material som har en större densitetsskillnad mellan den rena metallen och hydriden, såsom uran. Zirkoniumhydriden verkar ej sönderfalla spontant från vad som observerats i detta projekt, vilket försvårar tillverkningen på industriell skala.

4.1 Samhälleliga och etiska aspekter

Resultatet av detta arbete kan komma att användas vid tillverkning av framtida kärnbränslen. Det skulle också kunna användas i forskning kring återanvändning av bränsle som idag ses som uttjänt. En etisk fråga kring kärnkraft i allmänhet, är huruvida de bränslen som används underlättar spridningen av kärnvapen och tillverkningen av smutsiga bomber. Då nitrerade kärnbränslen avses användas i Generation IV-reaktorer, och dessa har som grundprincip att de inte ska underlätta spridningen av sådana vapen [2], kan det tänkas att nitrerade bränslen ej bidrar till någon ökad spridning av kärnvapen eller bomber. Hur uttjänt bränsle förvaras kan också tyckas kontroversiellt, med långa förvaringstider och hälsovådligt avfall. Även om det är svårt att utvärdera hur miljöskadlig förvaringen av kärnavfall är, kan nitridbränslen i alla fall ge en kortare förvaringstid av detta avfall. Det möjliggör även användandet av redan nedgrävt bränsle, så att samma mängd nytt uran inte behöver brytas. Resultatet av projektet är förhoppningsvis att framtidens kärnkraft energieffektiviseras, samt att man förkortar den långvariga slutförvaringen av förbrukat kärnbränsle. Detta genom att man i kraftverken nyttjar mer av de långlivade radioaktiva ämnena.

4.2 Felkällor

Reaktorn rengjordes inte mellan försöken och smuts på väggarna och i bädden kan ha bidragit till föroreningar i slutprodukten.

I nitreringsförsök 2 gick sidoröret som utgjorde reaktorns inlopp sönder, vilket orsakade en gasläcka. Detta skedde innan ugnen satts igång och nitreringen startat, så den största konsekvensen av detta var att hydriden blev exponerad för luft för en tid.

I nitreringsförsök 5 gick kvartsröret som termometerstaven omsluts av sönder, men då gasflödet in i reaktorn ökade tycks provet ha hållits fritt från luft. Detta skedde dock efter det att loggning av flöden och temperatur avslutats så det syns inte i övriga data.

Vid hydreringsförsök 6 började det läcka vid utloppet från reaktorn vilket störde flödesmätningen en tid, men då läckan var efter reaktorn och ett gasflöde hela tiden var igång genom reaktorn borde provets exponering för luft varit minimal.

Hydriden som gjordes vid hydreringsförsök 6 förvarades mellan de olika nitreringsförsöken i en handskbox. Boxen var inte helt fri från syre och hydriden har troligen blivit mer och mer oxiderad, vilket kan förklara den högre oxidhalten i de senare försöken, Figur 47-50 i Bilaga 2.

I försök 6.2 tog argongasen slut och detta upptäcktes ungefär en timme efter att det hänt, vilket kan ha påverkat vätgasmätningen och följdaktligen beräkningar baserade på dessa.

Vid försök 6.3 missades att två ventiler var felinställda vilket medförde att ingen gas passerade reaktorn. Detta uppdagades först två timmar efter det att experimentet börjat och reaktorn värmts upp, men då loggar för flöde och temperaturer saknas för detta experiment är det svårt att dra vidare slutsatser om detta försök.

I nitreringsförsök 8 startades av misstag aldrig Ar-flödet, vilket kan ha påverkat vätgasmätningen och följdaktligen beräkningar baserade på dessa.

Tack

Vi som utfört detta arbete skulle vilja uttrycka vår tacksamhet för all hjälp vi har fått under arbetets gång. Framförallt vill vi tacka våra handledare Marcus Hedberg och Henrik Leion för att de alltid har ställt upp och haft tålamod med oss. Dessutom vill vi tacka avdelningarna för Oorganisk Miljökemi och Kärnkemi för all hjälp med att bistå med utrustning, lokaler, utbildningar med mera.

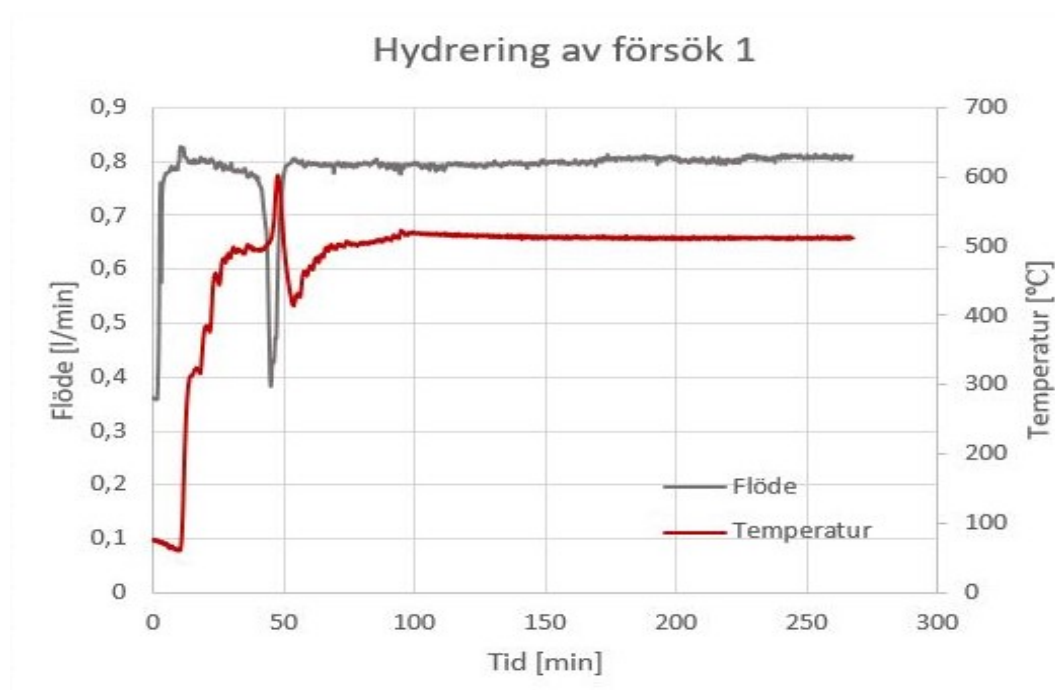
Referenser

- [1] K. Lindholm. (2017). Elproduktion Stockholm, [Internet]. Tillgänglig: <https://www.energiforetagen.se/sa-fungerar-det/el/produktion> (hämtad 2018-01-25).
- [2] M. T. Oliver, "Production of Mixed U-Zr Nitride Nuclear Fuel Powders from Metallic U-Zr Alloys", tekn. rapport, 2011.
- [3] M. Holm, "RadTox, a computer program for assessing radiotoxicity curves for used nuclear fuel", diss., Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, 2012.
- [4] Kärnkraft och säkerhet AB, "Introduction to Nuclear Reactors", tekn. rapport, 2012.
- [5] J. Wallenius, *Transmutation of Nuclear Waste*. Chalmers Tekniska Högskola, 2012.
- [6] M. Pukari, "Experimental and theoretical studies of nitride fuels", Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, tekn. rapport, 2013.
- [7] K. D. Johnson, J. Wallenius, M. Jolkkonen och A. Claisse, "Spark plasma sintering and porosity studies of uranium nitride", tekn. rapport, 2016. [Internet]. Tillgänglig: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311516300587> (hämtad 2018-01-22).
- [8] D. Franklin. (2014). Nuclear fuels, [Internet]. Tillgänglig: <http://accessscience.com/content/nuclear-fuels/458600> (hämtad 2018-02-01).
- [9] P. Malkki, "Investigating manufacturing methods for a mixed uraniumzirconium nitride", Stockholms Universitet, Stockholm, tekn. rapport, 2009.
- [10] M. Streit, F. Ingold, M. Pouchon, L. J. Gauckler och J. P. Ottaviani, "Zirconium nitride as inert matrix for fast systems", tekn. rapport, 2003. DOI: 10.1016/S0022-3115(03)00133-8. [Internet]. Tillgänglig: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311503001338> (hämtad 2018-01-22).
- [11] K. Wallin, T. Saario och K. Törrönen. (2013). Statistical model for carbide induced brittle fracture in steel, [Internet]. Tillgänglig: tandfonline.com/doi/abs/10.1179/030634584790420384 (hämtad 2018-02-06).
- [12] NE Nationalencyklopedin AB. (2018). bainit, [Internet]. Tillgänglig: <https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/bainit> (hämtad 2018-03-20).
- [13] P. Wang, H. Leion och H.R. Yang, "Oxygen-Carrier-Aided Combustion in a Bench-Scale Fluidized Bed", årg. 31, juni 2017. [Internet]. Tillgänglig: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85021283152&origin=resultslist&sort=plf-f&src=s&sid=15bd1e748c6c6f026c788385a66b6b19&sot=autdocs&sdt=autdocs&sl=18&s=AU-ID%2855965601800%29&relpos=0&citeCnt=1&searchTerm=> (hämtad 2018-04-24).
- [14] S. Sundqvist, "Manganese ores as oxygen carriers for chemical-looping combustion", årg. 5, juni 2017, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. [Internet]. Tillgänglig: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85018923856&origin=resultslist&sort=plf-f&src=s&nlo=&nlr=&nls=&sid=ce3b5c768eef7d9ae86f43951da7e366&sot=a&sdt=sisr&sl=23&s=SOURCE-ID+>

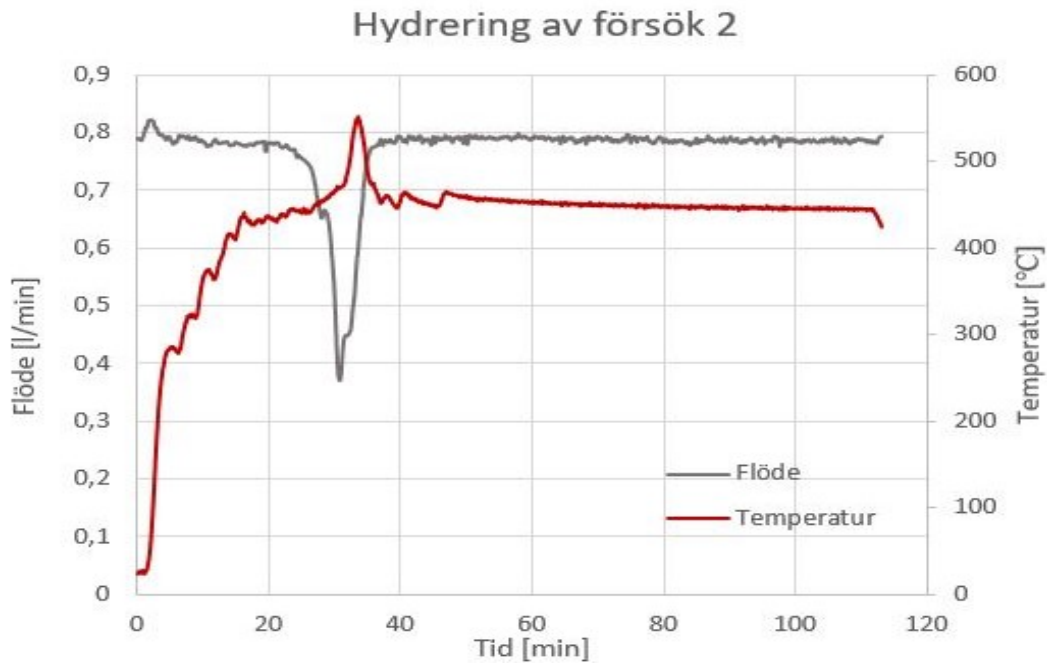
- %2821100255493%29&ref=%28sundqvist%29&relpos=0&citeCnt=3&searchTerm= (hämtad 2018-04-24).
- [15] P. Hofmann, *Solid State Physics: An Introduction*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH Co., 2016, upplaga 2.
 - [16] B.E. Warren och L.F. Dahl. (2014). X-ray diffraction, [Internet]. Tillgänglig: <http://www.accessscience.com/content/x-ray-diffraction/750600> (hämtad 2018-02-01).
 - [17] D. R. Askeland, P. P. Fulay och W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*. Cengage learning Inc., 2010, upplaga 6.
 - [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley Sons, Inc., 2005, upplaga 8, ISBN: 0-471-41526-X.
 - [19] A. J. Parkison och S. M. McDeavitt, "Hydride formation process for the powder metallurgical recycle of zircaloy from used nuclear fuel", tekn. rapport 1, 2011. DOI: 10.1007/s11661-010-0425-x.
 - [20] N. Ol, S. Hirayama, I. Tanabe, A. Muramatsu och T. Kawada, "Preparation of high density uranium nitride and uranium carbonitride fuel pellets", tekn. rapport 9, 1972. DOI: 10.1080/18811248.1972.9734891.
 - [21] B. Li et al., *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2018*. Springer Nature, 2018, ISBN: 978-3-319-72483-6.

Bilaga 1

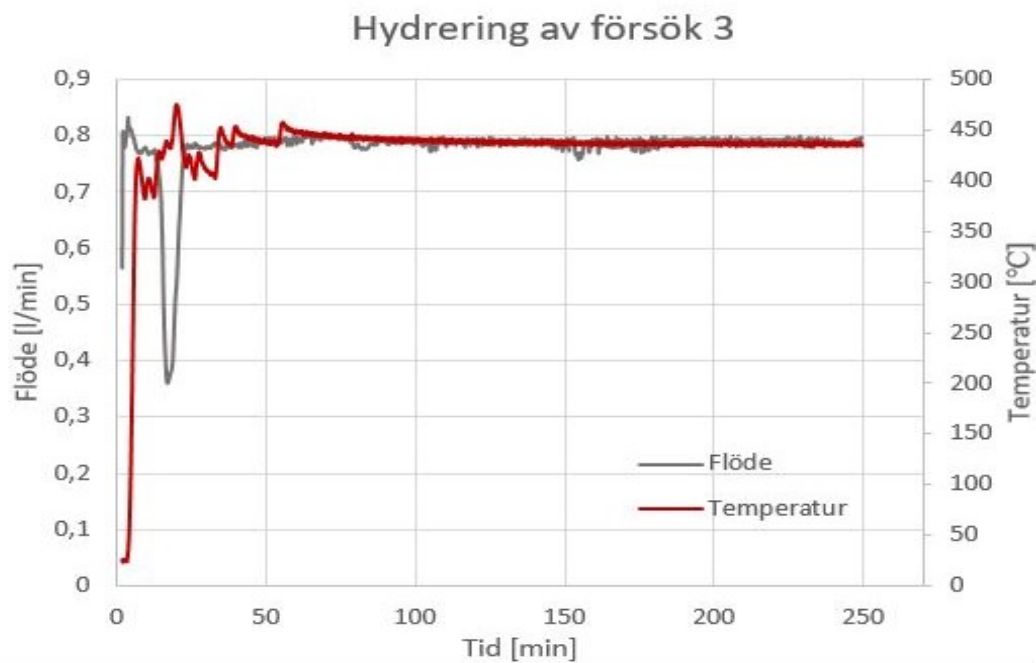
I denna bilaga återfinns grafer över de olika försökens temperatur och volymsflöden som en funktion av tiden. Dock saknas en graf för nitreringsförsök 6.3, då datan från detta försök gick förlorad som följd av ett tekniskt fel. Värt att notera är att flödena filtrerats med hjälp av ett medelvärdesfilter med 10 värden.



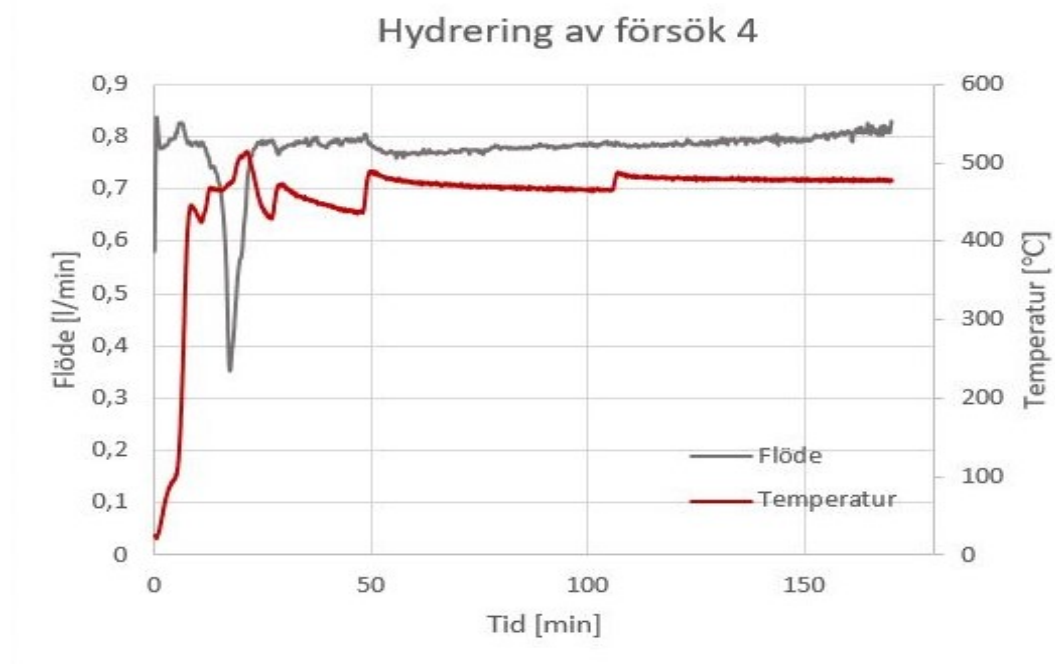
Figur 17: Flöde och temperatur som funktion av tid för hydreringen i försök 1. Temperaturen riktades mot cirka 500 °C och ett totalflöde på 0,8 l/min med 45% argon samt 55% vätgas användes. Efter 40 minuter gjorde reaktionsvärmets att temperaturen steg över 540 °C som är gränsen där β -zirkoniumhydrid börjar bildas. Samtidigt syntes en tydlig minskning av flödet när vätgasen reagerade med metallen. Detta motarbetades med en minskning av ugnstemperaturen och efter att ytreaktionen skett låg temperaturen återigen vid 500 °C. Detta bibehölls för att försöka få en bulkreaktion.



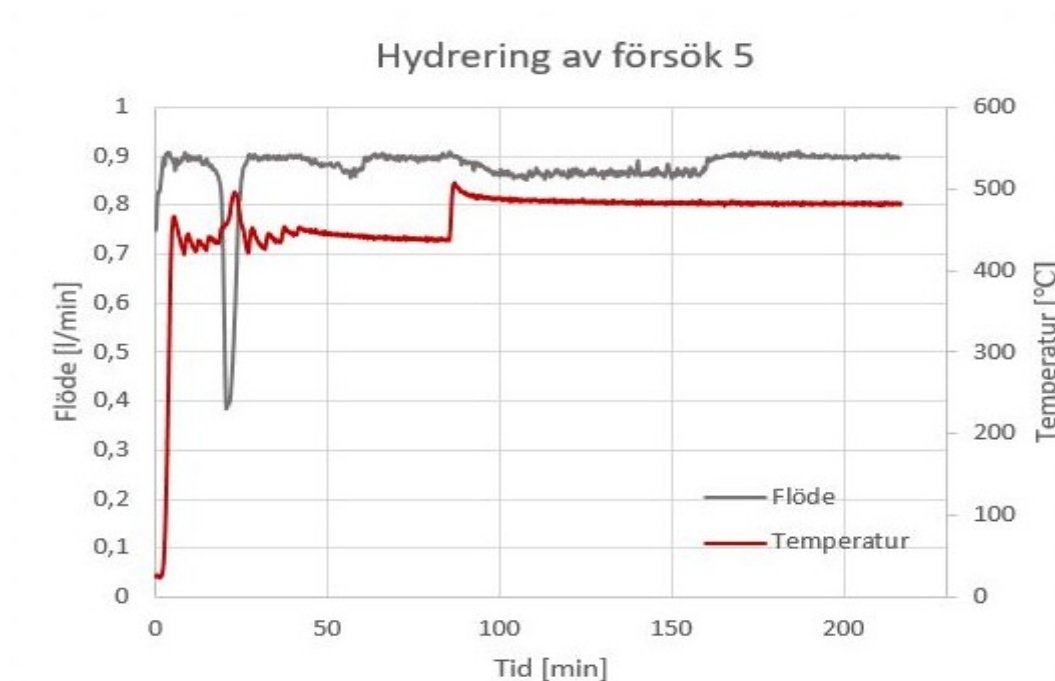
Figur 18: Flöde och temperatur som funktion av tid för hydreringen i försök 2. Temperaturen riktades mot cirka 450 °C och ett totalflöde på 0,8 l/min med 45% argon samt 55% vätgas användes. Efter 33 minuter gjorde reaktionsvärmets att den steg till 550 °C vilket är 10 °C över punkten där β -zirkoniumhydrid börjar bildas. Samtidigt syntes en tydlig minskning av flödet när vätgasen reagerade med metallen. Efter att ytreaktionen skett lade sig temperaturen återigen stabilt runt 450 °C. Detta bibehölls för att försöka få en bulkreaktion.



Figur 19: Flöde och temperatur som funktion av tid för hydreringen i försök 3. Temperaturen riktades mot cirka 450 °C och ett totalflöde på 0,8 l/min med 45% argon samt 55% vätgas användes. Efter 13 minuter gjorde reaktionsvärmets steg till 475 °C som är under gränsen där β -zirkoniumhydrid börjar bildas. Samtidigt syntes en tydlig minskning av flödet när vätgasen reagerar med metallen. Efter att ytreaktionen skett lade sig temperaturen åter vid 500 °C och hölls därvid för att försöka få en bulkreaktion.

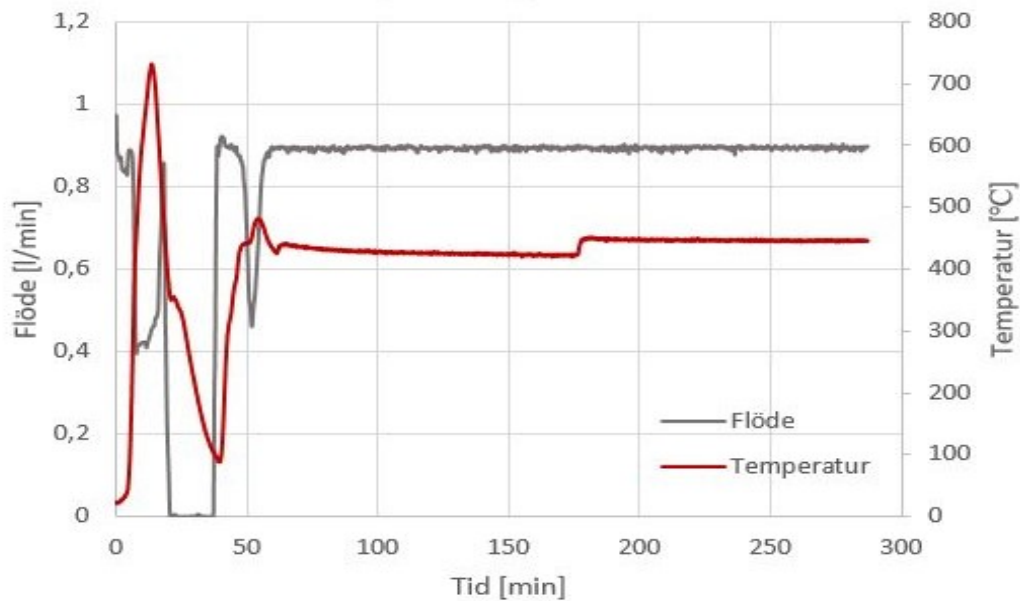


Figur 20: Flöde och temperatur som funktion av tid för hydreringen i försök 4. Temperaturen riktades mot cirka 480 °C och ett totalflöde på 0,8 l/min med 45% argon samt 55% vätgas. Efter 21 minuter gjorde reaktionsvärmets att den steg upp till 515 °C. Samtidigt syntes en tydlig minskning av flödet när vätgasen reagerar med metallen. Efter att ytreaktionen skett hölls temperaturen återigen vid 480 °C för att försöka få en bulkreaktion.

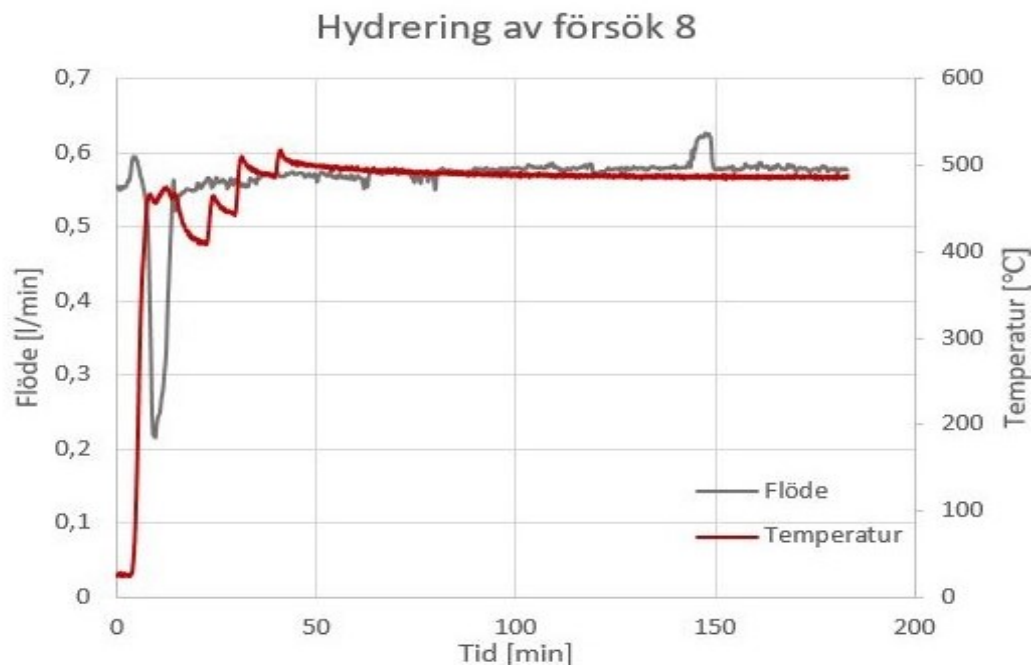


Figur 21: Flöde och temperatur som funktion av tid för hydreringen i försök 5. Temperaturen riktades mot cirka 480 °C och ett totalflöde på 0,9 l/min med 45% argon samt 55% vätgas användes. Efter 23 minuter gjorde reaktionsvärmets att den steg upp till 495 °C. Samtidigt syntes en tydlig minskning av flödet när vätgasen reagerade med metallen. Efter att ytreaktionen skett hölls temperaturen återigen vid 480 °C för att försöka få en bulkreaktion.

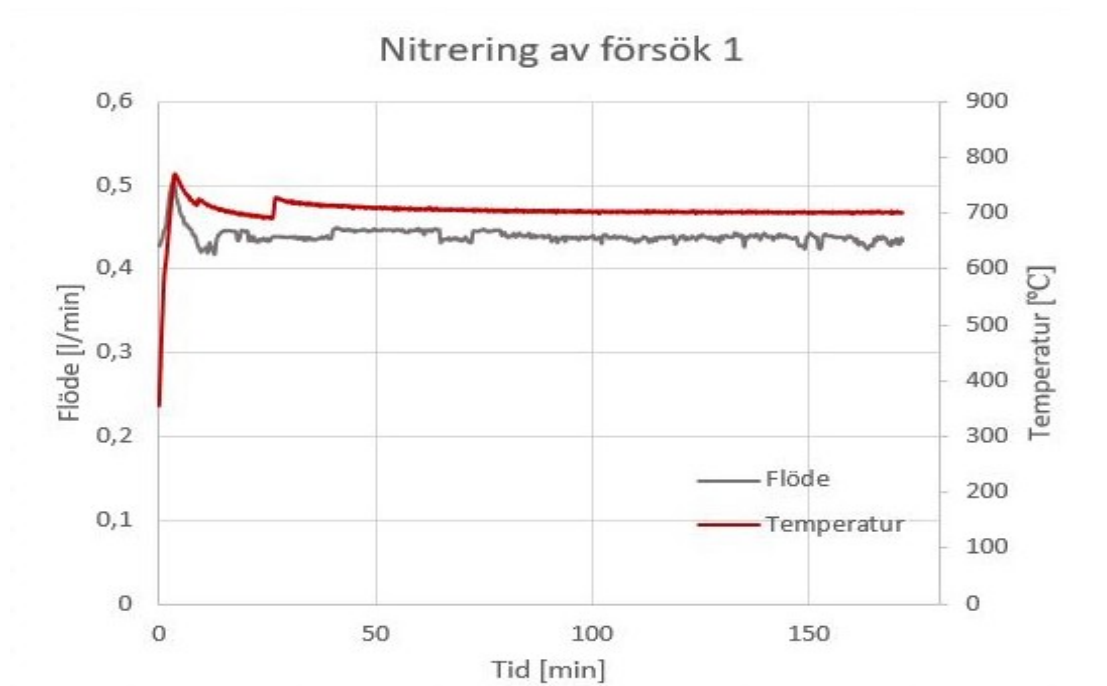
Hydrering av försök 6



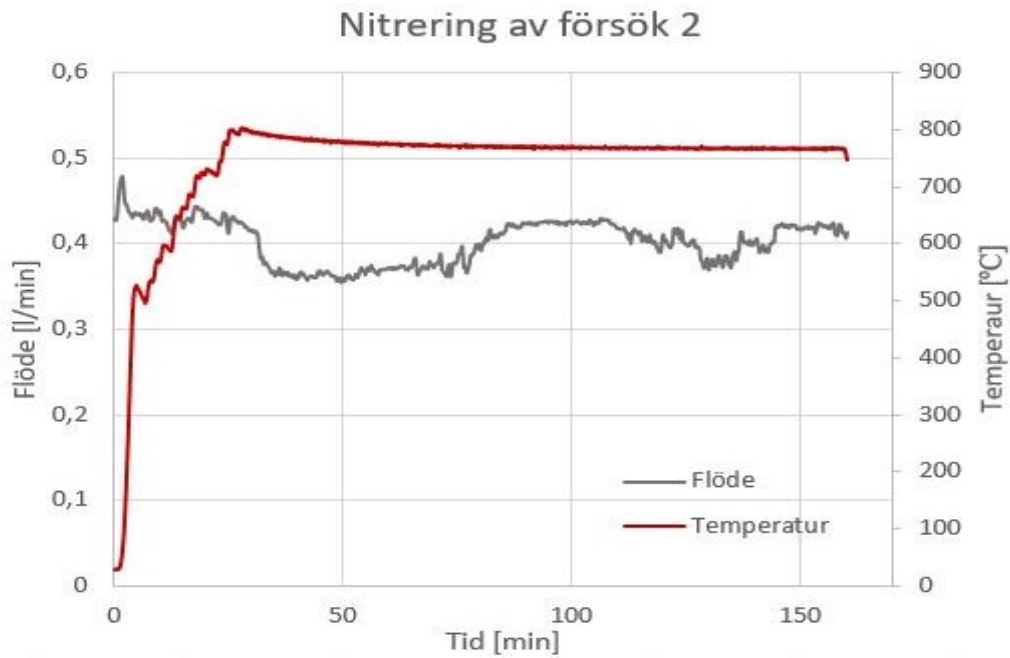
Figur 22: Flöde och temperatur som funktion av tid för hydreringen i försök 6. Temperaturen riktades mot cirka 450 °C och ett totalflöde på 0,9 l/min med 45% argon samt 55% vätgas användes. Direkt gjorde reaktionsvärmets att temperaturen steg upp till 720 °C vilket är betydligt över 540 °C där β -zirkoniumhydrid börjar bildas. Denna kraftiga reaktion berodde på att det vid detta försök användes tre gånger så mycket Zr-metall som vid tidigare försök. Samtidigt syntes en tydlig minskning av flödet när vätgasen reagerar med metallen. När ugnen stängdes av för att motverka temperaturspiken upptäcktes en läcka i systemet. Vätgas- och argonflödet stoppades och ersattes med kvävgas för att undvikas stort läckage av de mer hälsoskadliga gaserna under läcksökningen. Problemet åtgärdades och flödena byttes tillbaka när ugnen återigen styrdes mot 450 °C. Då det mesta av ytreaktionen redan skett erhöles endast en mindre spik denna gång och temperaturen hölls vid 450 °C för att försöka få en bulkreaktion.



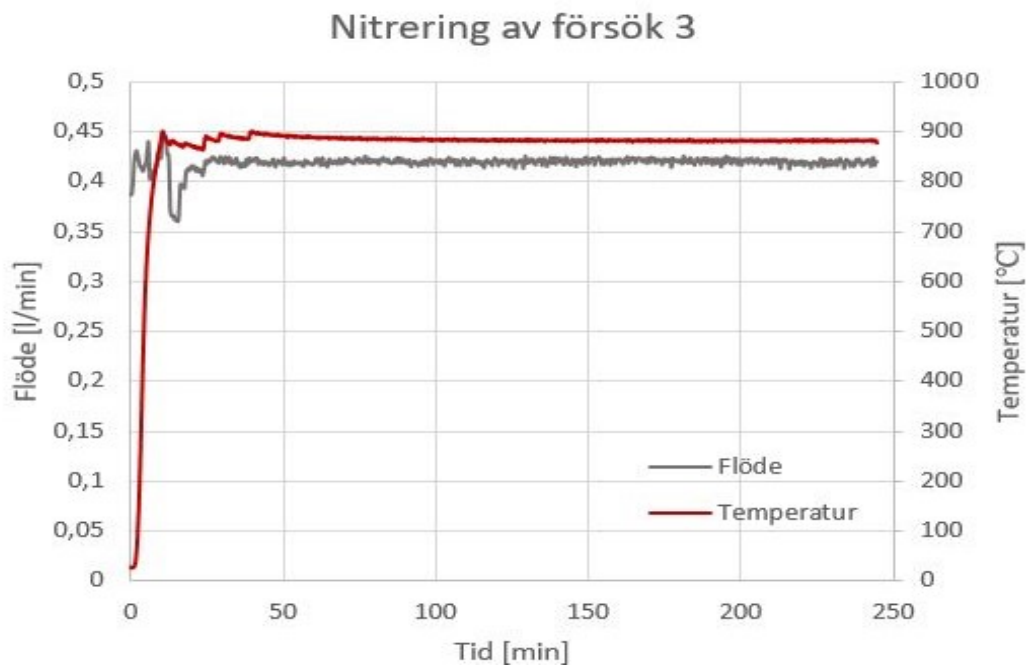
Figur 23: Flöde och temperatur som funktion av tid för hydreringen i försök 8. Temperaturen riktades mot cirka 490 °C och ett totalflöde på 0,6 l/min med 45% argon samt 55% vätgas användes. Eftersom en mindre mängd startmaterial användes syntes ej en stor temperaturökning men en minskning i flöde kunde konstateras. Efter att ytreaktionen skett hölls temperaturen återigen vid 490 °C för att försöka få en bulkreaktion.



Figur 24: Flöde och temperatur som funktion av tid för nitreringen i försök 1. Temperaturen riktades mot cirka 700 °C och ett totalflöde på 0,45 l/min med 45% argon samt 55% kvävgas användes. Ingen förändring i temperatur noterades. Dock observerades en flödesökning precis i början av försöket vilket indikerade att viss dehydrering skett.

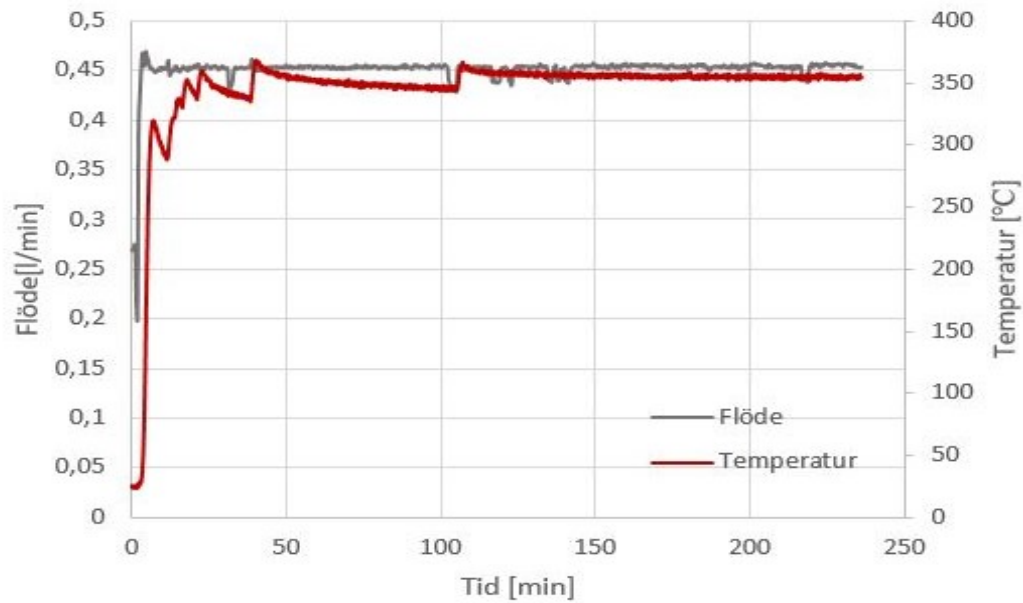


Figur 25: Flöde och temperatur som funktion av tid för nitreringen i försök 2. Temperaturen riktades mot cirka 800 °C och ett totalflöde på 0,45 l/min med 45% argon samt 55% kvävgas användes. Ingen förändring i temperatur noterades. Flödeskurvan var mycket instabil, vilket gjorde den svår att tolka. Anledningen till detta är okänd.

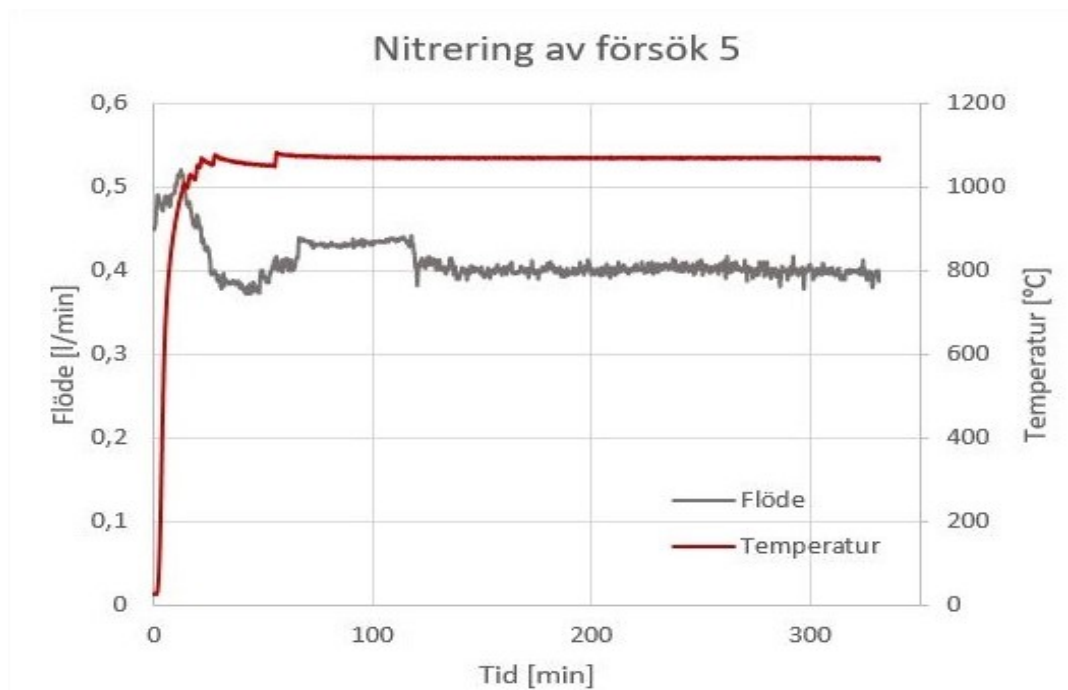


Figur 26: Flöde och temperatur som funktion av tid för nitreringen i försök 3. Temperaturen riktades mot cirka 900 °C och ett totalflöde på 0,45 l/min med 45% argon samt 55% kvävgas användes. Ingen förändring i varken temperatur noterades. En flödesökning följt av en flödesminskning kunde dock observeras. Detta tydde på att en reaktion kunde ha skett.

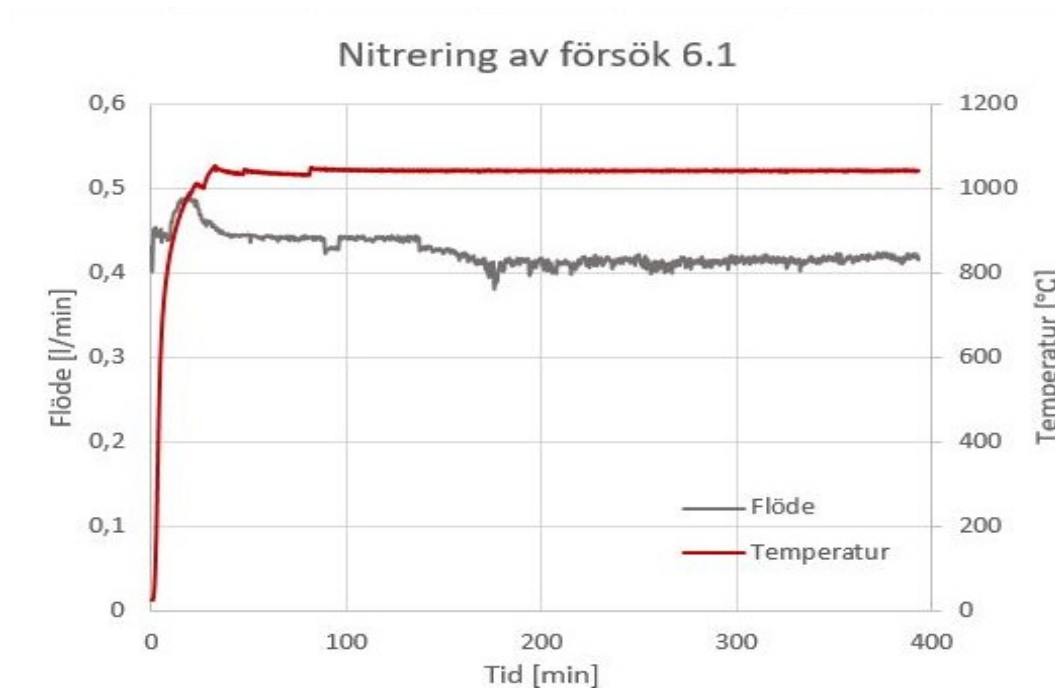
Nitrering av försök 4



Figur 27: Flöde och temperatur som funktion av tid för nitreringen i försök 4. Temperaturen riktades mot cirka 350 °C och ett totalflöde på 0,45 l/min med 45% argon samt 55% kvävgas användes. Ingen förändring i varken temperatur eller flöde noterades vilket indikerade att ingen reaktion hade skett.

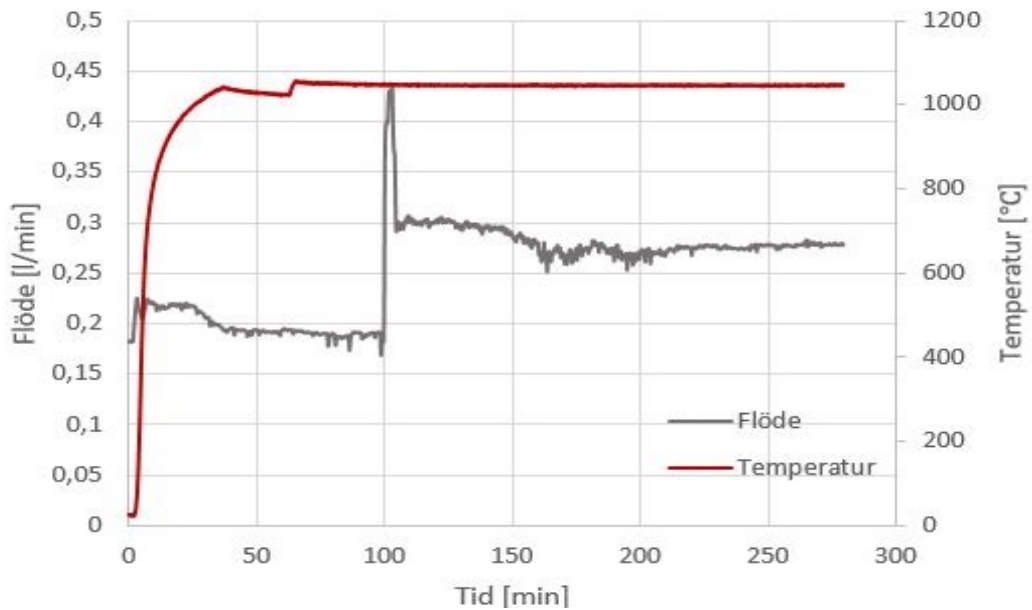


Figur 28: Flöde och temperatur som funktion av tid för nitreringen i försök 5. Temperaturen riktades mot cirka 1050 °C och ett totalflöde på 0,40 l/min med 45% argon samt 55% kvävgas användes. I början ökade flödet för att sedan minska vilket tydde på att vätgasen hade släppt, följt av en reaktion med kvävgasen.

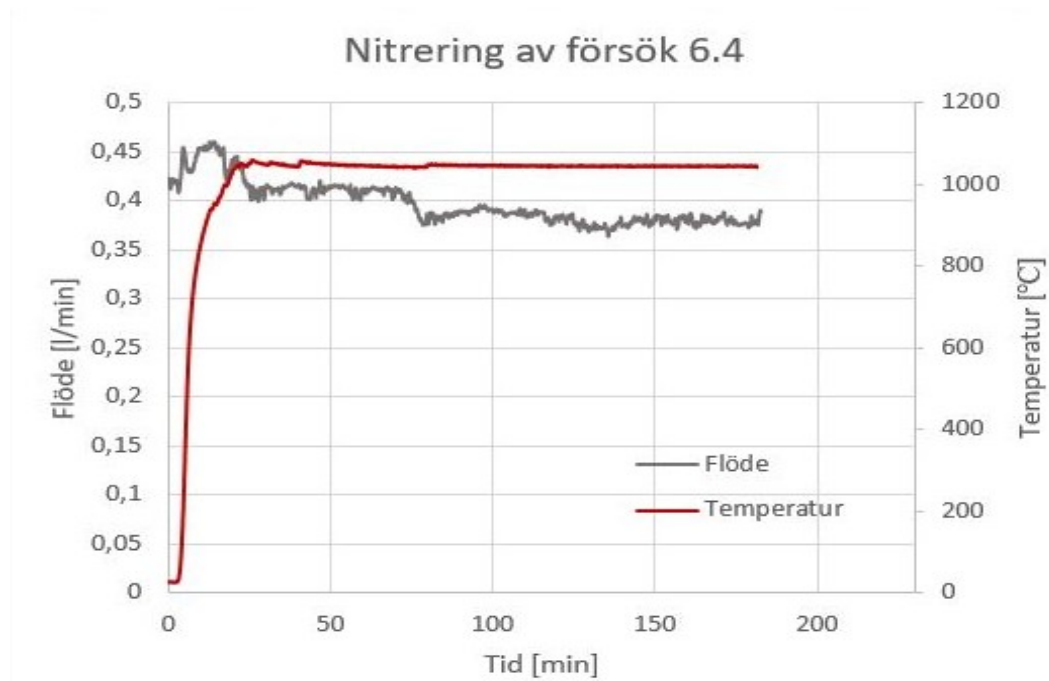


Figur 29: Flöde och temperatur som funktion av tid för nitreringen i försök 6.1. Temperaturen riktades mot cirka 1050 °C och ett totalflöde på 0,40 l/min med 45% argon samt 55% kvävgas användes. I början ökade flödet för att sedan minska vilket tydde på att vätgasen hade släppt. Det går dock ej att utläsa huruvida kvävgasen bundit in i dess ställe.

Nitrering av försök 6.2

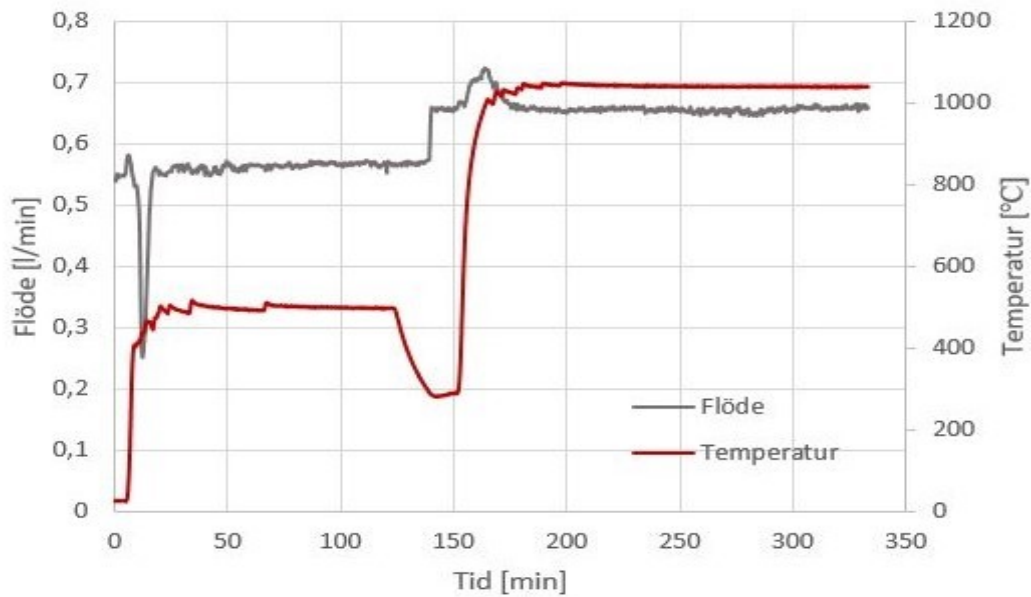


Figur 30: Flöde och temperatur som funktion av tid för nitreringen i försök 6.2. Temperaturen riktades mot cirka 1050 °C och ett totalflöde på 0,40 l/min med 45% argon samt 55% kvävgas användes. I början ökade flödet något vilket tydde på att vätgasen hade släppt, men det går ej att utläsa om kvävgasen bundit in i dess ställe. Efter 25 minuter syns en flödesminskning vilken beror på att argongasen tagit slut. Detta upptäcktes efter 100 min och då ökades flödet av kvävgas för att hamna på ett slutvärde på cirka 0,3 l/min.

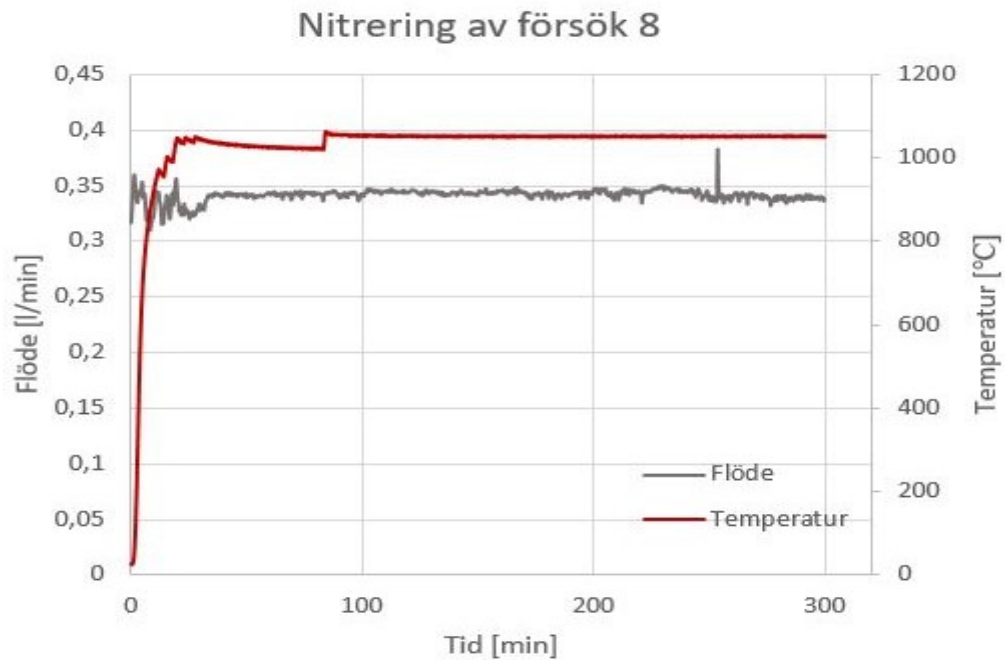


Figur 31: Flöde och temperatur som funktion av tid för nitreringen i försök 6.4. Temperaturen riktades mot cirka 1050 °C och ett totalflöde på 0,40 l/min med 45% argon samt 55% kvävgas användes. I början ökade flödet för att sedan minska vilket tydde på att vätgasen hade släppt. Det går dock ej att utläsa huruvida kvävgasen bundit in i dess ställe.

Hydrering och nitrering av försök 7



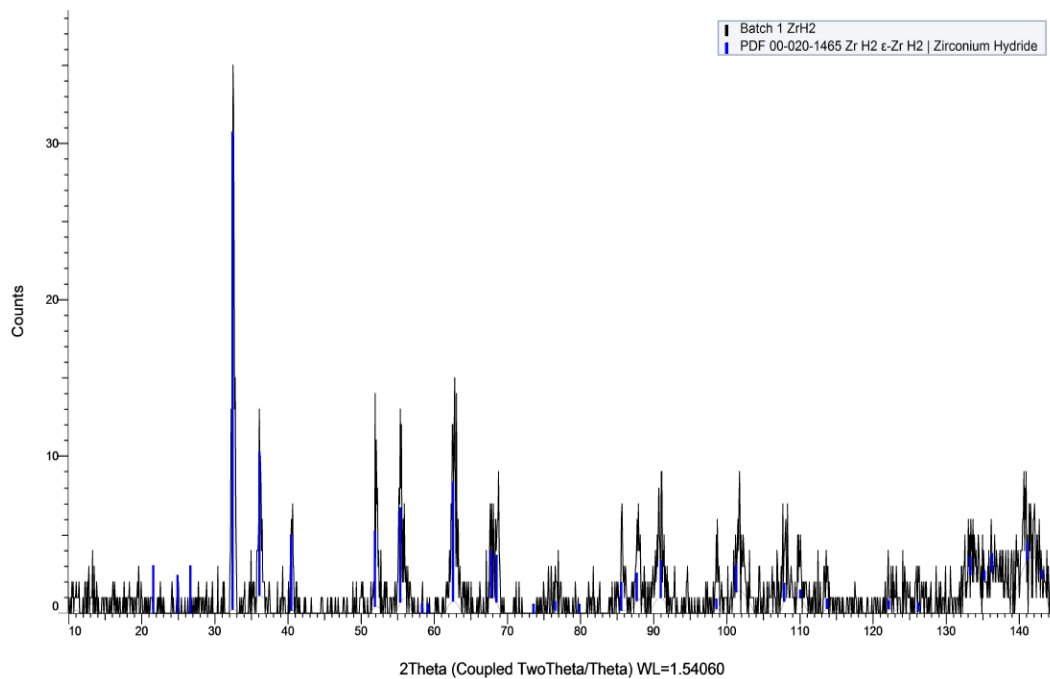
Figur 32: Flöde och temperatur som funktion av tid för försök 7. Temperaturen riktades mot cirka 500 °C och ett totalflöde på 0,55 l/min med 45% argon samt 55% vätgas användes. Efter 10 minuter gjorde reaktionsvärmets att temperaturen steg upp till 500 °C. Samtidigt syntes en tydlig minskning av flödet när vätgasen reagerade med metallen. Efter att ytreaktionen skett hölls temperaturen återigen vid 500 °C för att försöka få en bulkreaktion. Efter 120 minuter sänktes temperaturen till 300 °C och vätgasen spolades ut med kvävgas i 10 minuter för att rena systemet inför nitreringen. Temperaturen höjdes sedan till 1050 °C med ett totalflöde på 0,65 l/min med 45% argon samt 55% kvävgas. I början ökade flödet för att sedan minska vilket tydde på att vätgasen hade släppt. Det går dock ej att utläsa huruvida kvävgasen bundit in i dess ställe. Detta läts pågå i ytterligare 180 minuter för att försöka få en bulkreaktion.



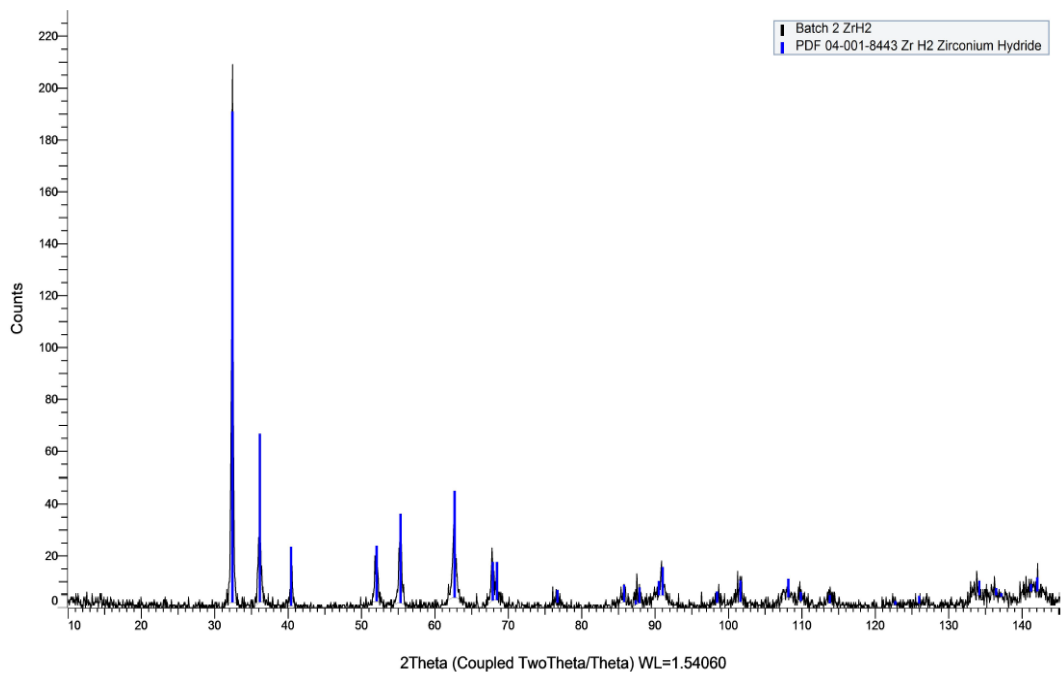
Figur 33: Flöde och temperatur som funktion av tid för nitreringen i försök 8. Temperaturen riktades mot cirka 1050 °C och ett totalflöde på 0,35 l/min av bara kvävgas användes då argongasen glömdes att sättas på. I början ökade flödet för att sedan minska vilket tydde på att vätgasen hade släppt. Det går dock ej att utläsa huruvida kvävgasen bundit in i dess ställe.

Bilaga 2

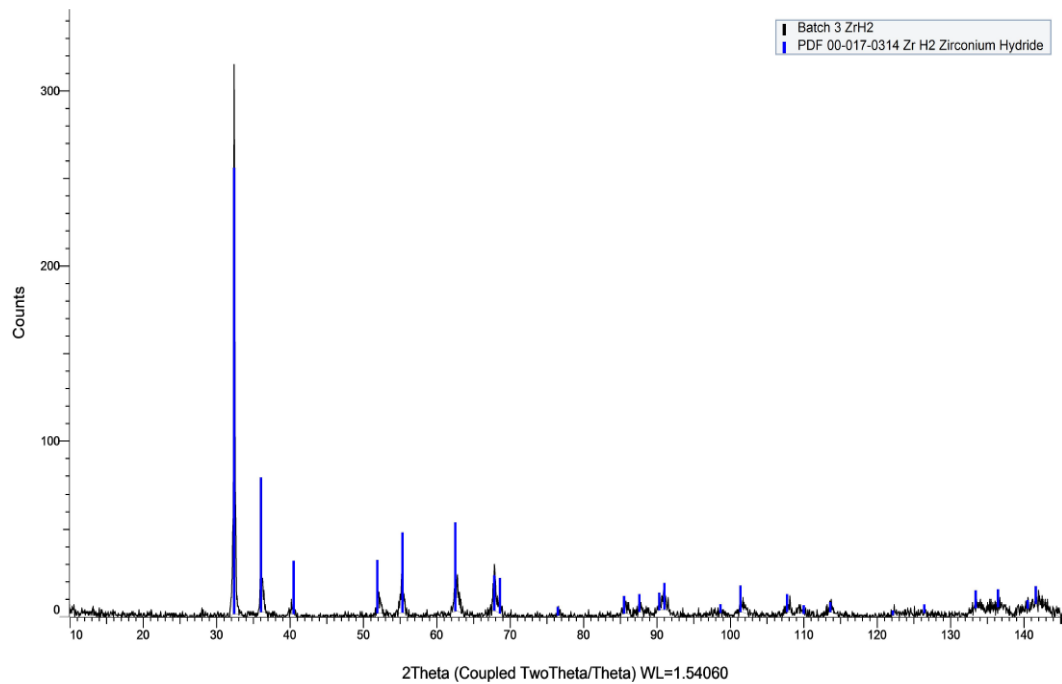
I denna bilaga återfinns resultat för de olika försökens XRD-analyser. För data över temperatur och flöden se Tabell 2 och 3 i kapitel 3.2 respektive 3.3, eller Figur 17-33 i Bilaga 1. Ett antal av analyserna har matchats mot olika oxidprodukter, men några av dessa tros vara intermediära oxider som ännu inte bildat ZrO_2 . Alla oxider betecknas här med ZrO .



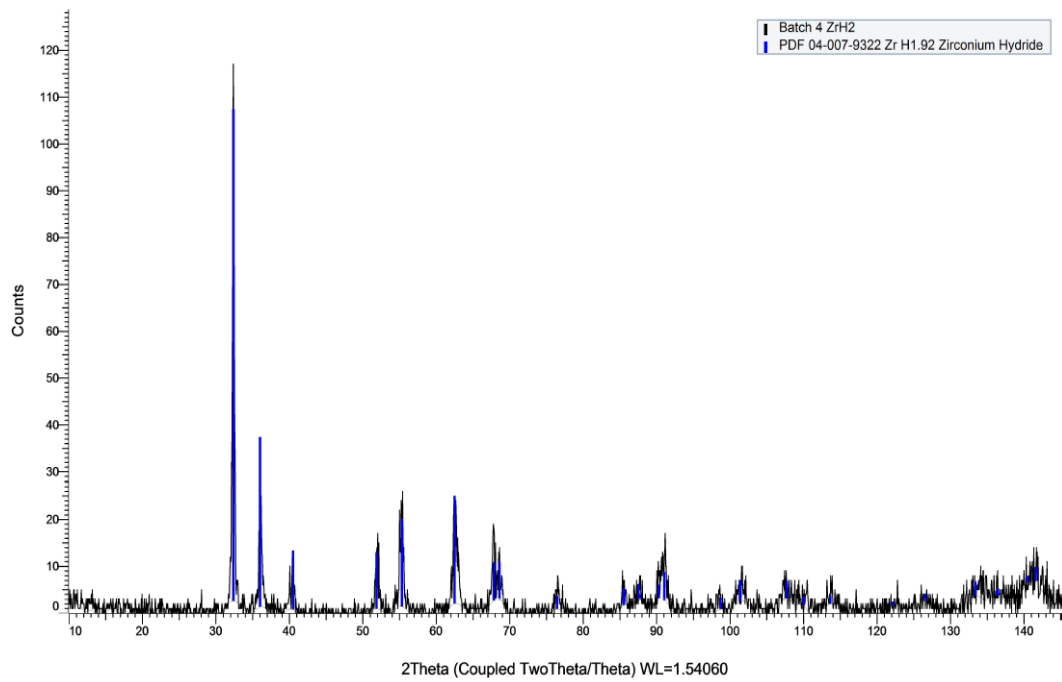
Figur 34: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från hydreringsförsök 1. De svarta topparna är analysresultatet och de blå en referens för ZrH_2 .



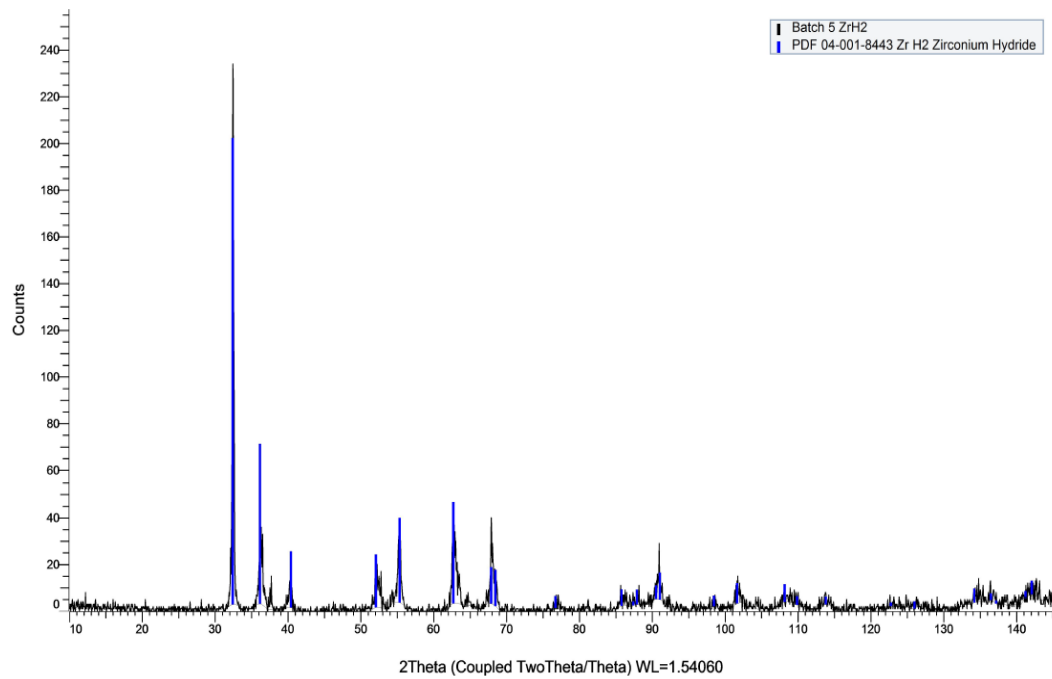
Figur 35: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från hydreringsförsök 2. De svarta topparna är analysresultatet och de blå en referens för ZrH_2 . Denna graf har mindre mätbrus jämfört med hydreringsförsök 1 (Figur 34) vilket skulle kunna förklaras med att provet eventuellt var finare malt.



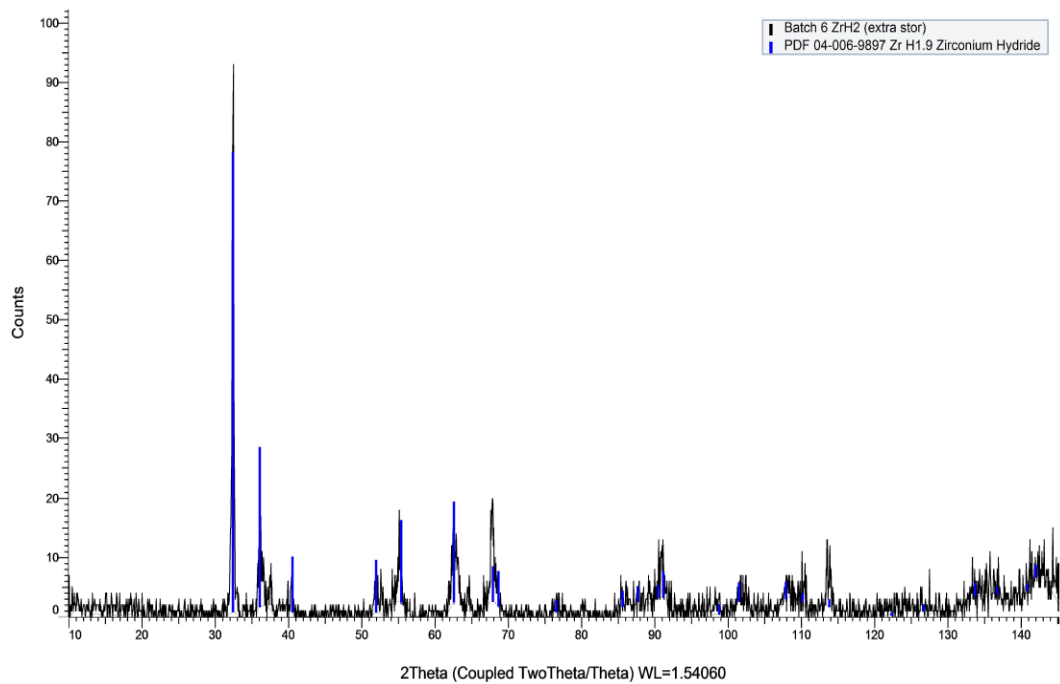
Figur 36: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från hydreringsförsök 3. De svarta topparna är analysresultatet och de blå en referens för ZrH_2 . Detta prov gav ett resultat som liknade hydreringsförsök 2 (Figur 35).



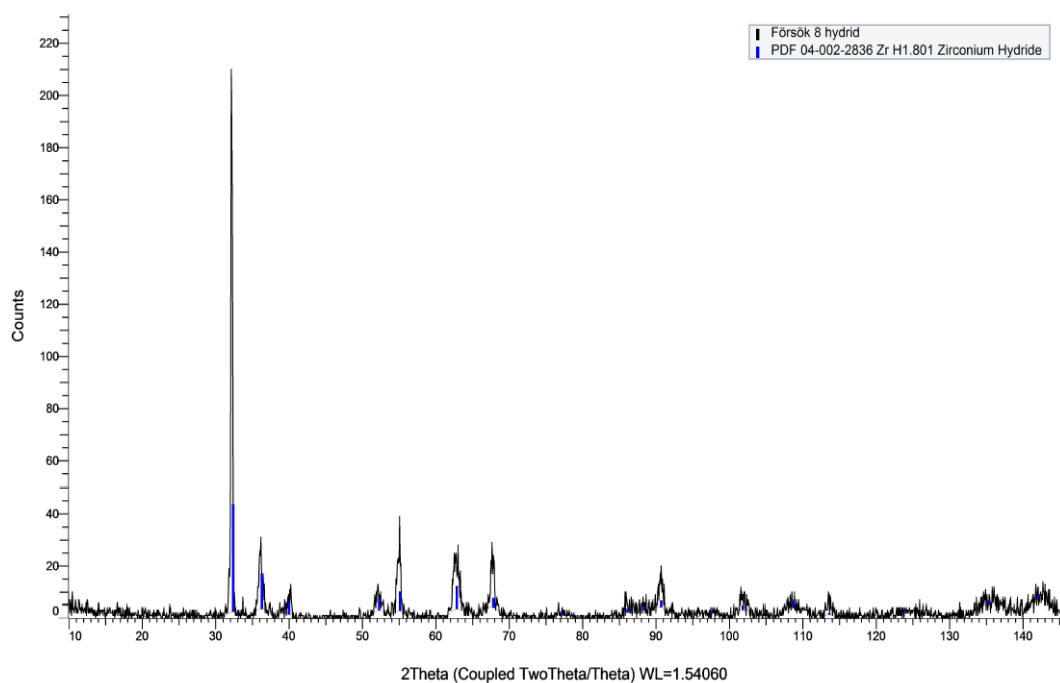
Figur 37: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från hydreringsförsök 4. De svarta topparna är analysresultatet och de blå en referens för ZrH_2 . Detta prov gav ett resultat som liknade hydreringsförsök 2 och 3 (Figur 35 och 36).



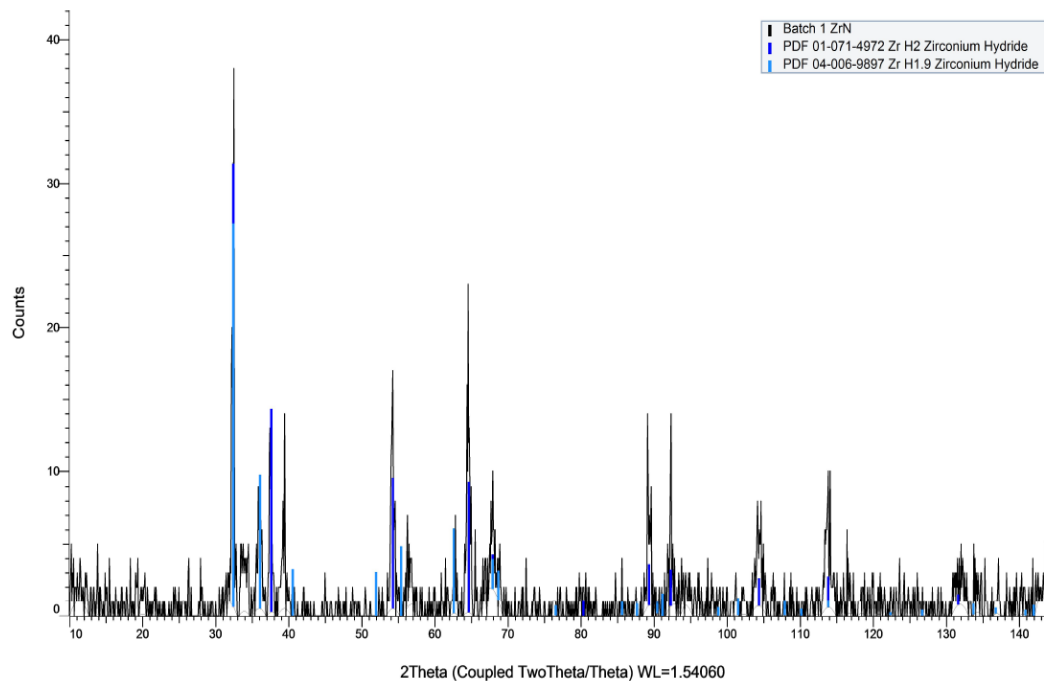
Figur 38: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från hydreringsförsök 5. De svarta topparna är analysresultatet och de blå en referens för ZrH_2 . Detta prov gav ett resultat som liknade hydreringsförsök 2, 3 och 4 (Figur 35, 36 och 37).



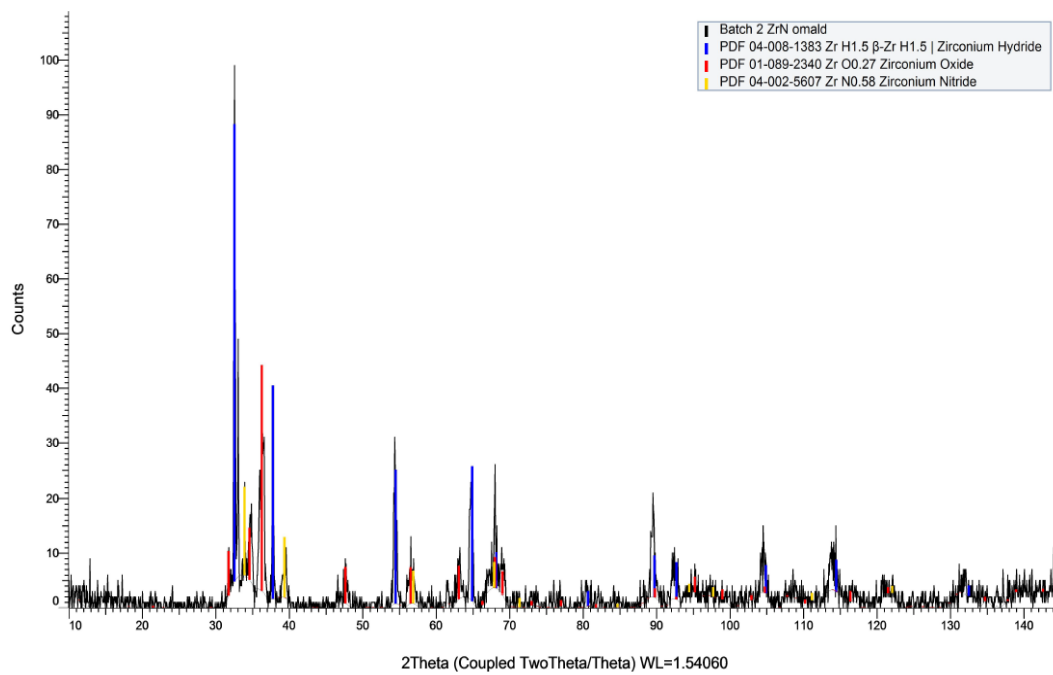
Figur 39: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från hydreringsförsök 6. De svarta topparna är analysresultatet och de blå en referens för ZrH_2 . Detta prov gav ett resultat som liknade hydreringsförsök 2, 3, 4 och 5 (Figur 35, 36, 37 och 38).



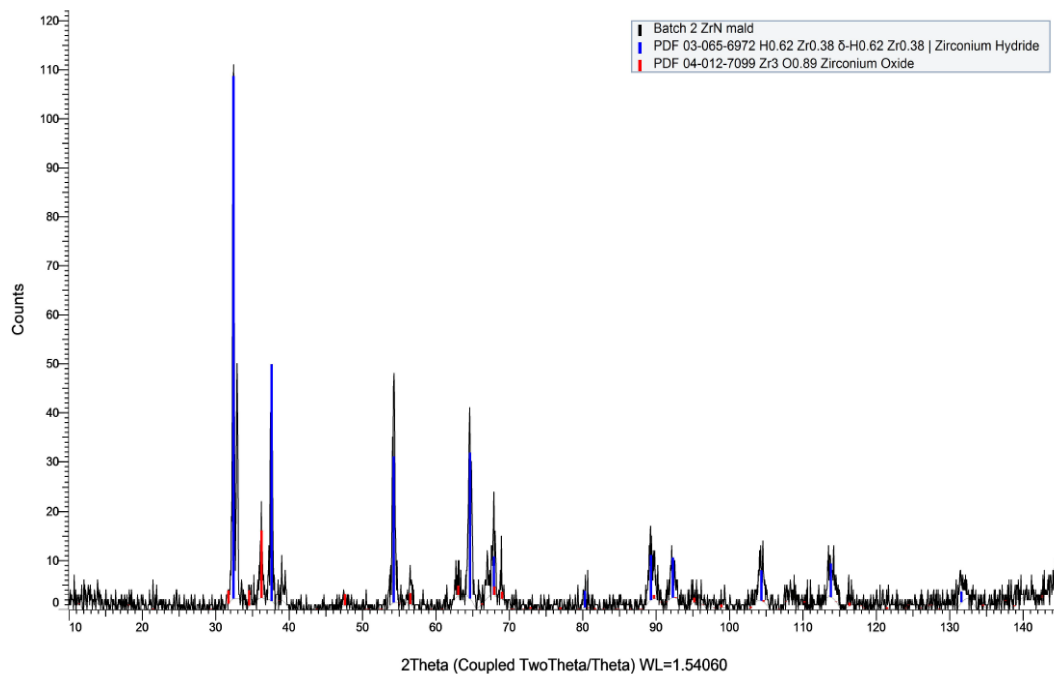
Figur 40: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från hydreringsförsök 8. De svarta topparna är analysresultatet och de blå en referens för ZrH_2 . Detta prov gav ett resultat som liknade hydreringsförsök 2, 3, 4, 5 och 6 (Figur 35, 36, 37, 38 och 39).



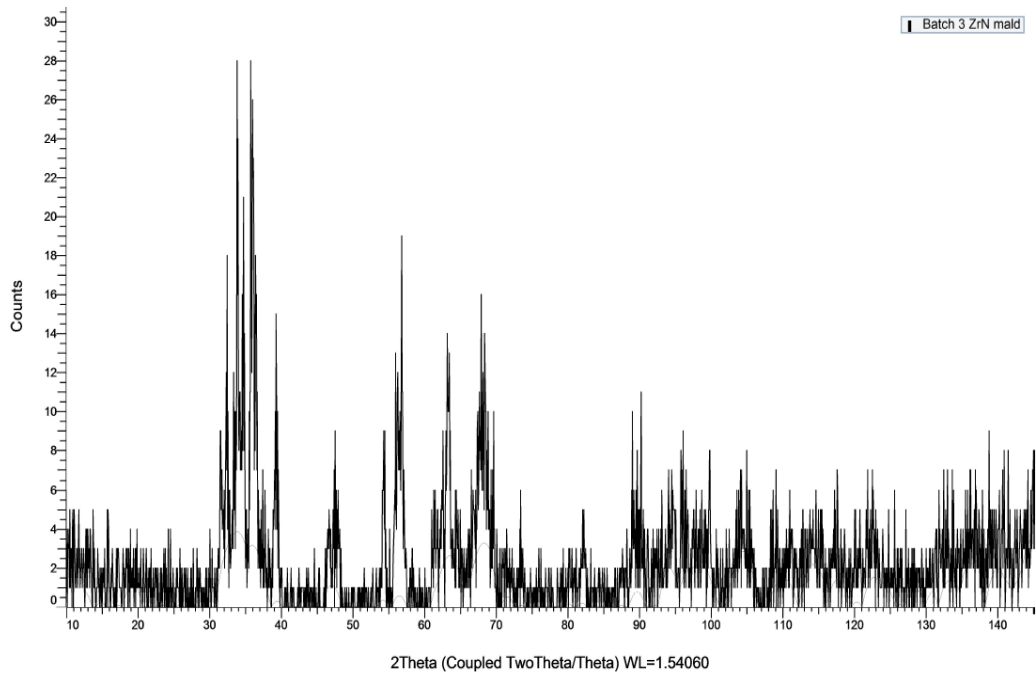
Figur 41: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från nitreringsförsök 1. De svarta topparna är analysresultatet och de blå en referens för ZrH_2 . En anledning till att resultatet inte överensstämmer med ZrN är troligen att försöket genomfördes vid för låg temperatur, ca $700\text{ }^\circ\text{C}$.



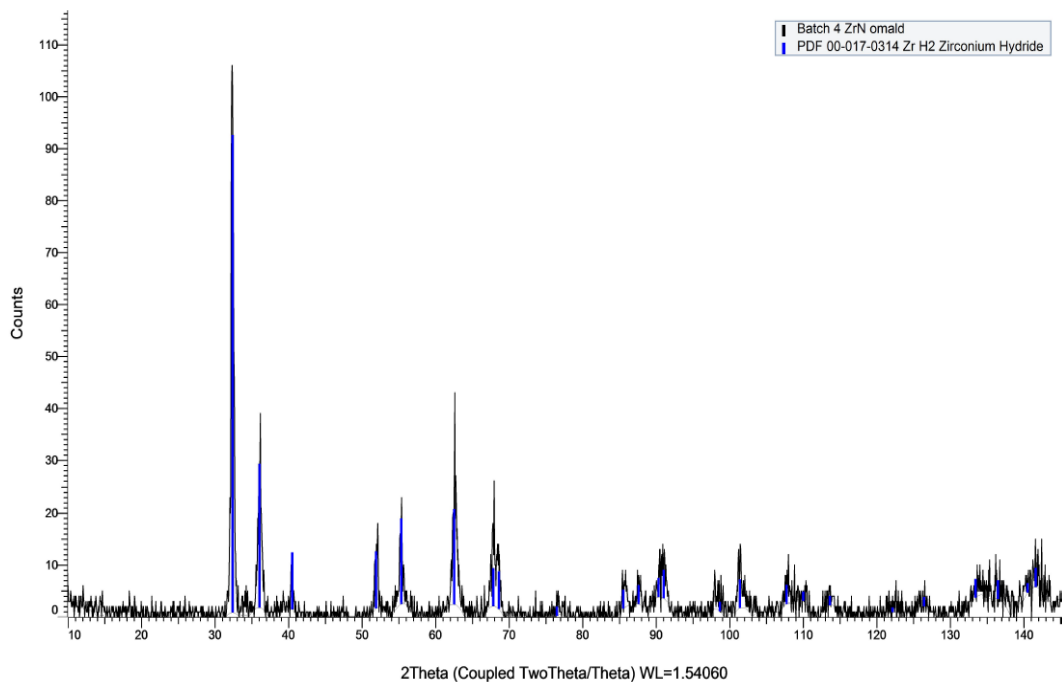
Figur 42: Diffraktogram från XRD-analysen av det omalda provet från nitreringsförsök 2. De svarta topparna är analysresultatet, de blå en referens för ZrH_2 , de röda en referens för ZrO och de gula för ZrN . En anledning till att detta delvis överensstämmer med ZrN är troligen att försöket genomfördes vid en något högre temperatur än försök 1, ca $800\text{ }^\circ\text{C}$.



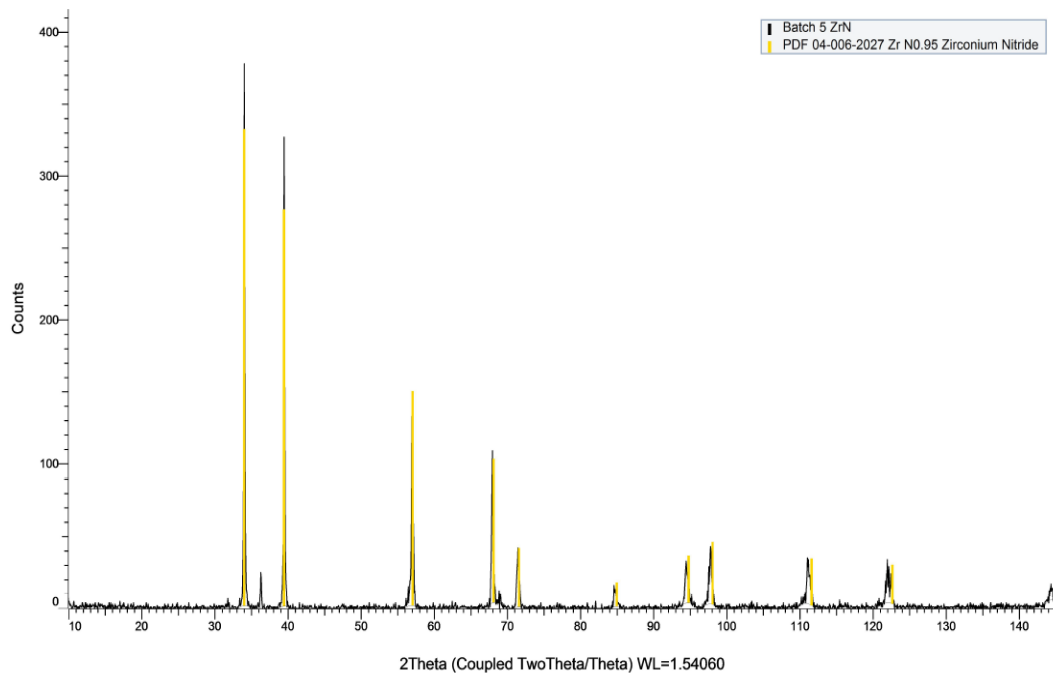
Figur 43: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från nitreringsförsök 2. De svarta topparna är analysresultatet, de blå en referens för ZrH_2 och de röda en referens för ZrO_2 . Notera att ZrN kunde detekteras i det omalda provet, men ej i det malda.



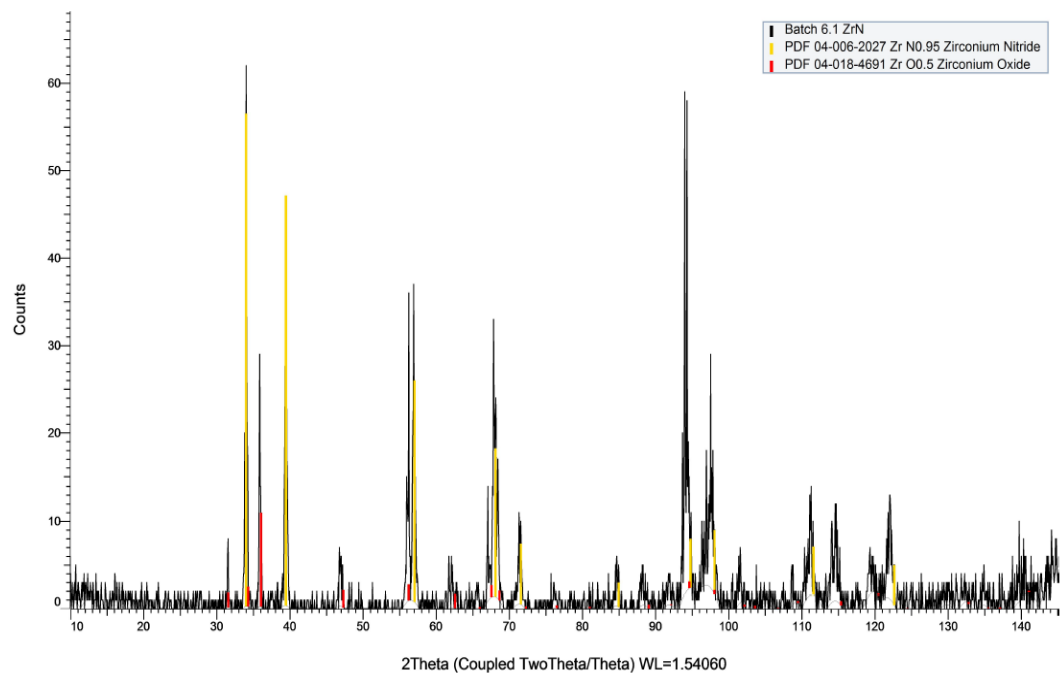
Figur 44: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från nitreringsförsök 3. De svarta topparna är analysresultatet. Då denna analys är för dåligt upplöst och uppvisar för mycket mätbrus matchades det inte mot varken ZrH_2 , ZrO eller ZrN .



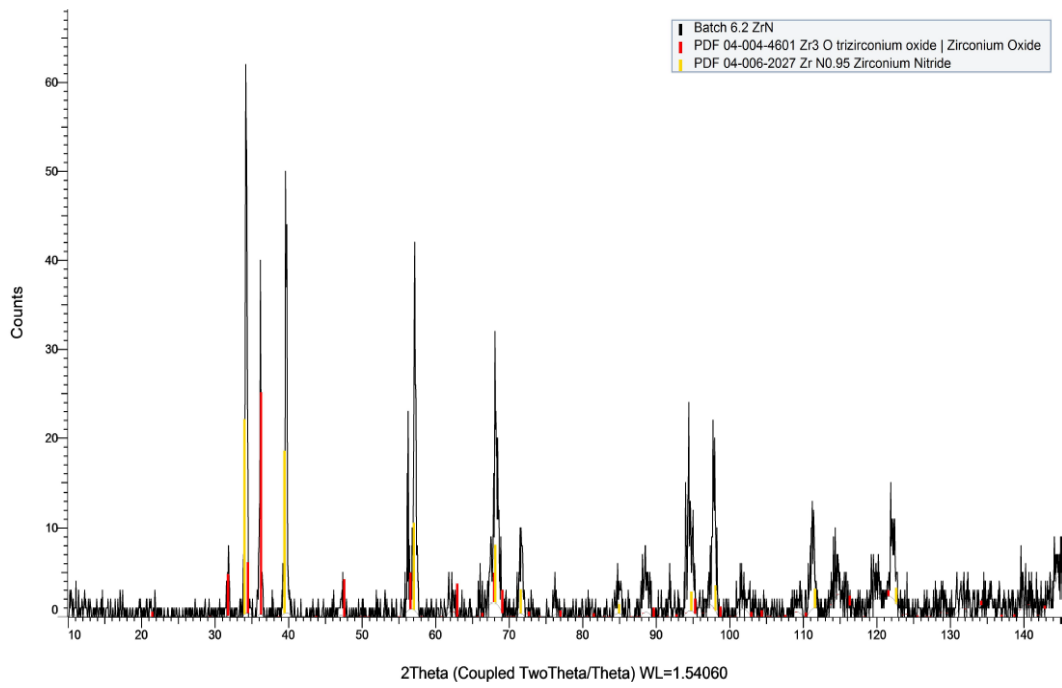
Figur 45: Diffraktogram från XRD-analysen av det omalda provet från nitreringsförsök 4. De svarta topparna är analysresultatet och de blå en referens för ZrH_2 . Anledningen till att den inte överensstämmer med ZrN är troligen att försöket genomförts vid för låg temperatur, ca $350\text{ }^\circ\text{C}$.



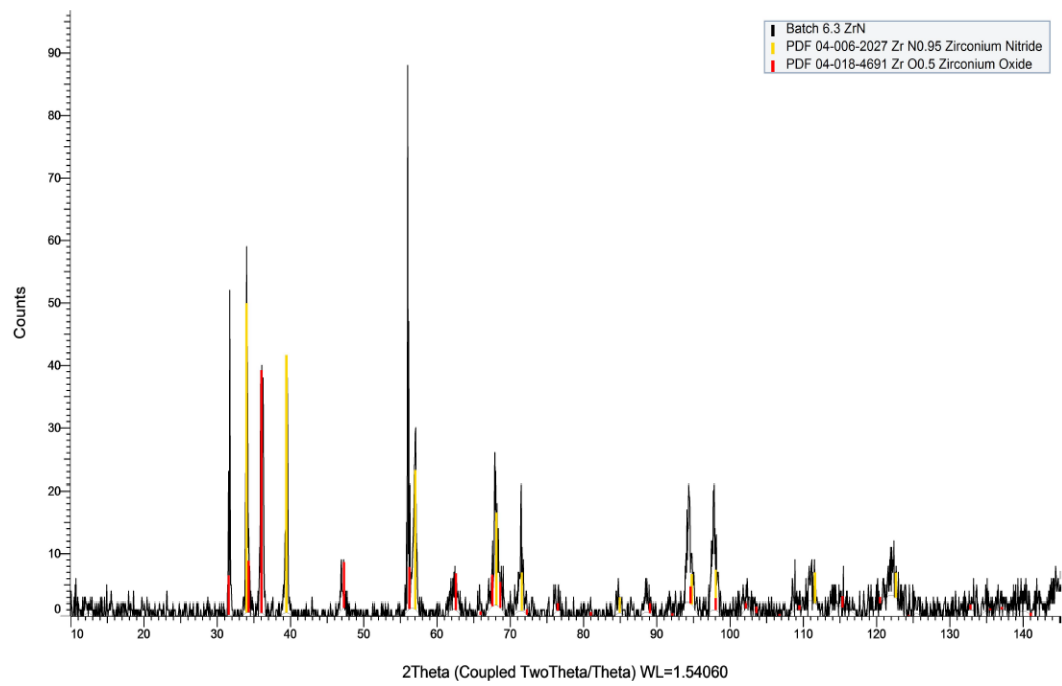
Figur 46: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från nitreringsförsök 5. De svarta topparna är analysresultatet och de gula en referens för ZrN. Notera att ingen oxid eller hydrid detekteras. En anledning till att detta prov hade ett betydligt bättre resultat än tidigare nitreringar kan vara den högre temperaturen, cirka 1050 °C, som försöket genomfördes vid.



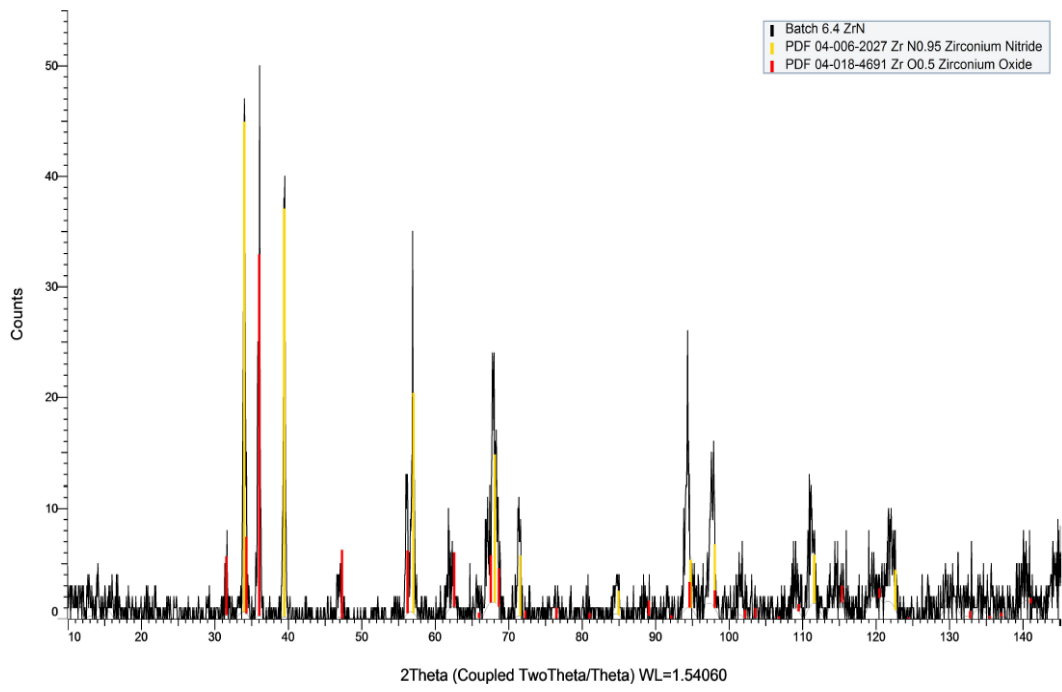
Figur 47: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från nitreringsförsök 6.1. De svarta topparna är analysresultatet, de röda en referens för ZrO och de gula för ZrN.



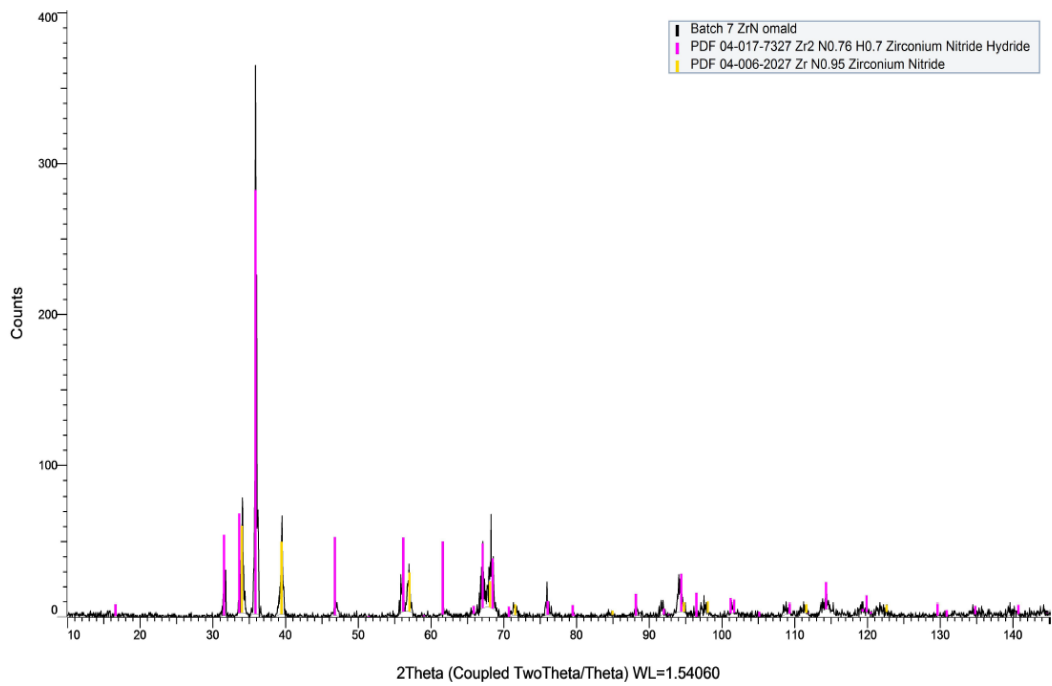
Figur 48: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från nitreringsförsök 6.2. De svarta topparna är analysresultatet, de röda en referens för ZrO och de gula för ZrN.



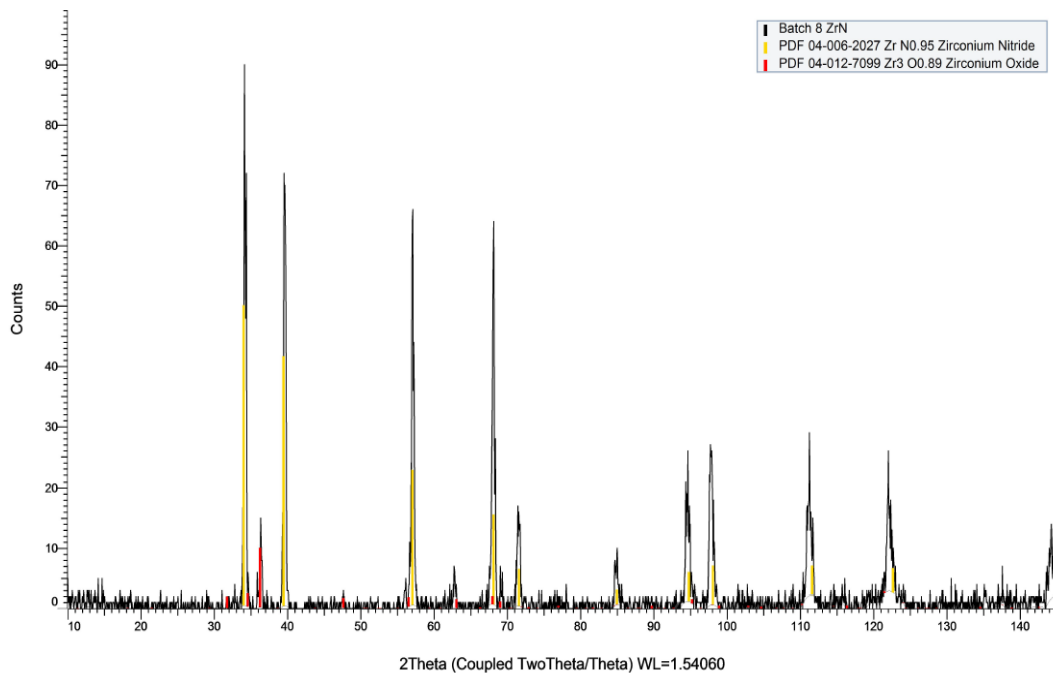
Figur 49: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från nitreringsförsök 6.3. De svarta topparna är analysresultatet, de röda en referens för ZrO och de gula för ZrN.



Figur 50: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från nitreringsförsök 6.4. De svarta topparna är analysresultatet, de röda en referens för ZrO och de gula för ZrN.



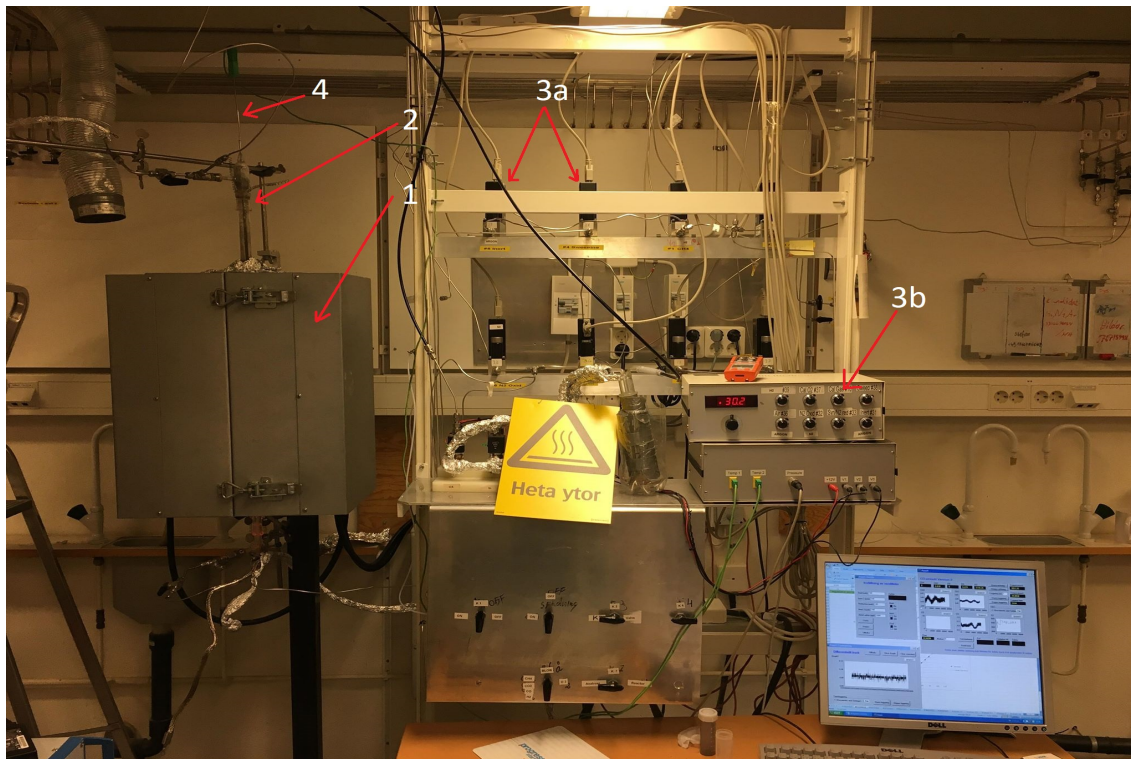
Figur 51: Diffraktogram från XRD-analysen av det omalda provet från försök 7. De svarta topparna är analysresultatet, de rosa en referens för ZrNH och de gula för ZrN.



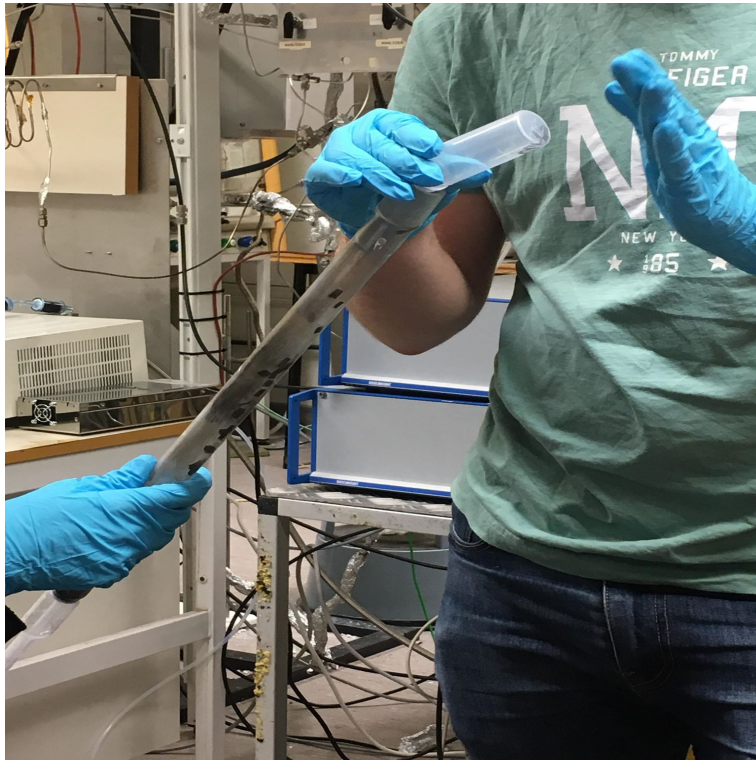
Figur 52: Diffraktogram från XRD-analysen av det malda provet från nitreringsförsök 8. De svarta topparna är analysresultatet, de röda en referens för ZrO och de gula för ZrN.

Bilaga 3

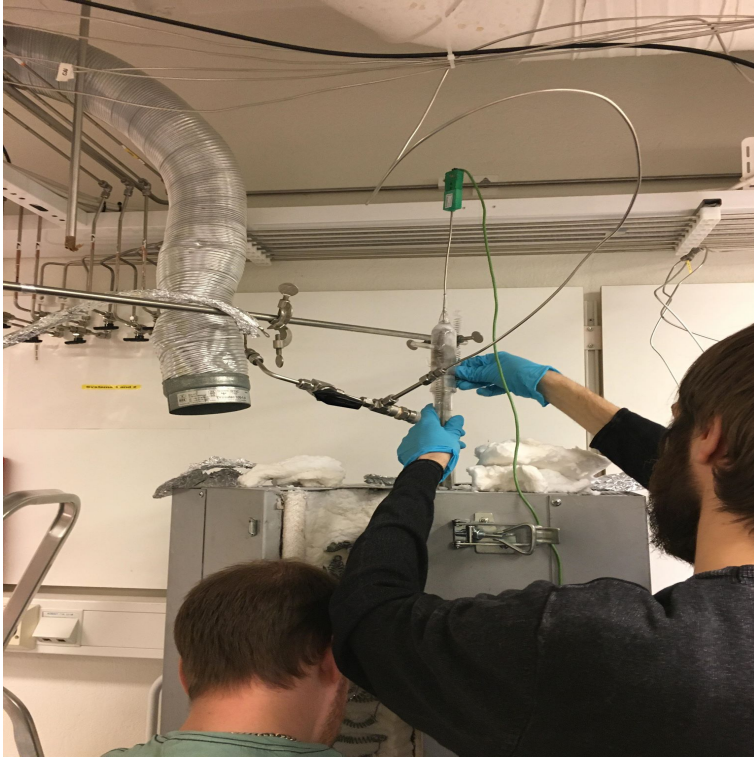
I denna bilaga visas bilder på utrustning som använts under projektet.



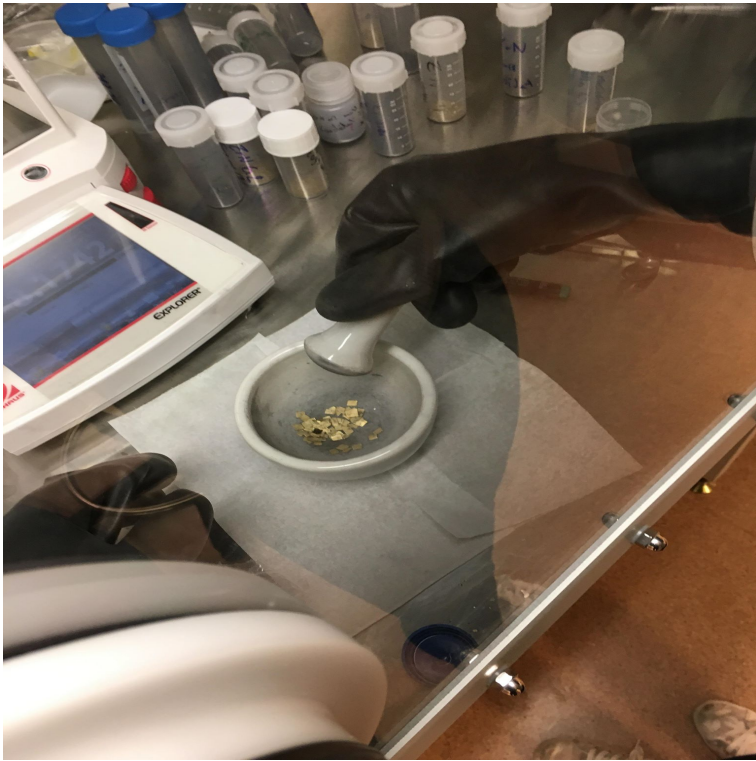
Figur 53: Bild av experimentsuppställningen. Pil 1 pekar på ugnen som använts, 2 på den övre delen av reaktorn som sticker ut ur ugnen. 3a pekar på två av de flödesregulatorer som använts och 3b på det reglage som använts för att justera flödet genom dessa. Pil 4 pekar på den termometer som använts för att mäta temperaturen inuti reaktorn.



Figur 54: Laddning av Zr-metall i reaktorn.



Figur 55: Reaktorn monteras i ugnen vilken sedan isoleras för att minska värmeförluster.



Figur 56: Malning i handskbox. I detta fall av ZrN från försök 7.



Figur 57: Analysatorn som kolanalysen utfördes med.