

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ
АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ИМЕНИ И.Н. ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукописи

ЩУР Дмитрий Викторович

УДК 541.11:669.295:669.296:669.293:

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ
С АТОМАРНЫМ ВОДОРОДОМ

Специальность 02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Киев - 1991

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Института проблем материаловедения имени И. Н. Францевича АН УССР.

Научный руководитель - доктор химических наук,
профессор ДАВРЕНКО В. А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
ШИЛОВ А. Л.

доктор химических наук,
профессор ЯЦМИРСКИЙ В. К.

Ведущая организация - Физико-механический институт
им. Г. В. Карпенко АН УССР

Защита состоится " _____ " _____ 1991 г. в " _____ " часов на заседании специализированного совета Д. 016.23.03 по защите докторских диссертаций по химическим наукам в ордена Трудового Красного Знамени Института проблем материаловедения имени И. Н. Францевича АН УССР.

Адрес: 252680, ГСП г. Киев, ул. Крижановского, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича АН УССР.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1991 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
доктор технических наук

И. В. Уварова
И. В. УВАРОВА

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00756450 (R)

Актуальность проблемы. Интерес к системам металл-водород носит многоплановый характер – от чисто научных до сугубо прикладных проблем. Предельная простота электронных свойств и малая масса атомов водорода делают системы водород-металл исключительно интересными для изучения широкого класса проблем современной физико-химии конденсированного состояния. Вследствие большой подвижности водорода в металлах эти системы являются уникальными при изучении диффузии атомов в твердых телах и вообще явлений атомного переноса, в которых наблюдается широкий спектр фазовых переходов. Водород, внедренный в металл, радикально изменяет свойства последнего. Кроме водородной хрупкости, приводящей к снижению прочности и к деформации решетки металлов и сплавов, это проявляется в сверхпроводимости. Другим важным примером является перестройка магнитных свойств, в частности характера магнитного упорядочения. Интерес к гидридам переходных металлов вызван также использованием их в качестве относительно простых модельных объектов для изучения природы химической связи.

Системы металл-водород имеют огромное прикладное значение. Практически все основные направления развития энергетики предполагают или уже реализуют применение этих систем. Для атомной энергетики это связано с созданием термостабильных замедлителей и конструкционных материалов специального назначения, для термоядерной энергетики – с псевдением так называемой первой стенки термоядерных реакторов, для водородной энергетики – хранением, транспортировкой и извлечением водорода. Водород является наиболее эффективным замедлителем быстрых и тепловых нейтронов, особенно при высокой объемной концентрации и материале атомов водорода, т.е. при высоком значении отношения N/M_e с учетом термостойкости гидрида.

Особое место занимает применение гидридов переходных металлов в качестве электродов для топливных элементов или батарей, а также при аккумулировании водорода для автомобильных двигателей и регулировки уровня полезной нагрузки в энергосистемах. Тепловые насосы на основе металлоподобных гидридов могут использоваться для обогрева жилищ при помощи солнечной энергии. Понижающие циклы тепловых электростанций также предполагают использование систем металл-водород для преобразования энергии. Приведенные примеры показывают большое разнообразие применения уже реализуемых и потенциально перспективных систем.

Гидриды металлов используются также в порошковой металлургии и технологии неорганических материалов для получения карбидов, боридов и других бинарных тугоплавких соединений, обладающих по сравнению с металлами рядом преимуществ. В случае использования гидридов при их нагревании выделяется водород и создается защитная атмосфера. В результате разложения гидридов образуются металлы с повышенной активностью, что облегчает синтез тугоплавких материалов.

Взаимодействие с металлами молекулярного водорода изучается на протяжении последних трех десятилетий. В то же время взаимодействие низкоэнергетических атомов водорода с металлами также представляет значительный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в связи с работой крупных токамаков и термоядерных реакторов. Вопрос этот интересен неизученностью особенностей процессов гидридообразования для металлов, что обусловлено резким отличием кинетики и термодинамики процесса взаимодействия металлов с атомарным водородом. Все работы этой области как в СССР, так и за рубежом проводились исходя из задач мембранной технологии, использующей негидридообразующие металлы. Изучение особенностей гидридообразования в металлах при их взаимодействии с атомарным водородом до настоящего времени практически не нашло отражения в отечественной и зарубежной литературе. Ограниченность экспериментальных данных в указанной области водородного материаловедения и химии гидридов обусловлена сложностью и специфическими особенностями проведения эксперимента в активированных газовых средах.

Работа выполнялась в соответствии с планом работ по проблеме "Коррозия и защита металлов. Разработка научных основ защиты от коррозионного разрушения композиционных и керамических материалов при воздействии агрессивных сред, переменных температур и давления" (постановление президиума АН УССР № 474 от 27.12.1985 г.).

Целью настоящей работы является разработка методики исследования процессов взаимодействия атомарного водорода с гидридообразующими переходными металлами в неравновесных условиях и изучение особенностей гидридообразования в d-металлах IV и V групп.

Научная новизна работы. На основании результатов исследования был предложен новый кинетический метод исследования процессов гидридообразования в переходных d-металлах. С помощью этого метода изучены особенности гидридообразования в титане, цирконии и ниобии при их взаимодействии с атомарным водородом. Исследования позволили: I) определить закономерности взаимодействия гидридооб-

разующих переходных металлов с атомарным водородом; 2) установить влияние выделения гидридов в металлической матрице на величину локальных напряжений; 3) обнаружить существование в титане и цирконии низкотемпературной метастабильной фазы - γ -гидрида в концентрационном интервале 44-50 ат. % H при температурах 673 и 673 K; 4) показать, что отрицательный потенциал образца металла, приобретенный при его бомбардировке низкоэнергетическими электронами, оказывает существенное влияние на процессы гидридообразования и взаимодействия электроотрицательных примесей с металлом при его взаимодействии с атомарным водородом.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Особенности взаимодействия титана с атомарным водородом в изотермических условиях.
2. Закономерности взаимодействия циркония с атомарным водородом.
3. Особенности взаимодействия ниобия с атомарным водородом при комчатой температуре.
4. Изменение величины локальных давлений в цирконии в ходе гидридообразования.
5. Общие принципы исследования процессов гидридообразования в переходных металлах.

Практическая ценность. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для фундаментальных исследований, а также для разработки технологий получения новых водородостойких конструкционных материалов и покрытий и определения оптимальных режимов их эксплуатации, а также при рекомендациях по выбору материалов, эксплуатируемых в условиях водородной плазмы.

Апробация работ. Материалы диссертационной работы докладывались на 5 международных и 7 всесоюзных конференциях, симпозиумах и семинарах:

- 1) на I Научном семинаре "Методы получения, структура и свойства гидридов переходных металлов и их сплавов", Одесса, 1987 г.;
- 2) на IV Всесоюзном совещании по химии неорганических гидридов, Душанбе, 1987 г.;
- 3) на II Всесоюзном совещании "Высокотемпературные процессы на границе раздела твердое тело-газ", Суздаль, 1987 г.;
- 4) на II Научном семинаре "Методы получения, структура и свойства гидридов металлов и интерметаллических соединений", Одесса, 1989;

- 5) на "Московской международной конференции по композитам", Москва, 1990 г.;
- 6) на Всесоюзном семинаре "Материалы для водородной технологии и энергетики", Львов, 1991 г.
- 7) на V Всесоюзной конференции по "Химии гидридов", Душанбе, 1991 г.
- 8) на X Всесоюзной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью", Москва, 1991 г.;
- 9) на Международном симпозиуме "Трибология frictionных материалов", Ярославль, 1991 г.;
- 10) на Международном симпозиуме по материалам и технологиям "Восток-Запад", Хельсинки, 1991 г.;
- 11) на Международном симпозиуме по "Плазмохимии", Рига, 1991;
- 12) на "Национальном конгрессе по металлостроению и термической обработке", Болгария, 1991.

Публикации и личный вклад автора. По материалам диссертации опубликовано 14 работ. Экспериментальный материал диссертационной работы получен автором лично (изготовление микровесовой плазмохимической установки, разработка методики исследований, подготовка образцов, кинетические исследования, разработка нового кинетического метода исследования твердофазных превращений в гидридообразующих переходных металлах, анализ концентрации водорода в образцах). Исследования поверхности образцов методом Оже-электронной спектроскопии выполнены совместно с В.М. Адеевым (ИИМ). Рентгенофазовый анализ проведен совместно с И.Е. Кирьяковой (ИИМ). Изучение топографии поверхности с помощью растровой электронной микроскопии выполнено совместно с В.Б. Войтовичем (ИИМ). Исследования твердофазных превращений в цирконии методом γ -резонансной спектроскопии выполнены в соавторстве с М.М. Нищенко (ИИМ).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов и списка использованной литературы. Объем работы составляет 186 страниц машинописного текста, в том числе содержит 6 таблиц, 46 рисунков, 168 наименований в списке использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В о в в е д е н и и обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту.

В г л а в е I "Литературный обзор" приведен обзор и ана-

лиз литературных данных по механизму взаимодействия водорода с металлами, рассмотрены стадии, оказывающие лимитирующее влияние на скорость взаимодействия металла с молекулярным водородом. Было подчеркнуто, что при данных условиях эксперимента скорость суммарной реакции может принимать различные значения, в зависимости от геометрической формы образца и топохимии реакции. Продемонстрирована такая зависимость для трех топохимических примеров: а) сжимающейся оболочки; б) преимущественного развития реакции на краях и в) случайного объемного зарождения гидридной фазы. Отмечено, что процесс образования металлических гидридов в молекулярном водороде включает несколько активируемых стадий. Относительный вклад каждой из этих стадий в скорость образования гидрида в ходе реакции изменяется. При этом лимитирующее влияние поверхностных и диффузионных процессов на скорость реакции не позволяет непосредственно изучать процесс взаимодействия металла с водородом.

Рассмотрена также зависимость скорости взаимодействия металл-водород от давления и температуры для всех вышеперечисленных моделей. Отмечено, что увеличение температуры приводит обычно к увеличению вероятности преодоления активационного барьера, связанного с фазовым переходом (т.е. имеет место обычная зависимость типа Аррениуса). С другой стороны, для экзотермического процесса поглощения повышение температуры приводит к уменьшению среднего содержания водорода при определенном давлении. Этот эффект приводит к снижению скорости превращения с увеличением температуры, что противоположно первой (нормальной аррениусовской) тенденции. При достаточно высоких температурах вклад члена, отвечающего разложению, становится в конце концов преобладающим. Последняя тенденция обнаруживается во всех системах металл-водород, независимо от энергетика процесса растворения водорода, тогда как первый эффект свойствен только экзотермическому поглощению.

Далее более подробно рассмотрена модель поверхностных процессов при взаимодействии водорода с металлом, предложенная Ликом и Зонненбергом.

Модель основана на идеализированной диаграмме потенциальной энергии. При этом энергия растворения представляет собой энергию атома водорода в объеме относительно молекулы в газовой фазе. Она отрицательна относительно газовой фазы, т.е. имеет место экзотермическое поглощение водорода. Водород растворяется до определенной степени во всех металлах. Значение энергии растворения известно для многих металлов и сплавов. Оно изменяется примерно от -1 эВ

для большинства экзотермических поглотителей до + 1 эВ для большей части эндотермических поглотителей водорода. Поэтому указанная модель может быть в равной степени использована как в случае экзотермических, так и эндотермических поглотителей водорода.

Предполагается, что энергия на поверхности будет более отрицательной, чем внутри объема. В случае переходных металлов это различие в энергии может обеспечивать вклад в энергию, требуемую для расширения решетки металла. Узлы поверхности ассоциируются с узлами хемосорбции. Значения соответствующей энергии хемосорбции известны для многих металлов и обычно равны по порядку величины 0,5 эВ или несколько меньше.

В рамках этой модели рассмотрена кинетика поглощения металлами атомарного водорода и показаны различия их взаимодействия с атомарным и молекулярным водородом.

В заключение отмечено ограниченное число литературных данных, относящихся к кинетике и механизму взаимодействия с металлами атомарного водорода.

В главе 2 "Методика исследования и подготовка объектов" рассмотрен метод плазмохимической термогравиметрии, который лег в основу конструкции используемой в работе микровесовой вакуумной плазмохимической установки (изготовленной автором). Она предназначена для изучения кинетики взаимодействия атомарных и молекулярных газов с твердыми телами (металлы, тугоплавкие и композиционные материалы) методом термогравиметрии с плавным изменением температуры до 1500 К. Диапазон давлений I - $1 \cdot 10^5$ Па. Чувствительность весов $5 \cdot 10^{-6}$ г.

Разработанная система отличается сочетанием возможности проведения эксперимента как в замкнутом объеме, так и в потоке газовой фазы при воздействии на материал как молекулярных, так и атомарных газов. Используемый метод термогравиметрии позволяет с высокой точностью непрерывно определять не только массу образца, но и скорость ее изменения в ходе процесса.

Основными особенностями установки являются: 1) плавное изменение температуры от 300 до 1500 К; 2) возможность регулирования мощности ВЧ-генератора, что позволяет с большой точностью изменять степень атомизации газовой фазы (от 0 до 25 %); 3) автоматический контроль изменения массы образца, позволяющий регистрировать как медленно, так и быстро протекающие процессы. Регистрация массы образца основана на изменении длины кварцевой спирали, помещенной в реакционный сосуд, которая измеряется автоматическим датчиком (микровесы типа Мак-Бена).

Условием получения устойчиво воспроизводимых результатов является комплекс факторов: высокая стабильность частоты и мощности разряда, давления в реакторе, температуры, а также предъявляемые жесткие требования к чистоте водорода. В эксперименте использовали водород, полученный из твердого источника на основе интерметаллида LaNi_5 , пропущенный через циркониевый геттер, нагретый до 1073 К. Скорость подачи газа соответствовала преобладанию водорода в зоне геттера в течение 15 минут. Для определения концентрации водорода в образцах после гидрирования проводили дегидрирование "in situ" при давлении $1 \cdot 10^{-4}$ Па с плавным подъемом температуры до 1273 К при параллельном наблюдении за изменением давления в реакторе и массы образца.

Образцы металлов готовили многократной переплавкой иодидных кристаллитов титана и циркония, а также ниобия марки НБШ (ГОСТ 16100-79) в Ar спектральной чистоты. После гомогенизирующего отжига при 1273 К в течение 60 часов в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па из образцов вырезали середину и прокатывали в настольных валках в кассете из стали 65Г до толщины 25-30 мкм. После этого полученные фольги отжигали при 1073 К в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па в течение одного часа.

Для исследования структуры и свойств гидрированных сплавов $\text{Zr-}^{57}\text{Fe}$ используется метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии. При этом индикаторами кристаллической структуры являются величины изомерного сдвига (δE) и квадрупольного расщепления (ΔE_Q), которые различны для известных стабильных и метастабильных соединений в данной системе. Поверхность образцов исследовали с помощью метода Оже-электронной спектроскопии на Оже-микросonde IAMP-10 при ускоряющем напряжении 10 кВ в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ Па в диапазоне энергий от 50 до 1000 эВ. Топографии поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, выполненной на растровом электронном микроскопе рентгеновского микроанализатора IСХА-733 с разрешающей способностью 7 нм в режиме вторичных электронов.

Кинетический метод исследования гидридообразования в переходных металлах

Процесс образования металлических гидридов в молекулярном водороде включает несколько активируемых стадий. К поверхностным стадиям относятся диссоциативная хемосорбция и переход атомов водорода из адсорбированного состояния в абсорбированное. Диффузионные процессы включают перенос водорода через защитные поверх-

ностные слои, пленку образовавшегося гидрида и реагирующий металл. Они контролируются объемной диффузией и диффузией по границам зерен. Образование гидридной фазы заключается в зародышеобразовании, росте зерен и твердофазных превращениях. Относительный вклад каждой из этих стадий в скорость образования гидрида в ходе реакции изменяется. При этом лимитирующее влияние поверхностных и диффузионных процессов на скорость реакции не позволяет непосредственно изучать реакцию взаимодействия металла с водородом.

В настоящей работе для определения механизма взаимодействия водорода с гидридообразующими металлами предлагается кинетический метод исследования. Он позволяет непосредственно по кинетическим кривым фиксировать момент образования соответствующих фаз и оценивать с помощью термогравиметрики содержание в них водорода.

Для исключения лимитирующего влияния поверхностных процессов на скорость реакции взаимодействия водорода с металлом предлагается использовать атомизированный водород. В нем атомы водорода обладают повышенной по сравнению с молекулами потенциальной энергией. Эта энергия выделяется в момент контакта атома с металлической поверхностью и переходит, в основном, в колебательную энергию поверхностных атомов металла. Поскольку она превышает величину потенциальных барьеров на поверхности, атомы водорода безактивационно переходят из газовой фазы в приповерхностные слои металла. Таким образом, для атомарного водорода процесс "растворения" в металле всегда экзотермичен, даже для тех металлов, в которых молекулярный водород растворится эндотермически.

С целью уменьшения влияния на скорость гидрирования металлов диффузионных процессов в металле и эмиссии водорода через межфазную границу металл-гидрид в эксперименте используются металлические фольги толщиной 25-30 мкм. Поскольку для гидридообразующих d-металлов коэффициенты диффузии водорода весьма высоки, диффузия водорода через образцы толщиной 25-30 мкм не может быть стадией, лимитирующей скорость процесса. По этой причине в образцах не возникает градиента концентрации водорода, что сводит к минимуму влияние межфазных границ металл-гидрид. При выдержке в атомарном водороде гидридообразующих переходных металлов (цирконий, титан, ниобий), содержащих достаточно тонкие поверхностные пленки из электрострикативных примесей на образцах толщиной 25-30 мкм, лимитирующей стадией гидрирования является стадия взаимодействия металла с водородом. Это относится к растворению водорода в решетке металла, процессу зародышеобразования, росту

зерен гидрида, твердофазным превращениям и насыщению решетки гидрида подвижным избыточным водородом.

Таким образом, сущность предлагаемого кинетического метода заключается в том, что исключение лимитирующего влияния поверхностных и диффузионных процессов на скорость гидридообразования при использовании атомарного водорода и металлической фольги позволяет непосредственно по кинетическим кривым фиксировать момент образования соответствующих фаз и оценивать с помощью термогравиметрии содержание в них водорода, а также изучать влияние различных параметров на скорость взаимодействия при образовании гидридных фаз (Рис. 1).

В главе 3 "Взаимодействие циркония с атомарным водородом" приведен обзор и анализ литературных данных по взаимодействию циркония с водородом, уточнены условия проведения экспериментов и аттестации образцов циркония.

Экспериментально показано, что ни поверхностные, ни диффузионные процессы не оказывают сколько-нибудь существенного влияния на скорость реакции взаимодействия металл-водород при заданных экспериментальных условиях. Время твердофазных превращений при этом будет зависеть только от температуры, давления и природы реагирующего металла. Топохимия реакции взаимодействия циркониевой фольги толщиной 25 мкм с атомарным водородом будет отвечать модели объемного выделения продукта реакции. Это объясняется чрезвычайно высокой подвижностью водорода в металле и малой толщиной образца, что создает конкуренцию скоростей диффузии водорода и выделения продукта взаимодействия в металлической матрице.

Рассмотрены особенности взаимодействия циркония с атомарным водородом. Экспериментально показано, что величина стационарной концентрации водорода (65 ат. % при $T = 873$ К) и скорость, с которой протекает гидрирование в атомарном водороде, значительно выше соответствующих величин, полученных при взаимодействии циркония с молекулярным водородом. В результате безактивационного проникновения атомов водорода в объеме создается избыточная концентрация водорода. Атомы водорода, теряя избыточную потенциальную энергию при абсорбции, преодолевают потенциальный барьер десорбции под воздействием избыточной концентрации (избыточного объемного давления "решеточного газа"). При этом давление, которое способно инициировать десорбцию водорода из объема металла, называется критическим давлением "решеточного газа". Это давление

поддерживается в решетке на протяжении всего процесса гидридообразования, инициируя процесс и определяя, в конечном итоге, стационарную концентрацию водорода в цирконии. После достижения псевдоравновесной концентрации (в соответствии с внешним давлением 26 Па) и равновесной концентрации (согласно внутреннему давлению в объеме металла 4-5 МПа) десорбционный поток становится равным сорбционному потоку. (Рис. 3).

Величина критического давления определяется химическим составом поверхностной пленки, т.е. энергией и типом химической связи на поверхности, наличием дефектов, величиной коэффициента диффузии водорода через пленку, а также коэффициентами прилипания и рекомбинации атомов. Как показал эксперимент, определенную роль в формировании свойств пленки играет азот, по-видимому, в связи с образованием более "металлической" связи с металлом, чем для кислорода и углерода. Также определенное влияние на величину критического давления водорода оказывает наличие в образце отрицательного потенциала.

Изучение последовательности твердофазных превращений в цирконии в изотермических режимах, инициируемых непрерывным увеличением концентрации водорода в объеме образца, дало возможность объяснить изломы и полочки на соответствующих изотермах взаимодействия $Zr-H$. Они соответствуют кажущимся индукционным периодам, в течение которых происходит зародышеобразование новой фазы. Также показано, что в температурном интервале 873-673 К твердофазные превращения в решетке циркония, инициируемые непрерывным увеличением концентрации водорода, протекают по мартенситному или сдвиговому механизму. Это объясняется малым коэффициентом самодиффузии атомов циркония.

Таким образом, при непрерывном насыщении образца водородом концентрация последнего в цирконии непрерывно увеличивается, инициируя твердофазные превращения, которые протекают с увеличением удельного объема образца. Рост удельного объема вызывает увеличение напряжений в матрице, сопровождающееся изменением количества дефектов структуры. Все это приводит к непрерывному изменению механических, физических, химических, электрических и других свойств матрицы. Указанное справедливо для промежутка времени между двумя соответствующими индукционными периодами. Во время индукционного периода, сопровождающегося зародышеобразованием новой фазы, свойства матрицы изменяются скачкообразно. Затем при

насыщении образца водородом происходит рост зародышей этой фазы и непрерывное твердофазное превращение одной фазы в другую.

Экспериментальные данные, полученные с помощью кинетического метода, рентгеновского фазового анализа и на основе диаграммы состояния цирконий-водород, хорошо согласуются с принципом непрерывности, впервые предложенным И.С. Курнаковым.

При исследовании условий формирования поверхностных пленок и их влияния на взаимодействие циркония с водородной плазмой было экспериментально установлено, что поверхностная оксинитридная пленка образуется в первый момент плазменного гидрирования и остается таковой до конца процесса, оказывая существенное влияние на протекание твердофазных превращений в объеме, который она ограничивает.

Образец циркония, находясь в плазме тлеющего водородного разряда, подвергается бомбардировке низкоэнергетических электронов и заряжается более отрицательно (относительно поверхностной пленки).

Наличие большого отрицательного потенциала в объеме металла препятствует росту оксинитридной пленки, так как собственный отрицательный потенциал металлической матрицы намного перекрывает отрицательный потенциал примесей и препятствует их проникновению в объем металла, а также движению катионов металла в оксид. Поэтому в этих условиях пленка формируется только под действием градиента химического потенциала, согласно представлениям Вагнера. Однако температура 723 К оказывается малой для интенсивной диффузии ионов в оксиде циркония, что препятствует росту пленки. Более приемлемой является температура 873 К, но и она недостаточна для преодоления высокого отрицательного потенциала электрического поля. Таким образом, при низких значениях коэффициента диффузии электроотрицательных примесей и температуры должна удовлетворяться теория Мотта (доминирующее влияние электрического градиента). Поскольку же этот градиент подавляется отрицательным зарядом металла, пленка растет до тех пор, пока позволяет градиент химического потенциала. Как только градиент химического потенциала уравновешивается градиентом электрического поля, наступает динамическое равновесие роста пленки. При дальнейшем же преобладании градиента электрического поля существует вероятность разрушения поверхностной пленки, которая зависит от величины энергии химических связей металл-кислород, металл-углерод и др. Для ПТУ металлов эти величины энергии химической связи достаточно велики, чего нельзя сказать об ОЦК металлах.

При взаимодействии с образцом атомы водорода отдают свои электроны поверхностной пленке, а именно атомам электроотрицательной примеси, заполняя их незаполненные электронные оболочки. При этом они заряжаются положительно и под действием сильного отрицательного потенциала втягиваются (абсорбируются) в объем металла через пленку как через твердый электролит. В результате этого создается большой поток водорода в металл. Скорость взаимодействия металла с водородом при этом определяется условиями эксперимента — температурой и давлением водорода в объеме образца, определяемым свойствами поверхностной пленки. Часть протонов, взаимодействуя с электронами из зоны проводимости, превращается в нейтральные атомы и рекомбинирует по границам зерен, на границе металл-оксид и других структурных несовершенствах. Десорбция же молекулярного водорода происходит по порам в оксинитридной пленке, которые "залечиваются" после процесса дегидрирования.

Вышесказанное относится к достаточно тонким оксинитридным пленкам ~1-2 мкм. Предложенный механизм действует до тех пор, пока электроны в состоянии преодолевать толщину пленки. Если толщина пленки оказывается выше критической, взаимодействие атомарного водорода с металлом не происходит.

Изучено влияние примесей, приобретенных образцом в ходе плазменного гидрирования, на скорость твердофазных превращений в цирконии при циклировании. Экспериментально показано, что основными примесями, сопутствующими водороду в плазме, являются кислород, азот и углерод. Эти примеси в начале процесса плазменного гидрирования образуют (как это было показано раньше) на поверхности циркония защитную пленку и при определенных условиях частично растворяются в объеме матрицы, существенно влияя на скорость последующих циклов гидрирования.

Присутствие электроотрицательных примесей в объеме циркониевой матрицы приводит к изменению предела текучести циркония и повышению потенциальной энергии упругой деформации. Это оказывает существенное влияние на скорость зародышеобразования и рост зерен новой фазы при изотермическом взаимодействии водорода с цирконием. Кислород, растворяясь в объеме матрицы, заполняет окталоры, затрудняя проникновение водорода в тетрапустоты, тем самым стабилизируя существующую фазу.

При изучении процессов гидридообразования в металлах это дает положительные результаты, так как кинетические кривые, получен-

ные во время первого цикла гидрирования, не всегда в месте фазового перехода имеет излом или полочку. После растворения в объеме образца некоторого количества примесей внедрения (после второго или третьего цикла гидридообразования) скорость твердофазных превращений замедляется, и моменты фазовых переходов на кинетических кривых взаимодействия становятся отчетливо видны (Рис. 4).

В г л а в е 4 "Исследование твердофазных превращений в цирконии и его сплавах с помощью эффекта Мессбауэра" величина локальных напряжений, полученных в настоящей работе, не является истинной величиной для процесса гидридообразования в цирконии, поскольку она характеризует определенное содержание электроотрицательных примесей и водорода в объеме матрицы. При изменении количества циклов гидрирования (изменении количества растворенных примесей) и содержания водорода величина локальных напряжений изменяется, так как изменяется предел текучести циркониевой матрицы.

Анализ химического состава поверхности циркония с помощью метода Оже-электронной спектроскопии показал, что циклирование при температуре 673 К приводит к перераспределению элементов по глубине поверхностной пленки и некоторому их растворению в объеме. Однако кратковременность процесса дегидрирования не позволяет раствориться электроотрицательным примесям в объеме матрицы в количестве, оказывающем существенное влияние на скорость твердофазных превращений (Рис. 5).

Как видно из экспериментальных данных, кубическая структура соединения Zr_2Fe типа алмаза ($NiTi_2$), которая обычно стабилизируется кислородом [128], формируется только в результате проведения процесса при температуре 873 К. Как отмечалось ранее, проведение процесса при этой температуре приводит к аллотропическому превращению циркониевой матрицы уже при концентрации водорода 7 ат. % (твердофазное превращение ПУ α -фазы в ОЦК β -фазу). При этом в ОЦК решетке резко увеличивается объемная диффузия электроотрицательных примесей, которые, как свидетельствуют данные эксперимента, стабилизируют кубическую структуру сплава Zr_2Fe типа алмаза ($NiTi_2$). Это отражается переходом дублетного мессбауэровского спектра в одиночную линию (Рис. 6).

Присутствие электроотрицательных примесей в объеме циркониевой матрицы приводит к изменению предела текучести циркония за счет увеличения потенциальной энергии упругой деформации. Это оказывает существенное влияние на скорость твердофазных превраще-

Механизм твердофазных превращений в титане, инициируемых непрерывно увеличивающейся концентрацией водорода при температуре 673 К

Изменение концентрации водорода в образце, ат. %	0 - 10	10-44	44-50	50-66	66-67*
Фаза	α	β	γ	δ	ϵ
Тип решетки	ПУ	ОЦК	ПУ	ПУ	ПУ
			$c/a > 1$	$c/a = 1$	$c/a < 1$
Концентрация водорода в момент зарождения, ат. %	0	10	44	50	66
Концентрация водорода, соответствующая завершению образования фазы во всем объеме, ат. %	10	22	50	60	67
Формула фазы	$TiH_{0,1}$	$TiH_{0,3}$	TiH	$TiH_{1,5}$	TiH_2

* ϵ -фаза образуется в этом концентрационном интервале, но при температурах ниже 310 К.

Глава 6 "Взаимодействие ниобия с атомарным водородом при комнатной температуре". В настоящей главе обоснована возможность применения кинетического метода для изучения механизма гидридообразования в металлах с ОЦК структурой. Показано, что основные закономерности взаимодействия переходных ПУ металлов с атомарным водородом не изменятся при взаимодействии его с металлами, имеющими ОЦК структуру. Получен гидрид ниобия $NbH_{0,8}$ при комнатной температуре. Установлено, что использование тонкой ниобиевой фольги позволяет не только избежать лимитирующего влияния диффузионных процессов в металле на скорость реакции взаимодействия металл-водород, но и избежать хрупкого разрушения образца при циклировании. Тонкие оксидные и оксикарибидные пленки на поверхности ниобия восстанавливаются атомарным водородом при комнатной температуре, однако наличие азота в составе пленки препятствует ее восстановлению и приводит к образованию гидрида в объеме металла.

ВЫВОДЫ

I. Изготовлена высокочувствительная микровесовая плазмохимическая установка (чувствительность весов $5 \cdot 10^{-6}$ г), разработана методика и предложен новый кинетический метод исследования процессов гидридообразования в металлах.

II. Методами плазмохимической термогравиметрии, спектроскопии Оже-электронов, рентгеновского фазового анализа, гамма-резонансной спектроскопии и растровой электронной микроскопии исследованы особенности процессов гидридообразования в цирконии, титане и ниобии при их изотермическом взаимодействии с атомарным водородом.

III. Установлено:

I. При взаимодействии титана и циркония с атомарным водородом величина устанавливающейся псевдоравновесной концентрации водорода и скорость, с которой протекает взаимодействие, немного выше соответствующих величин для гидрирования титана и циркония в молекулярном водороде.

2. Изломы и полочки на изотермах взаимодействия Me-H соответствуют моментам зародышеобразования новых фаз при твердофазных превращениях в металлической матрице. А отрезки между ними — самим твердофазным превращениям.

3. Дегидрирование образцов при температуре 1173 К в течение 1 мин. не влияет на скорость последующего гидрирования. Однако длительное гидрирование при 873 К значительно замедляет последующие циклы гидрирования. Это связано с термической активацией объемной диффузии электроотрицательных примесей, которые, внедряясь в октапоры решетки, затрудняют доступ водорода в тетрапоры и снижают пластичность металла.

4. Величина локальных давлений, возникающих в цирконии при образовании гидрида циркония, по порядку величины равна 10^9 Па.

5. Скорость взаимодействия титана с атомарным водородом в 2,5 — 3 раза меньше, чем для циркония. Это связано с тем, что удельный объем матрицы циркония при образовании гидрида увеличивается на 17 %, а титана — на 21 %.

6. Получен β -гидрид ниобия $NbH_{0,3}$ в атомарном водороде при комнатной температуре и давлении 26 Па.

7. Оксидные и оксикарбидные пленки на ниобии восстанавливаются атомарным водородом при комнатной температуре.

8. Десорбция водорода при взаимодействии циркония и ниобия с атомарным водородом происходит через поры в оксинитридной пленке (диаметр пор < 3 мкм).

9. Толщина оксинитридной пленки на цирконии, образовавшейся в ходе взаимодействия с водородной плазмой при 723 К, составляет $\sim 0,3 - 0,5$ мкм.

10. Отрицательный потенциал образца, приобретенный при бомбардировке его низкоэнергетическими электронами, оказывает суще-

ственное влияние на процесс гидридообразования и взаимодействие электроотрицательных примесей с металлом.

II. Циклирование при 723 К несущественно влияет на скорость последующего гидридообразования. Проведение процесса при температуре 873 К приводит к снижению скорости взаимодействия и увеличению величины индукционного периода, что объясняется термоактивацией объемной диффузии электроотрицательных примесей, понижающих пластичность матрицы.

12. Увеличение энергии упругой деформации при твердофазных превращениях существенно влияет на скорость гидридообразования металлов и сопровождается увеличением напряжений в металле, величина которых определяется несоответствием удельных объемов сосуществующих фаз.

13. Основные закономерности взаимодействия атомарного водорода с переходными d-металлами являются общими как для металлов с ПУ, так и с ОЦК структурами.

14. Установлено существование в титане и цирконии низкотемпературной метастабильной фазы - γ -гидрида в концентрационном интервале 44 - 50 ат. % H при температурах 873 и 573 К.

15. Показана возможность использования γ -резонансной спектроскопии при изучении твердофазных превращений в металлах при их взаимодействии с водородом.

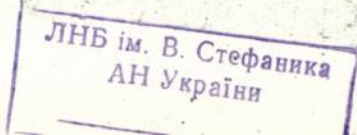
У. Предложено теоретическое обоснование процессов, протекающих на поверхности металла под воздействием низкотемпературной водородной плазмы, согласующееся с теориями Вагнера и Мотта - Кабрера.

VI. Разработанный кинетический метод, наряду с соответствующими диаграммами состояния и анализом продуктов гидрирования, позволяет получить более полную информацию о взаимодействии переходных металлов с атомарным водородом.

VII. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для разработки технологий получения новых водородостойких конструкционных материалов и покрытий и определения оптимальных режимов их эксплуатации.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

I. Исследование процесса взаимодействия быстронакаленных тонких слоев Zr, Fe, Cr, Ni, H и H_2 методом γ -резонансной спектроскопии / В.И. Трефилов, М.М. Нищенко, В.А. Лавренко, В.Л. Тихуш, Р.А. Морозова, Д.В. Щур // Тез. докл. II Всесоюзного совещания "Высокотемпературные физико-химические процессы на



границе раздела твердое тело-газ" - (Суздаль, 26-30 окт. 1987 г.)
Суздаль: Б.и. 1987. - с. 8.

2. Одно- и трехстадийное гидрирование сплава цирконий-железо / В.И. Трефилов, В.А. Лавренко, М.М. Нищенко, В.Л. Тихуш, Р.А. Морозова, Д.В. Щур // Докл. АН УССР, Сер. А. физ.-мат. и техн. науки. - 1987. - № 6. - С. 78-80.

3. Исследование неоднородных гидрированных сплавов $Zr-I$ % ат. ^{57}Fe методом γ -резонансной спектроскопии / М.М. Нищенко, В.А. Лавренко, В.Л. Тихуш, Д.В. Щур // Металлофизика. - 1988. - т. 10, № 5. - С. 21-24.

4. Лавренко В.А., Тихуш В.Л., Щур Д.В. Микровесовая плазмохимическая установка // Тез. докл. V Всесоюз. конф. "Химия гидридов" (Душанбе, май 1991 г.) - Душанбе: Б.и. 1991. - С. 154.

5. Лавренко В.А., Щур Д.В. Метод изучения механизма взаимодействия водорода с металлом // там же. - С. 155.

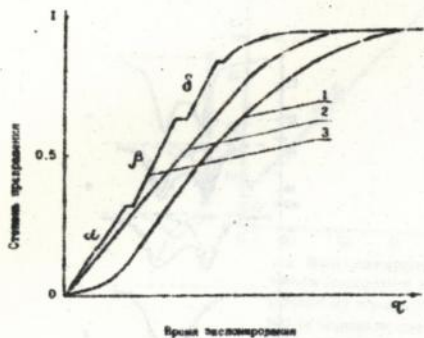
6. Щур Д.В., Лавренко В.А., Кирьякова И.Е. Использование плазмы тлеющего разряда для изучения механизма гидридообразования в ниобии // Тез. докл. X Всесоюз. конф. "Взаимодействие ионов с поверхностью" (Москва, 3-6 сент. 1991 г.). - М.: Б.и. 1991. -

7. Щур Д.В., Лавренко В.А., Адеев В.М. Влияние электроотрицательных поверхностных примесей на процесс взаимодействия ниобия с водородной плазмой // Там же.

8. Лавренко В.А., Щур Д.В. Особенности взаимодействия циркониевой фольги с атомарным водородом // Докл. АН УССР, Сер. А. физ.-мат. и техн. науки. - 1991. - № 4. - С. 116-119.

9. Microbalance plasmochemical installation for investigation with molecular and atomic gases / D.V. Schur, V.A. Lavrenko, A.A. Ljashenko et al. // Second European East-West Symposium on Materials and Processes (Helsinki, May, 26-30, 1991). Abstracts - P. 350.

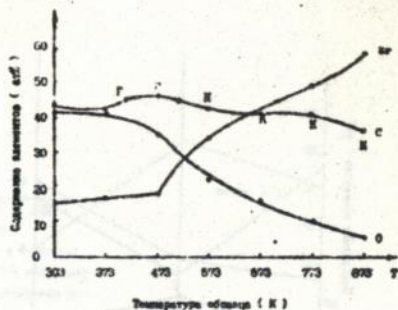
10. Schur D.V., Lavrenko V.A. Studies of the hydride-formation mechanism in metals // *ibid.* - P. 351.



Классные формы кинетических кривых гидролиза образцов Гг в различных средах:

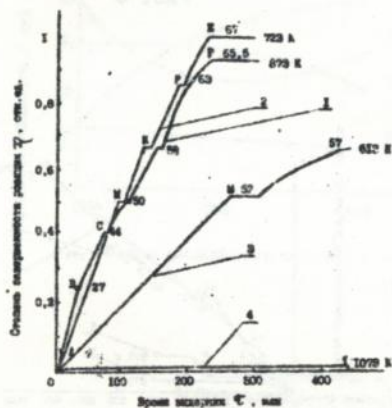
1. Р = 0,1 МПа, в H_2 , контактный образец;
2. Р = 25 Па, в водородном ВЧ-разряде, контактный образец;
3. Р = 25 Па, в водородном ВЧ-разряде, фольга.

Рис. 1



Вариации содержания компонентов на поверхности шпательной фольги при нагреве / метод ГЭС /: О - кислород; С - углерод в виде графита / Г / в карбид / К/.

Рис. 2

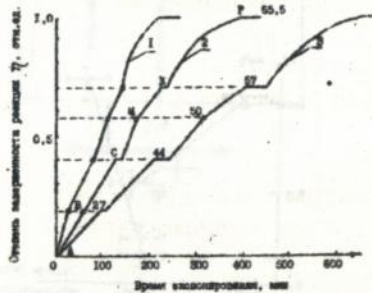


Кривые зависимости степени конверсии шпательной фольги от времени выжигания:

- 1 - 873 К, 2 - 723 К, 3 - 612 К, 4 - 1073 К.

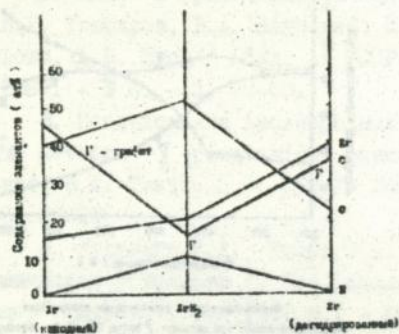
Наблюдения на кривых относительно содержания водорода в атмосфере Б

Рис. 3



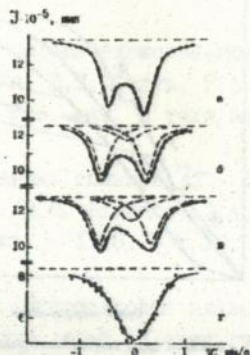
Кривые зависимостей на скорости гидролиза образцов в атмосфере при температуре 873 К. Содержание водорода: 1 - атмосферный; 2 - 0,05 ат. ед.; 3 - 0,12 ат. ед. Наблюдения на кривых относительно содержания водорода в атмосфере Б

Рис. 4



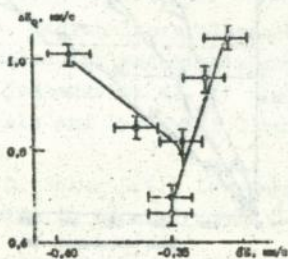
Изменчивый состав поверхности Zr после процессов гидрирования и дегидрирования (ОС) Процесс гидрирования проводили при температуре 673 К, а дегидрирования - при температуре 1075 К.

Рис. 5



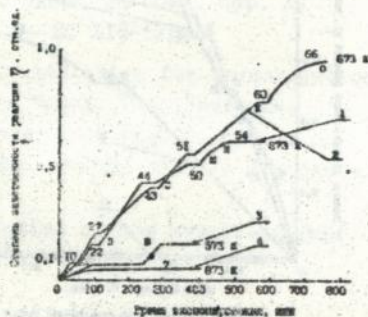
Исследования спектры соединений Zr_2Fe (встр.), исследованных в сильном Zr - I Кат. ^{57}Fe : а - после синтеза при 673 К в течение 1 ч в вакууме $1,5 \cdot 10^{-6} Pa$; б - после трех циклов гидрирования при 673 К в течение 1 ч и давления водорода 26,6 Па; в - после четырех циклов гидрирования при 673 К в течение 1 ч и давления водорода 26,6 Па; г - после гидрирования при 673 К в течение 1 ч и давления водорода 26,6 Па

Рис. 6



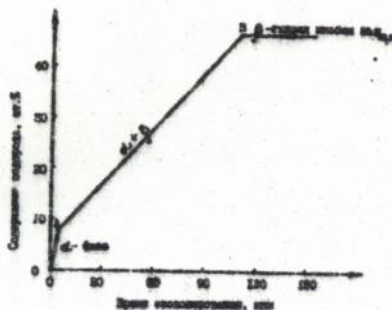
Изменчивость химического состава поверхности исследована для соединений Zr_2Fe (встр.), исследованных на поверхности Zr - оксидной (○) и в объеме Zr - металла (●)

Рис. 7



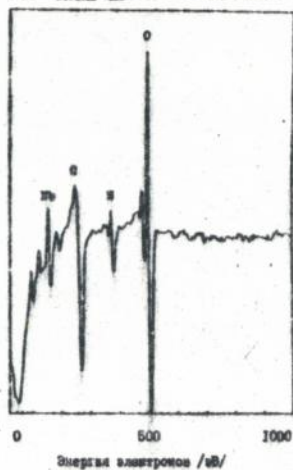
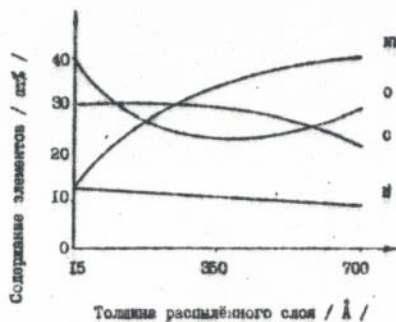
Изотермы гидрирования титана с использованием (I, II) и изопределенной (4) гидрирования при давлении 26 Па. Цифры на кривых обозначают содержание водорода в водород H

Рис. 8



Измерения проводились в вакууме при температуре 5-20 К и давлении 1-10 Па (измеряемое давление активного вещества 0,3 - 0,5 Па)

Рис. 9



Толщина расширенного слоя / Å /

Энергия электронов / eV /

а

б

Измерения проводились в вакууме при температуре 5-20 К и давлении 1-10 Па (измеряемое давление активного вещества 0,3 - 0,5 Па)

Подписано в печать 08.06.81.
 Формат 60x84/16, Бум. офс. Офс. печ.
 Условн. л. 0,8, Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз.
 Заказ № 182, Воспитание.

Полиграфический участок Ин-та экономики АН УССР.
 252011, Киев-11, ул. Панаса Мирного, 26, А

457181

AB 30.292
AB 30.292

БЕСПЛАТНО.

Библиотека
Книголюбивый ОГНБ