

УДК. 669.788

Ю.Г.Бачинський, І.І.Сидорак¹, Р.І.Іваницький, С.В.Мохун, П.В.Басистий, В.В.Федоров¹

Тернопільський національний педагогічний університет ім. В.Бойко

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА ВОДНЕВА ПРОНИКНІСТЬ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛІВ V ГРУПИ

В роботі проведено дослідження водневої проникності та критичних температур гідридних перетворень у металах V групи та сплавах на їх основі. Встановлено температурно-часові характеристики процесу водневої деградації ванадієвого сплаву ВЦУМ за термоцикування та термостабільність оксидних плівок і захисних покриттів на ванадії, ніобії та сплавах 5ВМЦ і ВЦУМ. Вперше в широкому інтервалі температур (300-1273 К) визначена воднева проникність, коефіцієнт дифузії та розчинність водню у танталі. Показано, що для зменшення втрат водню і його ізотопів крізь стінки реакторного обладнання зі сплавів V і Nb найперспективнішими є захисні покриття на основі алюмінію і берилію.

Ключові слова: водень, воднева проникність, розчинність, електроопір, оксидування, покриття, термостабільність.

У сучасній енергетиці сплави на основі металів V групи широко застосовують при виготовленні деяких вузлів атомних і термоядерних реакторів (ТЯР), які експлуатуються в умовах сумісної дії енергетичних полів та агресивного газового середовища, що містить водень [1]. Однак, у випадку ТЯР на дейтерій-третієвій плазмі слід враховувати, що ці матеріали є гідридотвірними і, екзотермічно абсорбуючи у значних кількостях водень та його ізотопи, можуть окрихчуватися. Оскільки в реальних умовах виробництва з них працюють, в основному, за постійного тиску водню, то важливого значення набуває вивчення процесу гідридоутворення за зміни температури. Встановлено [2], що взаємодія металів V групи і сплавів на їх основі з воднем характеризується наявністю трьох температурних областей – існування гідриду стехіометричного складу, співіснування гідридної β – фази та твердого розчину водню і існування лише твердого розчину водню (α – фаза). Причому з точки зору гідридного окрихчення безпечним є температурний інтервал існування α – фази. Крім того, важливою характеристикою для практичного застосування таких матеріалів є їх воднева проникність та захист від наводнення, оскільки існує екологічний аспект проблеми, який полягає у забезпеченні необхідного рівня проникання радіоактивного тритію у навколишнє середовище (1 Кюрі в день) крізь стінки реакторного обладнання. На основі емпірично встановленого ізотопного ефекту $P_H/P_T = (m_H/m_T)^{1/2}$, де P та m – проникність і маса відповідного ізотопу, P_T можна розрахувати, визначивши проникність звичайного водню, екологічно безпечний рівень якої відповідає $P_{кр.} = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{c} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ [3].

У роботі узагальнені результати вимірювання критичних температур гідридоутворення за зміною електроопору в процесі наводнення та водневої проникності методом проникання водню крізь зразки-мембрани з металів V групи і сплавів на їх основі. У всіх дослідженнях тиск водню був рівний 0,1 МПа. Оскільки воднева проникність V і Nb значно перевищує $P_{кр.}$, то для виготовлення вузлів ТЯР застосовують в основному їх сплави, каталітичну активність поверхні яких зменшують модифікуванням захисними покриттями та оксидними плівками. Вплив поверхневого модифікування на кінетику проникання водню в реальному температурному інтервалі роботи ТЯР (773-1073 К) показано в роботі на прикладі ніобієвого 5ВМЦ і ванадієвого сплаву ВЦУМ.

Вплив стану поверхні на критичні температури гідридоутворення. Відомо [2], що метали V групи без попереднього активування поверхні (високотемпературний нагрів, термоцилювання) водень не абсорбують, тому в табл.1 показана температура початку абсорбції водню T_1 досліджуваними металами і сплавами, а на рис.1 зміна електроопору за охолодження, який зростає нижче температури T_2 (див. табл.1). Отриманий результат пояснюється тим, що зі збільшенням концентрації розчиненого водню під час охолодження (екзотермічний процес) його

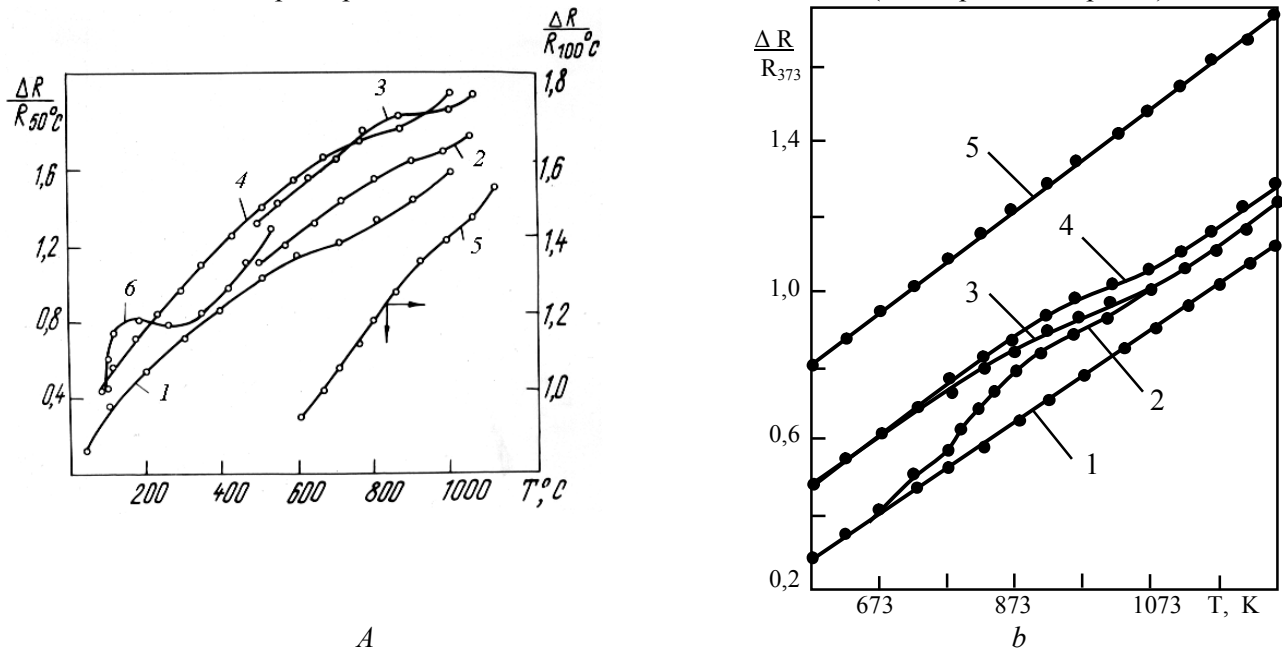


Рис.1. Температурні залежності електроопору: (а) – ванадію (1), окисованого ванадію $V_{ок}$ (2), ніобію (3), окисованого ніобію $Nb_{ок}$ (4) та сплавів 5ВМЦ (5), PdAg15 (6) за охолодження у водні і (б) сплаву ВЦУМ – 1- нагрів у вакуумі, 2- нагрів у водні, 3- охолодження у водні, 4- 4 термоцикли у водні, 5- 20 термоциклів у вакуумі.

атомам енергетично більш вигідніше концентруватися локально, утворюючи збагачену воднем β – фазу, внаслідок чого виникають структурні напруження. Критична температура T_2 інтерпретована як фазовий перехід від α – твердого розчину водню до області співіснування ($\alpha + \beta$) – фаз. Різкий спад електроопору, наприклад, наводненого ванадію нижче 420 К (рис.1а, крива 1) свідчить про утворення гідриду стехіометричного складу VH і узгоджується з результатами рентгенографічних досліджень.

Таблиця 1.
Критичні температури початку абсорбції водню та $\beta \leftrightarrow \alpha$ фазового переходу у Nb, V та сплавах 5ВМЦ і ВЦУМ

T, K	Nb	Nb _{ок.}	V	V _{ок.}	5ВМЦ	ВЦУМ
T_1	880	1040	770	910	960	770
T_2	1020	1150	990	1130	1240	1070

Аналогічний підхід був застосований до вивчення метал-водневої взаємодії у ніобієвому сплаві 5ВМЦ і ванадієвому ВЦУМ. Оскільки ніобієвий сплав 5ВМЦ окрихчується вже за першого охолодження у водні, основна увага була звернена на дослідження ванадієвого сплаву ВЦУМ. Вимірювання температурних залежностей електроопору цього сплаву показало (рис.1б), що електроопір у вакуумі і водні (крива 1) після його напуску за кімнатної температури лінійно змінюється до температури T_1 , після чого біля 770 К різко зростає (крива 2), що вказує на початок інтенсивної абсорбції водню. З подальшим ростом температури зростання електроопору сповільнюється і при досягненні температури T_2 знову починає лінійно змінюватися. За охолодження наводнених зразків зростання електроопору нижче цієї ж температури (крива 3) пояснюється збільшенням концентрації розчиненого водню за фазового переходу $\alpha \rightarrow (\alpha + \beta)$. Появу гідриду стехіометричного складу в низькотемпературній області не спостерігали. Очевидно, це зумовлено тим, що для його утворення в сплавах на основі металів V групи необхідне тривале

термостатування зразків в області низьких температур [2]. З отриманих результатів (табл.1) слідує, що за переходу від V до сплаву ВЦУМ абсорбція водню починається за тієї ж температури (770 К), а температура фазового переходу $\alpha \leftrightarrow (\alpha + \beta)$ зростає від 990 до 1070 К. У випадку сплаву 5ВМЦ, порівняно з чистим ніобієм, зростають обидві критичні температури. Температуру T_2 визначали як початок зростання електроопору за охолодження наводненого металу. Однак, за характером отриманих залежностей (рис.1) можна зробити висновок, що в даному випадку має місце перехідна область фазового перетворення, нижче якої виробі зі сплавів на основі металів V групи не можуть експлуатуватися без спеціальних захисних покриттів.

Дослідження кінетики водневої деградації сплаву ВЦУМ провели шляхом термоцикування зразків в атмосфері водню в інтервалі температур 573-1273 К з проміжною витримкою 30 хв. за верхньої температури циклу. Одночасно вимірювали електроопір. Швидкість нагріву та охолодження зразків складала 100 та 60 К / хв. відповідно. За такої обробки у вакуумі максимальна швидкість накопичення структурних дефектів має місце за перші 20 циклів (рис.1б, крива 5), після чого електроопір, який зріс майже у три рази, за наступні 10 циклів практично не змінюється. У водні зразки витримують лише 4 термоцикли, що відповідає зростанню електроопору на 8-10% (рис.1б, крива 4), після чого гідридно окрихчуються, оскільки в процесі тепломін неодноразово проходять через критичну температуру T_2 (воднево-фазовий наклеп [4]). Отримані результати підтверджені металографічним аналізом.

Вплив оксидних плівок та захисних покриттів на кінетику наводнення і водневу проникність сплавів 5ВМЦ і ВЦУМ. Відомо, що оксидування суттєво впливає на швидкість поверхневих реакцій на границі розділу метал-газ [5], тому провели дослідження впливу оксидних плівок на критичні температури процесу гідридоутворення у ванадії і ніобії (табл.1). Встановлено, що попереднє оксидування зразків при температурі 1073 К у низькому вакуумі (10^{-2} Па) приводить до підвищення температури початку абсорбції водню (T_1) на 140-160 К, а оксидування на повітрі (10^5 Па) повністю перешкоджає розчиненню водню в досліджуваному інтервалі температур (293-1273 К).

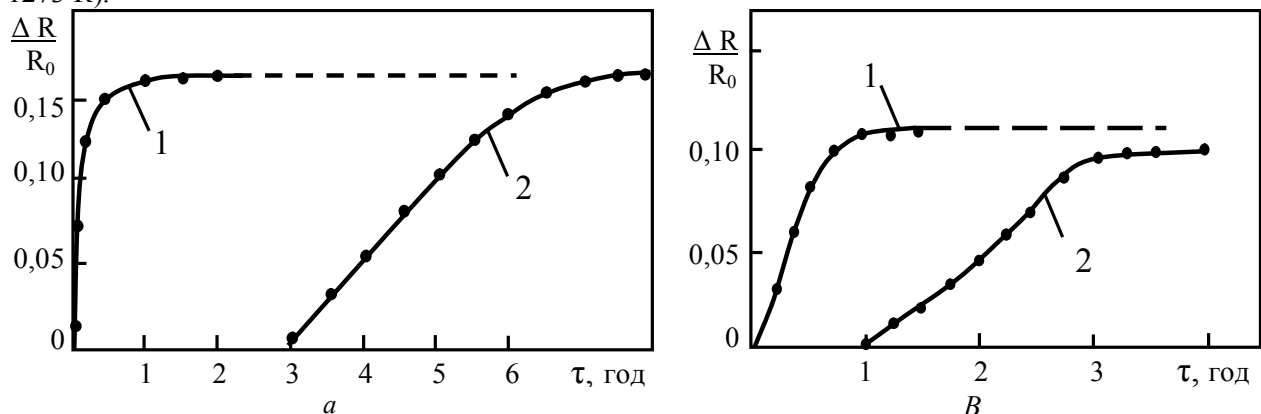


Рис.2. Кінетика зміни електроопору за наводнення сплавів 5ВМЦ (а) і ВЦУМ (б). 1 – вихідні зразки, 2 – з алюмінідним і берилієвим покриттям відповідно.

Аналогічні результати отримані і для сплавів 5ВМЦ і ВЦУМ. Але, дослідження термічної стабільності оксидних плівок на металах V групи і сплавах на їх основі показали, що вони, на відміну від оксидів зі структурою хромистої шпінелі [3], які формуються на аустенітних сталях, захищають від наводнення лише в області температур до 973 К. При цьому більшість з них у водні відновлюється. Крім того, зі зростанням температури їх опір до наводнення зменшується і не забезпечує екологічно безпечний рівень проникання водню $P_{кр}$. Позитивний ефект можна посилити, вводючи в структуру оксидної плівки елементи, які підвищують її щільність та термостабільність, зокрема, алюміній. Тому провели дослідження впливу захисного алюмінідного покриття (Al, Sn) на розчинність водню в ніобієвому сплаві 5ВМЦ за підвищених температур.

Попередні вимірювання температурних залежностей електроопору показали, що в інтервалі температур 293-1323 К сплав 5ВМЦ з алюмінідним покриттям товщиною 800 мкм водень не поглинає. Щоб унеможливити водневе окрихчення основи деградацію покриття вивчали в температурній області існування твердого розчину водню у сплаві (1173 К) (рис.2а). Спочатку визначали вихідний електроопір, потім запускали в робочу камеру водень і фіксували його зміну у часі. У вихідних зразках сплаву 5ВМЦ розчинення водню закінчується практично після 50-60 хв. (стабілізація зміни електроопору, рис.2а, крива 1). У зразках з покриттям (крива 2) абсорбція

водню починається після 3 год. і кінетична залежність має дещо інший вигляд, оскільки характеризує собою не тільки процес розчинення водню, а й кінетику деградації захисного покриття. При цьому рівноважна розчинність водню досягається після 8-9 год. ізотермічного відпалу у водні.

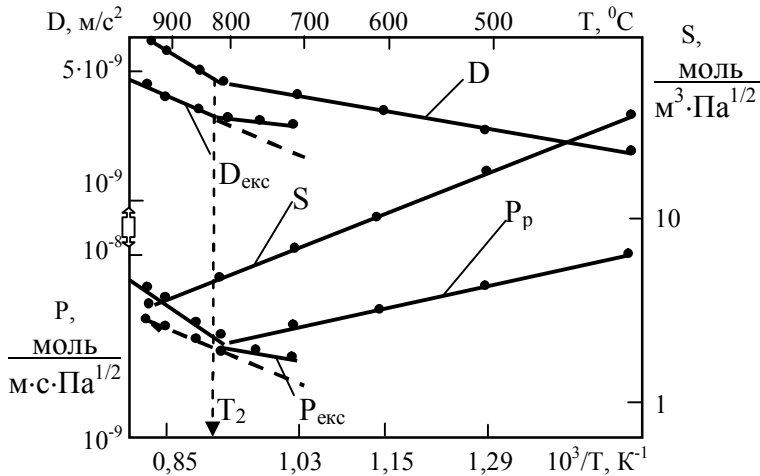


Рис.3. Воднева проникність танталу.

Найбільш перспективними захисними покриттями від наводнення у сучасній енергетиці вважаються берилій та його сполуки [3], тому для захисту сплаву ВЦУМ застосовували інтерметалічне берилієве покриття "БКН" (Be + Cu + Ni) товщиною 2,5 мкм, нанесене газотермічним методом. Як слідує з отриманих результатів (рис.2б), наводнення зразків без покриття при температурі 1173 К (крива 1) відбувається за 40-50 хв., а з покриттям за 3 год. При цьому час захисної дії покриття складає 1 год.

і зі зменшенням температури до критичної для сплаву ВЦУМ (1073 К) зростає більш, ніж у два рази.

Необхідно відзначити, що отримані кінетичні залежності зміни сплавів 5ВМЦ і ВЦУМ (рис.1, криві 1) мають експоненційний характер, що дозволяє визначити в них коефіцієнт дифузії водню D . Методика вимірювання базується на пропорційності між кінетикою зміни електроопору і концентрацією втіленого водню [6]: $\Delta R(\tau) = k \cdot C(\tau)$, де k – константа пропорційності, C – концентрація абсорбованого водню. При цьому і електроопір, і вміст водню у зразку змінюється за експоненційною залежністю [7]. Логарифмуючи експериментально отриману криву зміни електроопору від часу наводнювання τ , отримаємо рівняння прямої в координатах $\ln \Delta R - \tau$, у тангенс кута нахилу якої входить коефіцієнт дифузії водню, який для зразків у формі паралелепіпеда задається рівнянням

$$D = \frac{l_1^2 \cdot l_2^2 \cdot l_3^2}{p^2 (l_2^2 \cdot l_3^2 + l_1^2 \cdot l_3^2 + l_1^2 \cdot l_2^2)} \cdot \text{tg} \theta \quad (1)$$

де l_1, l_2, l_3 - розміри ребер паралелепіпеда. Формулу (1) можна застосовувати і за десорбції газу, і за насичення металу воднем.

Проведені розрахунки показали, що при температурі 1173 К коефіцієнти дифузії водню у сплавах 5ВМЦ і ВЦУМ рівні $1,42 \cdot 10^{-8}$ і $9,4 \cdot 10^{-9}$ м²/с відповідно. Логарифмування кривих 2 (рис.2), які характеризують собою кінетику деградації захисних покриттів, приводить до появи на прямій $\ln \Delta R - \tau$ зламу, який вказує на протікання двох процесів з різною енергією активації. Очевидно, на початковій стадії розмоктування покриття ще гальмує процес абсорбції, на другій – водень рівномірно розчиняється в об'ємі металу. Числові розрахунки коефіцієнтів дифузії в цьому випадку не проводили, оскільки не можна розділити вклади від дифузії водню і деградації захисного покриття.

Оскільки з пониженням температури експерименту внаслідок жорсткого кріплення зразків у робочій камері ванадій і ніобій гідридно окрихчуються, то безпосередні вимірювання водневої проникності проводили в області високих температур. Показано [8], що вище 1223 К проникність ніобію описується залежністю

$$P(\text{моль/м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}) = 6,9 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(30,2 \text{ кДж/моль} / RT),$$

а нижче 1223 К

$$P(\text{моль/м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}) = 6,0 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(8,2 \text{ кДж/моль} / RT).$$

У випадку ванадію вище 990 К

$$P(\text{моль/м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}) = 7,7 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-4,0 \text{ кДж/моль} / RT),$$

а нижче 990 К

$$P(\text{моль/м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}) = 3,2 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(21,6 \text{ кДж/моль} / RT).$$

Отримані температури фазового переходу $\alpha \leftrightarrow (\alpha + \beta)$ узгоджуються з результатами вимірювання температурних залежностей зміни електроопору за наводнення (див. рис.1, табл.1) і теоретичними розрахунками, які показали, що утворення гідридної фази в системі метал V групи - водень супроводжується збільшенням енергії активації дифузії від $(10,8 \pm 1,38)$ до $(37,7 \pm 7,45)$ кДж/моль [9].

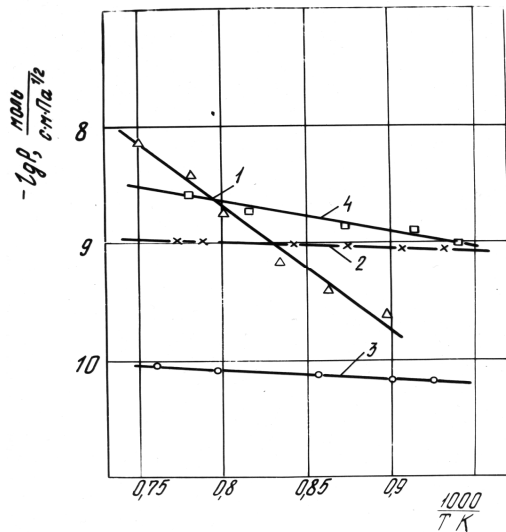


Рис.4. Воднева проникливість сплаву 5ВМЦ з захисними покриттями. 1 – вихідний зразок, 2 – покриття 'БКН', 3 – алюмінідне покриття, 4 – окисдований зразок.

Дослідження водневої проникності танталу в широкому інтервалі температур (рис.3) показали, що на обох політермах $P_{екс}$ і P_p за температури 1090 К має місце злам, який вказує на фазовий перехід від області існування гідридної фази до твердого розчину водню в металі, положення якого корелює з даними вимірювання електроопору наводненого танталу (див. рис.1, табл.1). Політерма $P_{екс}$ безпосередньо поміряна методом проникання, а P_p розрахована на основі відомої розчинності водню S та D_p , визначеного за кінетикою зміни електроопору танталу за наводнення (див. ф-лу 1). З отриманих результатів слідує, що і тантал потребує додаткового модифікування поверхні для зменшення водневої проникності до екологічно безпечного рівня $P_{кр}$.

Вивчення впливу захисних покриттів на водневу проникність сплаву 5ВМЦ показало (рис.4), що як і у випадку дослідження кінетики наводнення методом електропровідності (див. рис.2а) найкращу захисну дію прониканню водню чинять алюмінідні покриття. Причому зі збільшенням їх товщини ефект захисної дії покриттів зростає.

Висновки

Встановлено критичні температури початку абсорбції водню та гідридного перетворення $\alpha \leftrightarrow (\alpha + \beta)$ в системі метал V групи – водень та сплавах 5ВМЦ і ВЦУМ. Вперше в широкому інтервалі температур (300-1273 К) визначена воднева проникність, коефіцієнт дифузії та розчинність водню у танталі. Показано, що експериментальні дані, отримані методом проникання крізь зразки-мембрани узгоджуються з розрахунками на основі відомої розчинності водню та коефіцієнту дифузії, визначеного за кінетикою зміни електроопору при наводненні. Встановлено температурно-часові характеристики процесу водневої деградації ванадієвого сплаву ВЦУМ в процесі термоцикування та термостабільність оксидних плівок та захисних покриттів на ванадії, ніобії та сплавах 5ВМЦ і ВЦУМ. Показано, що для зменшення втрат водню і його ізоотопів крізь стінки реакторного обладнання зі сплавів V і Nb найперспективнішими є захисні покриття на основі алюмінію і берилію.

1. Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза / Под ред. Н.М. Жаворонкова.- М.: Наука, 1988.- 232 с.
2. Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. Фазовые превращения водорода в металлах.- М.: Изд-во ин-та атом. Энергии, 1979.- 81 с.
3. Похмурский В.И., Федоров В.В. Влияние водню на диффузионные процессы в металлах. – Львів: В-во ФМІ НАНУ, 1998. – 206 с.
4. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова.- М.: Наука, 1987.- 296 с.
5. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах.- М.: Металлургия, 1974.- 274 с.
6. Федоров В.В., Соколовский О.Р., Похмурский В.И. Применение метода электропроводности для определения коэффициента диффузии водовода в металлах.- Львов, 1987.- 34 с.- (Препр./ АН УССР. Физ.-мех. ин-т, № 121).
7. Визначення дифузійних параметрів водню в металах v групи (V, Nb, Ta) / С.В. Мохун, Р.І. Іваницький, М.І. Цибуляк та інші // Наукові нотатки.-
8. Похмурський В.І., Соколовський О.Р., Федоров В.В. Високотемпературна воднева проникність ванадію та ніобію // Фіз.-хім. механіка матеріалів.- 1994.- №4.- С. 15-24.