

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ ТАНТАЛА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

*И. П. Максимкин, А. А. Юхимчук, И. Е. Бойцов, А. Н. Голубков,  
Н. Ю. Туманова, Е. В. Шевнин, А. Ю. Баурин*

РФЯЦ–ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.  
arkad@triton.vniief.ru

*В статье представлены результаты исследования стойкости тантала марки ТВЧ к воздействию водорода при давлениях до 300 МПа и температурах от комнатной до 100 °С в течение времени до одного часа. Описана методика испытаний и измерений. Показано, что водородостойкость тантала зависит от температуры, величины давления водорода и состояния поверхности образцов. Так, при комнатной температуре тантал имеет хорошую стойкость к воздействию водорода при давлении до 300 МПа в течение часа – снижения его прочностных характеристик и следов гидридной коррозии не обнаружено. Гидридная коррозия тантала (превращение компактного металла в порошок гидроксида тантала), вызванная часовым воздействием водорода при давлении 300 МПа, происходила: для образцов толщиной 1,5 мм – при 50 °С, а для образцов толщиной 3 мм – при температурах 90 и 100 °С (при температурах до 75 °С включительно следов гидридной коррозии не наблюдалось). Кроме того установлено, что гидридная коррозия танталовых образцов при температуре 100 °С в результате часового воздействия водорода проявляется только при давлениях водорода 160 МПа и выше.*

### Введение

Из литературных источников (например, [1]) известно, что водород начинает взаимодействовать с танталом при температурах выше 250 °С (а интенсивно при 300 °С), однако, не удалось обнаружить информации о стойкости тантала к воздействию водорода при высоких давлениях.

Целью данной работы являлось исследование воздействия на тантал марки ТВЧ водорода при давлении вплоть до 300 МПа и температурах 20–100 °С в течение 5 мин и одного часа.

### 1. Объект и методика исследований

#### 1.1. Объект исследований

Исследованию стойкости к воздействию водорода при давлении до 300 МПа в интервале температур от комнатной до плюс 100 °С в течение времени до одного часа подвергался тантал марки ТВЧ ТУ 95.311-82.

## 1.2. Методика исследований

Стойкость тантала к воздействию водорода при давлении 80 МПа в интервале температур от комнатной до плюс 100 °С оценивалась по результатам сравнительных испытаний стандартных цилиндрических образцов (тип IV, № 9, ГОСТ1497-84) на растяжение в водороде и гелии. Описание установки для испытаний на растяжение образцов в газовых средах высокого давления – ее устройство, технические характеристики, методика и погрешности измерений – представлены в работе [2].

Испытаниям на растяжение при каждой температуре и соответствующих условиях подвергались по три образца. По результатам испытаний в соответствии с ГОСТ1497-84 определялись следующие характеристики механических свойств:  $\sigma_b$  – временное сопротивление;  $\sigma_{0,2}$  – условный предел текучести;  $\delta_5$  – относительное удлинение после разрыва;  $\psi$  – относительное сужение после разрыва.

Стойкость тантала к воздействию водорода при давлении 300 МПа оценивалась по результатам испытаний на растяжение на воздухе стандартных плоских образцов (№ 1 ГОСТ 9651-84) толщиной 1,5 мм после их выдержки в среде водорода при давлении 300 МПа в интервале температур от комнатной до плюс 100 °С.

После выдержки в водороде образцы испытывались на растяжение на воздухе на разрывной машины UTS100K в соответствии с ГОСТ1497-84. Скорость перемещения подвижной нагружающей траверсы при испытаниях составляла 1 мм/мин. Время между прекращением выдержки и началом растяжения образцов не превышало 15 мин.

Растворимость водорода в тантале определялась на призматических образцах квадратного сечения 3×3 мм и длиной 10 мм. Предварительно образцы выдерживались в среде водорода при давлении 300 МПа и температурах 20, 50 и 100 °С в течение пяти минут и одного часа.

Фактическая концентрация водорода в образцах, сохранивших свою целостность после выдержки в водороде, определялась методом плавления образца в потоке инертного газа-носителя с помощью газоанализатора ОН 900 фирмы «ELTRA». Описание газоанализатора – его устройство, технические характеристики, методика и погрешности измерений – приведено в работе [3].

Для идентификации вещества, образовавшегося в результате воздействия водорода на тантал, был проведен его термический анализ. Термический анализ проводился с использованием термоанализатора TG-DSC111. Навеска образца массой 0,14–0,2 г нагревалась в вакууме со скоростью 4 °С/мин и определялась область выделения газов из образца.

Для проведения исследований стандартные цилиндрические образцы диаметром 3 мм вырезались из прутка диаметром 20 мм. Стандартные плоские образцы толщиной 1,5 мм и призматические образцы изготавливались из неотожженного листа толщиной 3 мм. Образцы изготавливались из материала в состоянии поставки, дополнительная термообработка не проводилась.

## 2. Результаты исследований

### 2.1. Результаты сравнительных испытаний цилиндрических образцов на растяжение в водороде и гелии

Результаты сравнительных испытаний цилиндрических образцов тантала на растяжение в водороде и гелии при давлении 80 МПа в интервале температур от комнатной до 100 °С представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что при растяжении образцов в гелии их прочностные характеристики ( $\sigma_b$  – временное сопротивление разрыву и  $\sigma_T$  – предел текучести) снижаются с ростом температуры. По сравнению с комнатной температурой при 100 °С предел прочности образцов меньше на 10 %, а предел текучести – примерно на 25 %.

Воздействие водорода при давлении 80 МПа как в течение пяти минут, так и в течение часа, не оказало существенного влияния на величины прочностных характеристик тантала во всем диапазоне температур.

Вместе с тем наблюдается сильное снижение характеристик пластичности образцов в среде водорода при комнатной температуре: относительное удлинение на 75 %, а относительное сужение на 85 %. Определить характеристики пластичности тантала в среде водорода при других температур не удалось. Причиной этого стала гидридная коррозия ювенильных поверхностей (свежеобразованных поверхностей чистого металла, свободных от окислов), образующихся в процессе растяжения образцов, и превращение металла в месте разрушения образца в крупнозернистый порошок.

Причем чем выше была температура выдержки в водороде, тем интенсивней и быстрее протекала гидридная коррозия ювенильных поверхностей танталовых образцов. Это хорошо видно на рис. 1, где представлен вид образцов после испытаний. Поэтому в табл. 1 представлена только оценка величины относительного удлинения образцов в среде водорода, рассчитанная по диаграммам деформирования при помощи метода, описанного в работе [4].

Таблица 1

Результаты сравнительных испытаний цилиндрических образцов тантала на растяжение в водороде и гелии при давлении 80 МПа

T, °С	Время выдержки, с	Среда	№ образца	$\sigma_b$	$\sigma_T$	$\delta_5$	$\psi$
				МПа		%	
20	–	He	6	390	320	51	94
			16	400	340	41	98
			17	365	300	43	93
			<b>среднее</b>	<b>385</b>	<b>320</b>	<b>45</b>	<b>96</b>
	300	H <sub>2</sub>	1	315	285	14	16,5
			5	385	350	12*	**
			18	355	315	13,5*	**
			<b>среднее</b>	<b>352</b>	<b>317</b>	<b>13,2*</b>	<b>**</b>
	3600	H <sub>2</sub>	3	365	340	9,9	13
			4	395	350	11,5	11
			19	350	320	11	12
			<b>среднее</b>	<b>370</b>	<b>337</b>	<b>10,8</b>	<b>12</b>

Окончание таблицы

T, °C	Время выдержки, с	Среда	№ образца	$\sigma_B$	$\sigma_T$	$\delta_5$	$\psi$
				МПа		%	
50	300	He	20	380	310	47	97
			22	350	280	47	96
			<b>среднее</b>	<b>365</b>	<b>295</b>	<b>47</b>	<b>97</b>
		H <sub>2</sub>	№ 12	330	285	12*	**
	№ 13		340	300	11*	**	
	<b>среднее</b>		<b>335</b>	<b>293</b>	<b>11,5*</b>	<b>**</b>	
	3600		H <sub>2</sub>	№ 8	360	310	11,5*
		№ 9		380	320	15*	**
<b>среднее</b>		<b>370</b>		<b>315</b>	<b>13,3*</b>	<b>**</b>	
75		3600	H <sub>2</sub>	№ 10	325	250	18,5*
	№ 11			330	250	36*	**
	<b>среднее</b>			<b>328</b>	<b>250</b>	<b>27*</b>	<b>**</b>
100	300	He	№ 21	340	235	41	88
			№ 23	350	250	42	94
			<b>среднее</b>	<b>345</b>	<b>243</b>	<b>41,5</b>	<b>92</b>
		H <sub>2</sub>	№ 14	280	215	12,5*	**
	№ 15		315	240	14*	**	
	<b>среднее</b>		<b>298</b>	<b>228</b>	<b>13,3*</b>	<b>**</b>	
	3600		H <sub>2</sub>	№ 2	325	235	40*
		№ 7		335	235	38*	**
<b>среднее</b>		<b>330</b>		<b>235</b>	<b>39*</b>	<b>**</b>	

\* – количественная оценка относительного удлинения рассчитана по диаграммам деформирования при помощи метода;

\*\* – не удалось определить характеристику.

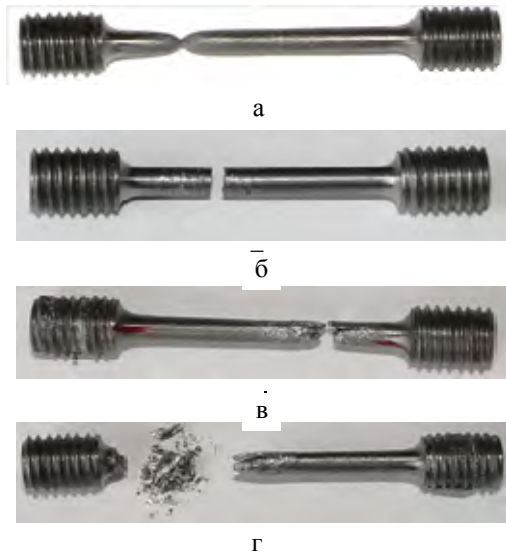


Рис. 1. Вид цилиндрических образцов после испытаний на растяжение в среде гелия и водорода при давлении 80 МПа: а – в гелии при комнатной температуре; б – в водороде при комнатной температуре,  $t_{\text{выд}} = 1$  час; в – в водороде при температуре 75 °C,  $t_{\text{выд}} = 1$  час; г – в водороде при температуре 100 °C,  $t_{\text{выд}} = 1$  час

Следует отметить, что несмотря на сильное охрупчивание тантала в результате воздействия водорода при давлении 80 МПа, его характеристика пластичности  $\delta_5$  по величине остается на вполне приемлемом уровне (не ниже 10 %) во всем интервале испытательных температур.

## 2.2. Концентрация водорода в предварительно наводороженных образцах

Результаты измерения концентрации водорода в танталовых образцах после их предварительной выдержки в среде водорода при давлении 300 МПа в интервале температур 20–100 °С в течение пяти минут и одного часа представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты измерения концентрации водорода в танталовых образцах после их выдержки в водороде

Температура выдержки $T$ , °С	Давление выдержки $P$ , МПа	Время выдержки $t_b$ , с	Кол-во образцов, шт.	Концентрация водорода $C_{H_2}$ , ppm	
Образцы в исходном состоянии (не подвергавшиеся воздействию водорода)			3	3,1	
				3	
				2,7	
20	300	3600	2	4,1	
				4,6	
			<b>среднее</b>	<b>4,4</b>	
50	300	3600	2	3,4	
				3,8	
			<b>среднее</b>	<b>3,6</b>	
75	300	3600	2	4,2	
				4,2	
			<b>среднее</b>	<b>4,2</b>	
90	300	3600	3	*	
				*	
				9,5	
100	80	3600	3	8,8	
				7,2	
				7,2	
				<b>среднее</b>	<b>7,7</b>
	120	3600	3	3	5,8
					5
					5
				<b>среднее</b>	<b>5,3</b>
	160	3600	3600	3	*
					7
5,4					
200	1800	2	2	*	
300	3600	2	2	4500	
300	300	300	3	*	
				*	
				4	

\* – концентрацию водорода не определяли

Из табл. 2 видно, что после выдержки образцов в водороде при давлении 300 МПа и комнатной температуре концентрация водорода в них по сравнению с образцами в исходном состоянии увеличивается на 50 %. Повышение температуры выдержки до 75 °С не привело к заметному изменению величины концентрации водорода в образцах.

Следует отметить, что при часовой выдержке цилиндрических образцов в водороде при давлении 80 МПа и 100 °С их гидридная коррозия не наблюдалась. Чтобы для часовых выдержек при температуре 100 °С оценить максимальную величину давления водорода, при которой тантал сохраняет стойкость к воздействию водорода, были проведены дополнительные эксперименты. Результаты этих экспериментов показали (табл. 2), что водородостойкость тантала сохраняется при температуре 100 °С и часовом воздействии на него водорода до давления 120 МПа. При давлении водорода 160 МПа и выше наблюдается гидридная коррозия образцов и нарушение их целостности.

Методом высокотемпературной экстракции в вакууме определено, что содержание газа в образце после выдержки в течение часа в водороде при давлении 300 МПа и температуре 100 °С составляет 51,2 см<sup>3</sup>/г (4570 ppm).

Вид образцов после их выдержки в водороде приведен на рис. 2.

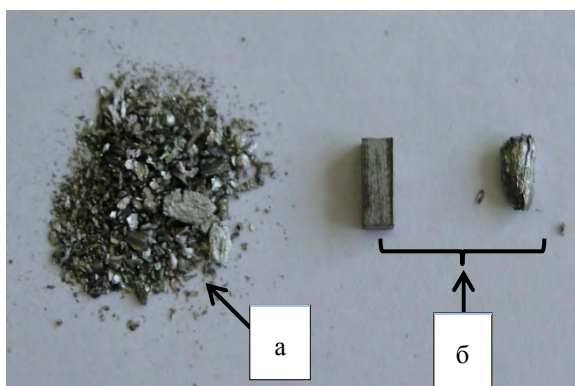


Рис. 2. Вид призматических образцов после их выдержки в водороде при давлении 300 МПа и температуре 100 °С: а – в течение одного часа; б – в течение пяти минут

При нагреве на термоанализаторе TG-DSC111 образца, который наводороживался в течение часа при давлении 300 МПа и температуре 100 °С, установлено, что в температурной области 470–580 °С происходит выделение газа, сопровождающееся эндотермическим эффектом. Термограмма, полученная при нагреве образца, показана на рис. 3. Согласно приведенным в работе [5] данным, разложение моногидридов тантала при термическом анализе происходит в виде одного пика в температурной области 480–580 °С.

Так как эти данные совпадают с данными, полученными нами при термическом анализе образца, то можно сказать, что исследованный образец представляет собой моногидридную фазу тантала. Исходя из содержания газа в образце найдено, что данный гидрид отвечает формульному составу  $TaH_{0,83}$ .

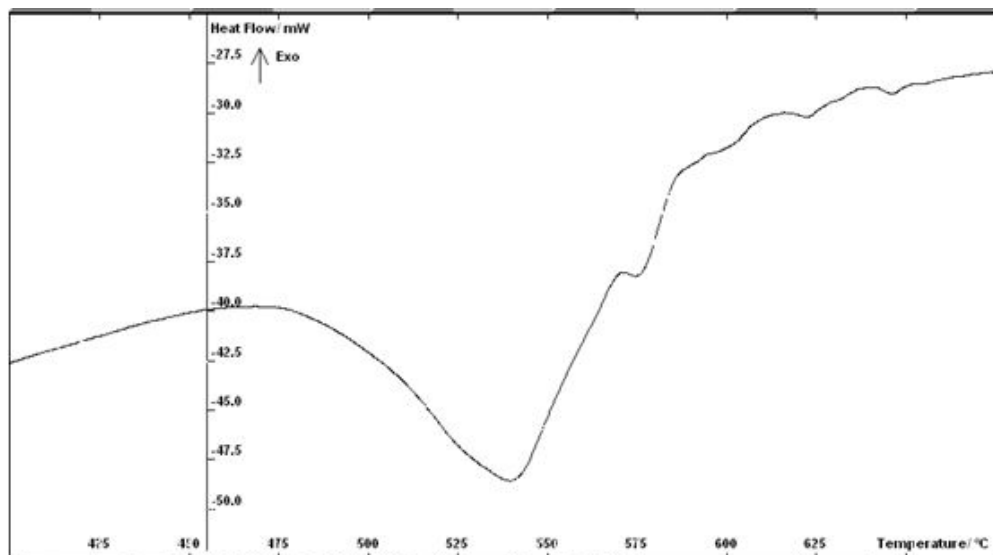


Рис. 3. Термограмма нагрева образца, полученного после воздействия на него водорода при давлении 300 МПа в течение одного часа

Содержание водорода в остальных рассыпавшихся после воздействия водорода образцах не определялось.

### **2.3. Результаты испытаний на растяжение предварительно наводороженных плоских образцов**

Результаты испытаний на растяжение плоских образцов (№ 1 ГОСТ 9651-84) толщиной 1,5 мм после их предварительной выдержки в водороде при давлении 300 МПа приведены в табл. 3. Вид образцов до и после испытаний приведен на рис. 4.

Из полученных результатов видно, что выдержка плоских танталовых образцов в водороде при комнатной температуре в течение часа и при температуре 50 °С в течение пяти минут не оказала влияния на их механические свойства, следов гидридной коррозии тантала не обнаружено.

Однако увеличение времени выдержки в водороде при температуре 50 °С до одного часа привело к разрушению образцов вследствие их гидридной коррозии (см. рис. 4,в). Такой результат оказался неожиданным и не согласуется с результатами экспериментов, приведенных в разделе 2.2. Возможной причиной низкой стойкости плоских образцов к часовому воздействию водорода при температуре 50 °С могла явиться предварительная механическая обработка при изготовлении образцов, изменившая состояние их поверхности (состояние поверхностной окисной пленки). Но для подтверждения такого предположения требуется проведение дополнительных исследований.

Таблица 3

Результаты испытаний на растяжение плоских образцов после их предварительной выдержки в водороде при давлении 300 МПа

Среда выдержки	Температура выдержки $T$ , °C	Время выдержки $t_v$ , с	№ образца	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
Без выдержки (исходные образцы)			1	588	3,9
			2	610	4,6
			3	650	4,1
			<b>Среднее</b>	<b>616</b>	<b>4,2</b>
Водород при давлении 300 МПа	20	3600	4	638	3,8
			5	527	5,1
			6	668	3,9
			<b>Среднее</b>	<b>611</b>	<b>4,3</b>
	50	300	7	609	3,9
			8	606	4,6
			<b>Среднее</b>	<b>608</b>	<b>4,3</b>
		3600	9	Разрушение образцов вследствие гидридной коррозии	
			10		
	11				
	<b>Среднее</b>				

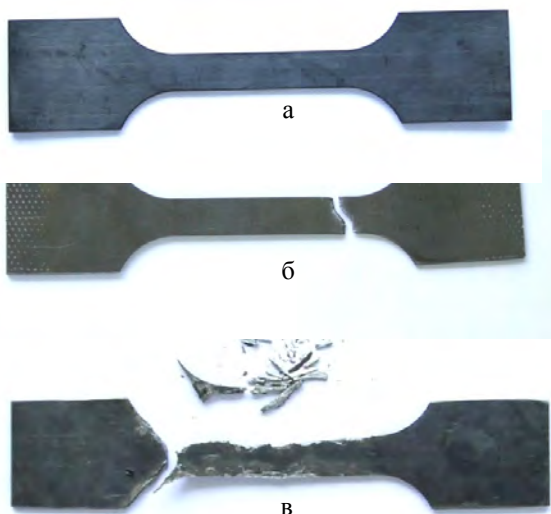


Рис. 4. Вид плоских образцов: а – в исходном состоянии (не подвергавшийся воздействию водорода); б – испытанного на растяжение на воздухе после его часовой выдержки в водороде при комнатной температуре и давлении водорода 300 МПа; в – после часовой выдержки в водороде при температуре 50 °C и давлении водорода 300 МПа (не испытывался на растяжение)



## 2.4. Обсуждение полученных результатов

Целью настоящей работы являлась оценка стойкости к воздействию водорода высокого давления (300 МПа) тантала марки ТВЧ. По сути, эта задача сводится к изучению стойкости тантала к гидридной коррозии, зависящей от скорости поглощения водорода танталом. В свою очередь скорость растворения водорода в тантале может зависеть от нескольких параметров. Так в работе [6] отмечается, что «...кинетика поглощения водорода танталом при температурах ниже 500 °С сильно зависит от предшествующего вакуумного отжига образцов, парциального остаточного давления кислорода в объеме, примеси кислорода в водороде. Это показывает, что скорость реакции при невысоких температурах определяется проницаемостью атомов водорода через кислородосодержащие слои на поверхности металла, а не объемной диффузией атомов водорода...». Таким образом, водородостойкость тантала будет определяться состоянием поверхности металла и, прежде всего, составом, структурой, толщиной и водородопроницаемостью поверхностной окисной пленки.

Исследование поверхностной окисной пленки и ее влияния на взаимодействие водорода с танталом достаточно сложная задача, требующая специального оборудования и методик. Поэтому в данной работе использовался упрощенный подход - исследовалась водородостойкость тантала с естественной окисной пленкой. Следует отметить, что хотя такой подход и позволяет сделать некоторые выводы, с другой стороны такое упрощение приводит к противоречивости отдельных результатов.

Так, из полученных результатов следует вывод, что при комнатной температуре часовое воздействие водорода при давлении 300 МПа не влияет на прочностные свойства тантала, следов его гидридной коррозии не обнаружено. Также часовое воздействие водорода при давлении 80 МПа не оказало влияния на прочностные свойства тантала при температурах от комнатной до плюс 100 °С.

Однако при более высоких температурах после часовой выдержки в водороде при давлении 300 МПа стойкость к гидридной коррозии призматических и плоских образцов оказалась разной. Если гидридная коррозия в призматических образцах проявлялась при температурах 90–100 °С (при температурах до 75 °С включительно следов гидридной коррозии не наблюдалось), то в плоских образцов (№1 ГОСТ 9651-84) – уже при 50 °С. Такая разница в результатах может быть вызвано двумя причинами – различной толщиной образцов и возможным влиянием механической обработки на состояние поверхности плоских образцов при их изготовлении.

В общем случае толщина образца может повлиять на характер взаимодействия водорода с танталом. Учитывая, что коэффициент диффузии водорода в окисной пленке меньше, чем в объеме металла, а также невысокие температуры, очевидно, что за одно и то же время средняя концентрация водорода по сечению образца большей толщины будет меньше, чем аналогичная средняя концентрация в образце меньшей толщины. Так, после часовых выдержек образцов толщиной 3 мм в водороде при давлении 300 МПа и температурах 20–75 °С концентрация водорода в них увеличилась всего на 0,7–1,5 ppm (см. табл. 2). В то же время, после выдержек образцов толщиной 0,3 мм

в водороде при давлении 175 МПа и комнатной температуре концентрация водорода в них выросла более чем на 50 ppm, а с учетом линейной экстраполяции на нулевое время хранения на  $\approx 130$  ppm (см. табл. 4 и рис. 5).

Таблица 4

Концентрация водорода в образцах из тантала ТВЧ после их выдержки в течение 70 ч в водороде при давлении 175 МПа и комнатной температуре, ppm

Образцы в исходном состоянии	Время хранения образцов (от окончания наводороживания до эксперимента по определению концентрации водорода), мин				
	40	55	70	85	100
2,2	56,1	29,6	2,1	2,3	1,9

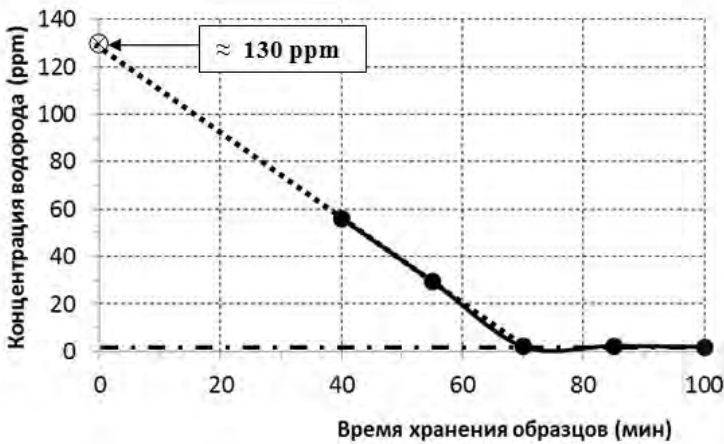


Рис. 5. Зависимость концентрации водорода в образцах от времени их хранения после выдержки в течение 70 ч в водороде при  $P = 175$  МПа и  $T = 20$  °С: — . — — в исходных образцах; ● — в образцах после выдержки в водороде; ..... — линейная экстраполяция на время хранения, равное «0»

Для того чтобы проверить возможное влияние толщины образцов тантала на их стойкость к воздействию водорода были проведены дополнительные эксперименты. Из листового тантала ТВЧ (ТУ 95.311-75) толщиной 0,4 и 1,0 мм были вырезаны образцы размерами  $\approx 7 \times 70$  мм. Образцы выдерживались в течение одного часа в водороде при давлении 300 МПа и температуре 50 °С по методу, описанному в разделе 1.2. После такой выдержки образцов в водороде следов их гидридной коррозии или катастрофического охрупчивания не обнаружено.

Таким образом, скорее всего, гидридная коррозия плоских образцов (№ 1 ГОСТ 9651-84) толщиной 1,5 мм, наблюдавшаяся после часовой выдержки в водороде при 50 °С, связана не с толщиной образцов, а с состоянием поверхности образцов после их изготовления.

## Выводы

Результаты проведенных исследований показали:

– При комнатной температуре часовое воздействие водорода при давлениях до 300 МПа на тантал не оказало заметного влияния на его прочностные характеристики, следов гидридной коррозии не обнаружено.

– Часовое воздействие водорода при давлении 80 МПа на цилиндрические танталовые образцы диаметром 3 мм не оказало существенного влияния на их прочностные характеристики во всем диапазоне испытательных температур. При растяжении образцов в среде водорода при этом давлении их характеристика пластичности  $\delta$  снижается в 3–5 раз, однако по величине остается на вполне удовлетворительном уровне – не менее 10 %.

– Содержание металлургического водорода в тантале составляет 2,9 ppm. Часовые выдержки образцов квадратного сечения 3×3 мм в водороде при давлении 300 МПа при температурах 20–75 °С привели лишь к незначительному увеличению концентрации водорода на 0,7–1,5 ppm, при этом следов гидридной коррозии тантала не обнаружено. Увеличение температуры при таких же выдержках до 90–100 °С привело к гидрированию тантала и превращению компактных образцов в крупнозернистый порошок. Кроме того установлено, что танталовые образцы такой геометрии при температуре 100 °С проявляют стойкость к гидридной коррозии при часовом воздействии водорода при давлениях водорода до 120 МПа.

– Выдержки плоских танталовых образцов толщиной 1,5 мм в водороде при давлении 300 МПа и комнатной температуре в течение часа и при температуре 50 °С в течение пяти минут не оказали влияния на их механические свойства, следов гидридной коррозии тантала не обнаружено. Однако увеличение времени выдержки в водороде до одного часа при температуре 50 °С привело к разрушению плоских образцов вследствие их гидридной коррозии, что могло быть вызвано модификацией поверхности при изготовлении образцов (фрезерование и шлифовка листа толщиной 3 мм в заготовки толщиной 1,5 мм).

## Список литературы

1. Химическая энциклопедия, том 4. М.: Большая российская энциклопедия. 1995.

2. Basunov A. V., Boitsov I. E., Grishechkin S. K., Ismagilov V. Z., Malkov I. L., Khabarov Yu. A. and Yukhimchuk A. A. Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media containing hydrogen isotopes // J. Moscow Phys. Society. 1999. Vol. 9, № 3. P. 237–243.

3. Юхимчук А. А., Златоустовский С. В., Бабушкин П. Л., Polemitis Y. Установка для определения содержания газообразных компонентов в исследуемом образце. Патент РФ на полезную модель № 49273. Бюллетень изобретений и полезных моделей № 31 от 10.11.2005.

4. Юхимчук А. А., Малков И. Л., Максимкин И. П., Бойцов И. Е., Туманова Н. Ю., Шевнин Е. В. Влияние внешнего водорода на истинную диаграмму деформирования хромникелевого сплава ХН40МДТЮ // Сборник докладов

Четвертой Международной конференции и Шестой Международной школы молодых ученых и специалистов “Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM’10”. Воронеж, 5–10 июля 2010 г. С. 50–59.

5. Вербецкий В. Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Москва.: МГУ. 1998.

6. Kinetics of Hydrogen Absorption of Tantalum between 500 and 700 K. Hirohisa Ushida and Eckehard Fromm. Z.: Metallkunde. Bd. 71 (1980) H.2.P.85.