

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ

В. И. Спицын, Е. А. Денисов

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета
v.i.spitsyn@ya.ru

Введение

Решение проблемы прогнозирования поведения конструкционных материалов в водородосодержащих средах невозможно без детального понимания механизма накопления и переноса водорода в этих материалах. Особенно остро эта проблема стоит для гидридообразующих материалов, к которым относятся широко применяемые в технике титановые и циркониевые сплавы. Титановые сплавы используются в военной промышленности, медицине, химических реакторах, трубопроводах и высоковакуумных насосах. Кроме того, сплавы титана являются важнейшим конструкционным материалом в авиа- и ракетостроении. В свою очередь, циркониевые сплавы используются в активной зоне ядерных реакторов, в частности, в качестве материала оболочек топливных элементов.

При взаимодействии с водородом титан, как и цирконий, склонен к накоплению водорода и образованию гидридов, что приводит к водородной хрупкости и уменьшению механической прочности, а также может привести к разрушению изделий по причине возникновения дефектов в результате замедленного гидридного растрескивания под действием различных напряжений и поглощенного водорода. Механизм охрупчивания заключается в том, что при достижении концентрации водорода в растворе определенной величины, начинается образование хрупкой гидридной фазы, которая облегчает зарождение и развитие трещин под действием механических напряжений. Часто это происходит при термоциклировании изделий.

На настоящий момент механизмы фазовых превращений и транспорта водорода при гидридообразовании остаются до конца не изученными.

Для прогнозирования поведения циркониевых и титановых сплавов при контакте с водородом и образовании гидридов необходимо определение температурных зависимостей величины предельной растворимости в сплаве. Под предельной растворимостью понимают максимальную концентрацию растворенного водорода при равновесии раствора с гидридной фазой.

В настоящее время для определения предельной растворимости применяются следующие методы: рентгеновская и нейтронная дифракция, дилатометрия, механические испытания наводороженных образцов металлов и др. Но все эти методы, как правило, проводятся в условиях изменяющейся температуры образца, в то время, как в условиях эксплуатации конструкционные

сплавы часто используются при постоянной температуре. Также данные методы являются достаточно дорогостоящими и трудоемкими.

В работе использовался метод водородопроницаемости, который позволяет получить наиболее полную информацию о кинетике, диффузии и адсорбции водорода. Данный метод ранее был применен к сплаву циркония. Полученные значения предельной растворимости хорошо совпадают с результатами исследований, проведенных традиционными методами [1].

Методика и образцы

Метод водородопроницаемости отличается большим разнообразием способов проведения экспериментов. Динамический вариант, режим прорыва, используемый в данной работе, заключается в том, что специально подготовленная мембрана из исследуемого материала помещается в вакуумную систему таким образом, что делит объём экспериментальной ячейки на две части. На входную сторону мембраны подается определенное давление водорода, а на выходной стороне регистрируется временная развертка проникающего через мембрану потока водорода. При этом ведется постоянная откачка с выходной стороны образца [2].

Исследуемые мембраны имели наружный диаметр 15 мм (рабочая площадь поверхности $\sim 1 \text{ см}^2$). Титановая мембрана (сплав ВТ1-0) имела толщину 0,1 мм. Циркониевая мембрана из сплава Э-110 (Zr-1%Nb) – толщину 0,3 мм. Циркониевая мембрана была покрыта слоем Ni толщиной около 9,5 мкм. Покрытие наносили с целью повышения скорости адсорбции-десорбции, и для предотвращения окисления сплава циркония.

Результаты и обсуждение

В ходе экспериментов с циркониевыми мембранами были получены зависимости десорбционного потока от времени на выходной стороне мембран при различных температурах. На рис. 1 представлены начальные участки кривых прорыва при температурах 400 и 500 °С.

В данных опытах был осуществлен напуск водорода на входную сторону образца, а на выходной стороне образца наблюдался растущий десорбционный поток (рис. 1). При данных температурах коэффициент диффузии водорода в объеме Zr имеет величину порядка $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, вследствие чего за счет быстрой диффузии и низкой скорости десорбции на выходной стороне градиент концентрации водорода вдоль толщины образца мал, и можно считать концентрацию подвижного водорода одинаковой по всему рабочему объёму мембраны. Со временем концентрация растворенного водорода в образце растет и достигает величины, при которой начинается образование включений гидрида циркония.

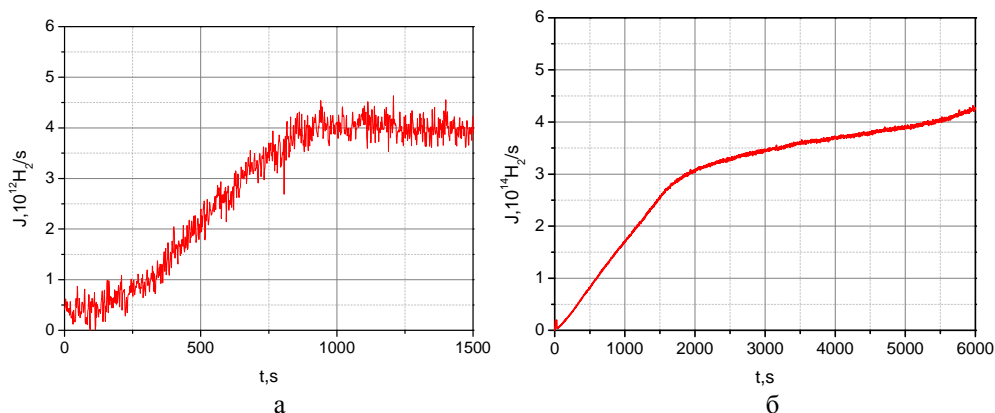


Рис. 1. Проникающий поток водорода через мембрану из сплава Э-110 с Ni – покрытием при 400 °С (а) и 500 °С (б). Входное давление ~8,5 Торр

Экспериментальные зависимости были перестроены в зависимости потока от концентрации (рис. 2). Начальные участки полученного потока хорошо описываются квадратичной зависимостью, из чего можно сделать вывод о поверхностном лимитировании транспорта водорода на данном этапе. В случае поверхностно-лимитированного транспорта за счет быстрых диффузионных процессов концентрация подвижного водорода примерно одинакова по всему рабочему объему образца. В связи с этим, концентрацию водорода вблизи выходной стороны можно считать приблизительно равной средней концентрации по всему объему образца и рассматривать десорбционный поток как

$$J = bC_{\text{вых}}^2 \approx bC_{\text{ср}}^2,$$

где J – десорбционный поток, b – константа скорости десорбции, $C_{\text{вых}}$ – концентрация водорода на выходной стороне образца, $C_{\text{ср}}$ – средняя концентрация растворенного водорода в образце.

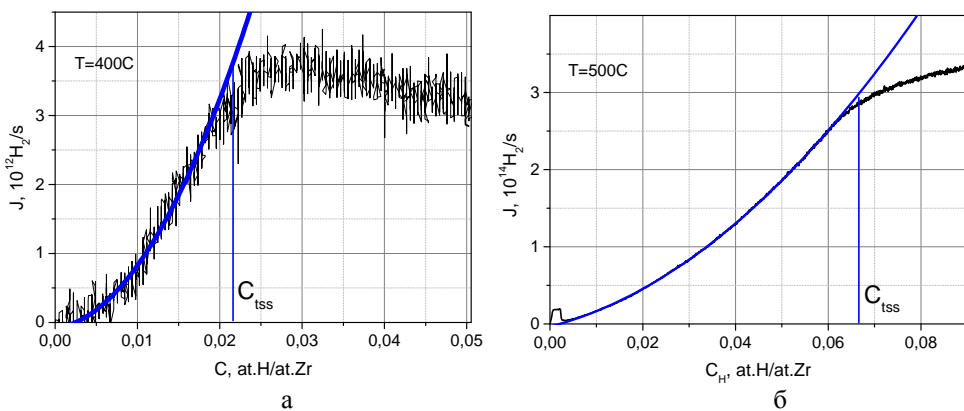


Рис. 2. Зависимость проникающего потока от концентрации водорода в циркониевой мембране при 400 °С (а) и 500 °С (б) и их аппроксимация квадратичной зависимостью

Квазистационарный участок обусловлен началом образования δ -фазы гидрида циркония. Когда концентрация водорода в растворе достигает уровня предельной растворимости $-C_{\text{лсс}}$, начинается образование зародышей гидридной фазы в объеме мембраны. При этом рост концентрации в растворе прекращается и наблюдается прекращение роста потока водорода на выходной стороне мембраны. В первую очередь образование гидридов можно ожидать в областях, прилежащих к входной стороне мембраны, а также в дефектных и механически напряженных областях. При этом происходит переход всего поступающего в образец водорода в гидридную фазу.

Метод водородопроницаемости был применен нами также для определения величины предельной растворимости водорода в титане.

Система Ti-H характеризуется наличием трех фаз: α , β и γ . Согласно фазовой диаграмме (рис. 3) при температуре больше 300°C при низких концентрациях водорода в системе Ti-H водород присутствует в виде твердого раствора на основе аллотропного α -титана. При увеличении концентрации водорода вместе с ним появляется твердый раствор водорода в β -титане, затем чистая β -фаза, двухфазная $\beta+\gamma$ -область и область γ -фазы, которая представляет собой кубический гранецентрированный гидрид титана. Эксперимент был проведен при температуре 295°C , так как при заданных параметрах, согласно фазовой диаграмме, отсутствует β -фаза титана и можно наблюдать образование и развитие γ -фазы гидрида титана.

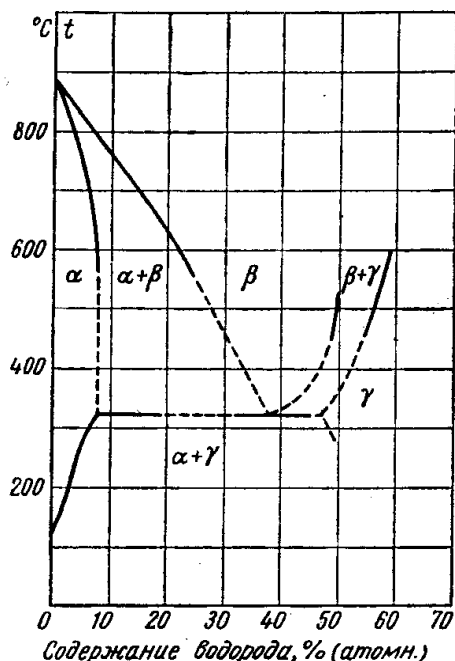


Рис. 3. Фазовая диаграмма Ti-H [3]

На рис. 4, *a* представлена кинетическая кривая прорыва через титановую мембрану в процессе образования гидридной фазы, полученная в ходе экспе-

риментов при температуре 295 °С. Данная экспериментальная зависимость также была перестроена в зависимость потока от концентрации водорода в мембране и была произведена аппроксимация начального участка квадратичной зависимостью (рис. 4, б).

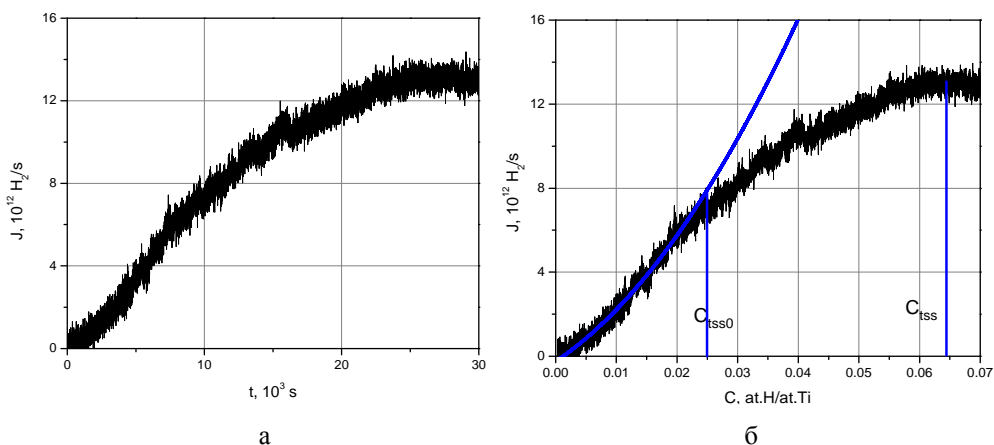


Рис. 4. Зависимость проникающего потока через титановую мембрану от времени при 295 °С (а) и от концентрации водорода в мембране и его аппроксимация квадратичной зависимостью (б)

Переход к гидриду происходит не одновременно. При достижении определенной концентрации водорода ($C_{tss0} \sim 2,5$ ат. %) начинается отклонение проникающего потока от квадратичной зависимости, которая соответствует накоплению водорода в образце исключительно в α -фазе раствора. Именно из фазы раствора водород выходит на поверхность, с которой впоследствии десорбируется, обеспечивая проникающий поток:

$$J_{\text{дес}} = b \cdot C^2,$$

где b – константа скорости десорбции, C – концентрация водорода в фазе раствора. Предполагается, что отклонение проникающего потока от квадратичной зависимости на данном этапе связано с началом образования «зародышей» (включений гидрида титана), которые также захватывают водород. В связи с тем, что проникающий поток через мембрану продолжает расти, наряду с образованием зародышей, продолжается рост концентрации растворенного водорода. Эта концентрация (C_{tss0}) ниже той, при которой идет активное образование гидридов в объеме образца, и которую можно наблюдать другими методами. Формирование гидрида при данной концентрации начинается в дефектных или деформированных областях. Концентрация мобильного водорода продолжает расти. В то же время продолжается захват водорода зародышами гидрида. При достижении максимальной концентрации мобильного водорода в мембране ($C_{tss} \sim 6,5$ ат. %), весь поглощенный водород расходуется на образование гидридов. Это соответствует началу стационарного потока.

Выводы

Изучение взаимодействия водорода с титаном методом водородопроницаемости позволяет определить две характерные концентрации при температуре 295 °С: первая соответствует началу захвата водорода (~2,5 ат. %) в дефектных и/или деформированных областях, а вторая является максимально возможной концентрацией подвижного водорода в альфа-фазе титана (~6,5 ат. %). Полученное значение предельной растворимости водорода в титане хорошо соответствует величине, которую можно получить из фазовой диаграммы Ti-H.

Полученные результаты демонстрируют возможность применения метода водородопроницаемости для определения концентрации как мобильного, так и связанного водорода в титане и сплавах циркония.

Список литературы

1. Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM'14», Саров, 2015, Статья «Метод проницаемости в исследовании транспорта водорода и гидридообразования в циркониевом сплаве Э-110», 284–295 с.

2. Бекман И. Н., Габис И. Е., Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А., Ляников В. Н. Исследование водородопроницаемости в технологии производства изделий электронной техники, Москва ЦНИИ «Электроника», 1985.

3. Г. Д. Глебов, Поглощение газов активными металлами, М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. 184 с.