

УДК 669.788+620.172

# Исследование водородостойкости тантала при высоком давлении водорода

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

*Представлены результаты исследования стойкости тантала марки ТВЧ к воздействию водорода при давлении до 300 МПа и температуре от комнатной до 100 °С во временном интервале до 1 ч. Описана методика испытаний и измерений. Показано, что водородостойкость тантала зависит от температуры, давления водорода и состояния поверхности образцов.*

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

Цель данной работы – исследование воздействия водорода на тантал марки ТВЧ при следующих условиях: давление – до 300 МПа, температура – 20–100 °С, время – 5 мин и 1 ч.

## 1. Объект и методика исследований

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

Стойкость тантала к воздействию водорода при давлении 80 МПа в интервале температур от комнатной до 100 °С оценивалась по результатам сравнительных испытаний стандартных цилиндрических образцов (тип IV, № 9, ГОСТ 1497-84) на растяжение в водороде и гелии. Описание установки (устройство, технические характеристики, методика и погрешности измерений) для испытаний на растяжение образцов в газовых средах высокого давления дано в работе [2]. Испытаниям при каждом значении температуры и соответствующих условиях подвергались три образца. По результатам испытаний в соответствии с ГОСТ 1497-84 определялись следующие характеристики: временное сопротивление ( $\sigma_b$ ); условный предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), относительное удлинение после разрыва ( $\delta_5$ ); относительное сужение после разрыва ( $\psi$ ).

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 100 °С. После выдержки в водороде образцы испытывали на растяжение на воздухе на разрывной машине UTS100K в соответствии с ГОСТ 1497-84. Скорость перемещения подвижной нагружающей траверсы при испытаниях составляла 1 мм/мин. Время между прекращением выдержки и началом растяжения образцов не превышало 15 минут.

Растворимость водорода в тантале определяли на призматических образцах квадратного сечения 3×3 мм и длиной 10 мм. Предварительно образцы выдерживали в среде водорода при давлении 300 МПа и температуре 20, 50 и 100 °С в течение 5 мин и 1 ч.

Фактическую концентрацию водорода в образцах, сохранивших целостность после выдержки в водороде, определяли методом плавления образца в потоке инертного газа-носителя с помощью газоанализатора ОН900 фирмы «ELTRA». Описание газоанализатора (устройство, технические характеристики, методика и погрешности измерений) приведено в работе [3].

После воздействия водорода на образцы был проведен их термический анализ с помощью термоанализатора TG-DSC111. Навеска образца массой 0,14–0,2 г нагревалась в вакууме со скоростью 4 °С/мин, и определялась температурная область выделения газов из образца.

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

## ***2. Результаты исследований***

### ***2.1. Сравнительные испытания 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 (временное сопротивление разрыву и 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 5 мин, так и в 1 ч не оказало существенного влияния на прочностные характеристики тантала во всем диапазоне температур.

Вместе с тем наблюдается сильное снижение характеристик пластичности образцов в среде водорода при комнатной температуре: относительное удлинение – на 75 % и относительное сужение на 85 %. Определить характеристики пластичности тантала в среде водорода при других температурах не удалось из-за гидридной коррозии ювенильных поверхностей (свежеобразованных поверхностей чистого металла, свободных от окислов), образующихся в процессе растяжения образцов, и превращения металла в месте разрушения образца в крупнозернистый порошок. Причем чем выше была температура выдержки в водороде, тем интенсивнее и быстрее протекала гидридная коррозия. Это хорошо видно на рис. 1, где показаны образцы после испытаний. Поэтому в табл. 1

приведена только оценка относительного удлинения образцов в среде водорода, рассчитанная по диаграммам деформирования с помощью метода, описанного в работе [4].

Таблица 1

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

T, °C	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>
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>
			№ 10	325	250	18,5*	**
75	3600	H <sub>2</sub>	№ 11	330	250	36*	**
			<b>Среднее</b>	<b>328</b>	<b>250</b>	<b>27*</b>	<b>**</b>
			№ 21	340	235	41	88
100	300	He	№ 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>

Примечание: \* – количественная оценка относительного удлинения, рассчитанная по диаграммам деформирования при помощи метода [4]; \*\* – характеристику определить не удалось.

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

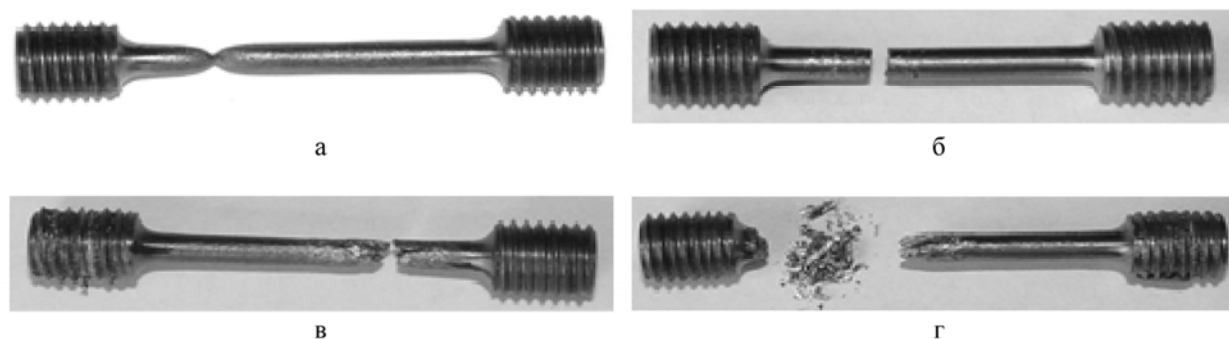


Рис. 1. Цилиндрические образцы после испытаний на растяжение в среде гелия и водорода при давлении 80 МПа: а – в гелии при комнатной температуре; б – в водороде при комнатной температуре, время выдержки 1 ч; в – в водороде при 75 °С, время выдержки 1 ч; г – в водороде при 100 °С, время выдержки 1 ч

## 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 5 мин и 1 ч представлены в табл. 2. Из таблицы 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 увеличилось на 50 %. Повышение температуры выдержки до 75 °С не привело к заметному изменению концентрации водорода в образцах.

Таблица 2

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

Температура выдержки, °С	Давление выдержки, МПа	Время выдержки, с	Кол-во образцов, шт.	Концентрация водорода, ppm
Образцы в исходном состоянии			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

Окончание табл. 2

Температура выдержки, °С	Давление выдержки, МПа	Время выдержки, с	Кол-во образцов, шт.	Концентрация водорода, ppm		
100	80	3600	3	8,8		
				7,2		
				7,2		
			Среднее	7,7		
	120	3600	3	5,8		
				5		
				5		
			Среднее	5,3		
	160	3600	3	*		
				7		
				5,4		
				200	1800	2
300				3600	2	4500
300				300	3	*
			*			
			4			

Примечание: \* – концентрацию водорода не определяли.

Следует отметить, что при часовой выдержке цилиндрических образцов в водороде при давлении 80 МПа и температуре 100 °С явления гидридной коррозии не наблюдалось. Чтобы для часовых выдержек при 100 °С оценить максимальное давление водорода, при котором тантал сохраняет стойкость к его воздействию, были проведены дополнительные эксперименты, которые показали (см. табл. 2), что водородостойкость тантала сохраняется 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 содержание газа в образце после часовой выдержки в водороде при давлении 300 МПа и температуре 100 °С, оно составляет 51,2 см<sup>3</sup>/г (4570 ppm).

Вид образцов после выдержки в водороде показан на рис. 2.

При нагреве на термоанализаторе TG-DSC111 образца, наводороженного 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 данным [5] разложение моногидридов тантала при термическом анализе происходит в виде одного пика в температурной области 480–580 °С.



Рис. 2. Призматические образцы после выдержки в водороде при давлении 300 МПа и температуре 100 °С: а – в течение 1 ч; б – в течение 5 мин

Поскольку данные совпадают, то можно сказать, что исследованный образец представляет собой моногидридную фазу тантала. По содержанию газа в образце установлено, что данный гидрид отвечает формульному составу TaH<sub>0,83</sub>.

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

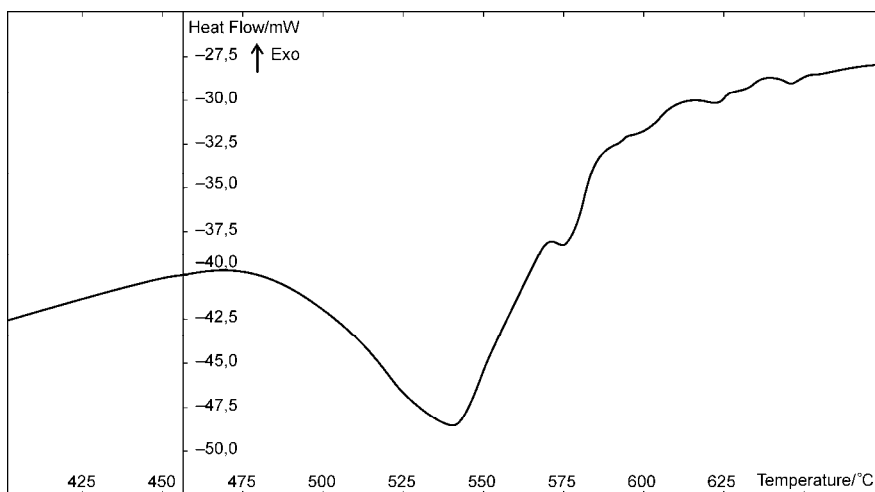


Рис. 3. Термограмма нагрева образца, наводороженного при давлении 300 МПа в течение 1 ч

### 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 предварительной выдержки в водороде при давлении 300 МПа приведены в табл. 3. Вид образцов до и после испытаний показан на рис. 4.

Из табл. 3 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 1 ч привело к разрушению образцов вследствие гидридной коррозии (см. рис. 4,б). Такой результат оказался неожиданным и не согласуется с экспериментальными данными, приведенными в разд. 2.2. Возможной причиной низкой стойкости плоских образцов к часовому воздействию водорода при 50 °С могла быть предварительная механическая обработка при их изготовлении, повлиявшая на состояние поверхности (поверхностной окисной пленки). Однако для подтверждения этого предположения требуются дополнительные исследования.

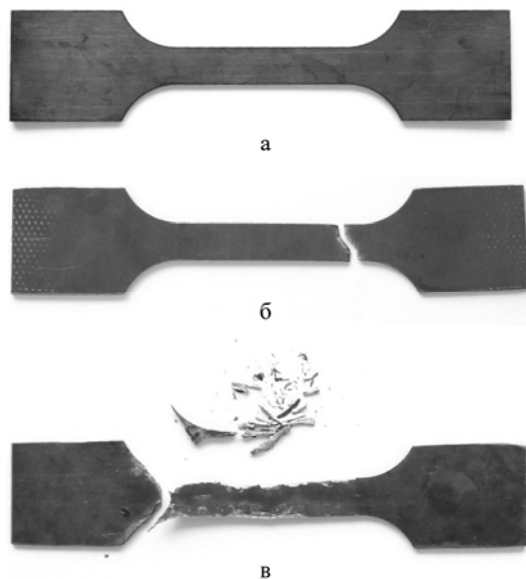


Рис. 4. Вид плоских образцов: а – в исходном состоянии; б – испытанного на растяжение на воздухе после часовой выдержки в водороде при комнатной температуре и давлении водорода 300 МПа; в – после часовой выдержки в водороде при температуре 50 °С и давлении водорода 300 МПа (не испытывался на растяжение)

Таблица 3

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

Среда выдержки	Температура выдержки, °С	Время выдержки, 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>	
Водород при давлении 300 МПа	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>						

### 3. Обсуждение 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] отмечено, 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. И хотя данный подход позволяет сделать некоторые выводы, однако такое упрощение приводит к противоречивости отдельных результатов.

На основании исследования можно сделать вывод, что при комнатной температуре часовое воздействие водорода при давлении 300 МПа не влияет на прочностные свойства тантала, поскольку следов его гидридной коррозии не обнаружено. Часовое воздействие водорода при давлении 80 МПа также не оказало влияния на прочностные свойства тантала при температурах от комнатной до 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 температуре 90–100 °С (при температуре до 75 °С включительно следов гидридной коррозии не наблюдалось), то в плоских образцах (№ 1 ГОСТ 9651-84) – уже при 50 °С. Такое расхождение 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 температуре 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 толщиной 0,3 мм после выдержки в течение 70 ч в водороде при давлении 175 МПа и комнатной температуре

Время хранения образцов (с момента окончания наводороживания до момента определения концентрации водорода), мин	Концентрация водорода, ppm
Исходное состояние	2,2
40	56,1
55	29,6
70	2,1
85	2,3
100	1,9

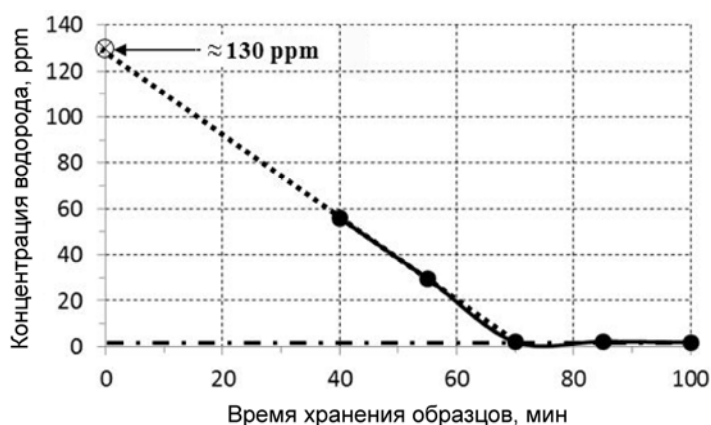


Рис. 5. Зависимость концентрации водорода в образцах толщиной 0,3 мм от времени их хранения после выдержки в течение 70 ч в водороде при давлении 175 МПа и температуре 20 °С: — • — — исходные образцы; ● — после выдержки в водороде; - - - - - линейная экстраполяция на нулевое время хранения



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 выдерживали в течение 1 ч в водороде при давлении 300 МПа и температуре 50 °С по методу, описанному в п. 1. После выдержки образцов в водороде следов их гидридной коррозии или катастрофического охрупчивания не обнаружено.

Итак, вероятно, что 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 их поверхности после изготовления.

### **Выводы**

1. Часовое воздействие водорода при давлении до 300 МПа и комнатной температуре не оказало заметного влияния на прочностные характеристики тантала, следов его гидридной коррозии не обнаружено.

2. 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 в среде водорода при давлении 80 МПа пластичность образцов снижается в 3–5 раз, однако остается на вполне удовлетворительном уровне – не менее 10 %.

3. Содержание металлургического водорода в тантале составляет 2,9 ppm. Часовая выдержка образцов квадратного сечения 3×3 мм в водороде при давлении 300 МПа и температуре 20–75 °С привела лишь к незначительному увеличению концентрации водорода (на 0,7–1,5 ppm), при этом следов гидридной коррозии тантала не обнаружено. Увеличение температуры при такой же выдержке 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 давлении водорода до 120 МПа.

4. Выдержка плоских танталовых образцов толщиной 1,5 мм в водороде при давлении 300 МПа и комнатной температуре в течение 1 ч и при 50 °С в течение 5 минут не оказала влияния на их механические свойства, следов гидридной коррозии тантала не обнаружено. Однако увеличение времени выдержки в водороде до 1 ч при температуре 50 °С привело к разрушению плоских образцов вследствие их гидридной коррозии, что могло быть вызвано модификацией поверхности при изготовлении образцов (в результате фрезерования и шлифовки исходного листа толщиной 3 мм в заготовки толщиной 1,5 мм).

## Список литературы

1. Химическая энциклопедия. Т. 4. – М.: Большая российская энциклопедия, 1995. С. 494.
2. Basunov A. V., Boitsov I. E., Grishechkin S. K. et al. Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media containing hydrogen isotopes // J. Moscow Phys. Soc. 1999. Vol. 9, N 3. P. 237–243.
3. Пат. РФ № 49273, МПК G01N30/00, B01D53/00. Установка для определения содержания газообразных компонентов в исследуемом образце / А. А. Юхимчук, С. В. Златоустовский, П. Л. Бабушкин, Я. Полемитис // Изобретения. Полезные модели. 2005. № 31.
4. Юхимчук А. А., Малков И. Л., Максимкин И. П. и др. Влияние внешнего водорода на истинную диаграмму деформирования хромоникелевого сплава ХН40МДТЮ // Сб. докл. IX Международ. конф. и VI Международ. школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM'10». – Воронеж, 2010. С. 50–59.
5. Вербецкий В. Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов: дисс. д-ра хим. наук. – М.: МГУ, 1998.
6. Hirohisa Ushida, Eckehard Fromm E. Kinetics of hydrogen absorption of tantalum between 500 and 700 K // Metallkunde. 1980. Bd. 71, H. 2. P. 85.

## The Research of Tantalum Hydrogen Strength at High Hydrogen Pressures

I. P. Maksimkin, A. A. Yukhimchuk, I. E. Boitsov, A. N. Golubkov, N. Yu. Tumanova,  
E. V. Shevnin, A. Yu. Baurin

*The research data are provided with respect to the resistance of the TVCh brand tantalum to hydrogen at the pressure of up to 300 MPa and the temperature ranging from the ambient one up 100 °C over the time interval of up to 1 hour. The testing and measuring methods are described. It was shown that the tantalum hydrogen endurance depends on temperature, hydrogen pressure and surface condition.*