

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_96

Акустическая эмиссия при гидрировании циркония

**С. М. Кунавин, А. А. Кузнецов, И. Ф. Кашафдинов,
М. В. Царёв, П. Г. Бережко, В. В. Мокрушин,
И. А. Царёва, О. Ю. Забродина**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

В работе исследованы изменения, происходящие в образцах металлического циркония при гидрировании, которые сопровождаются возникновением сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды. Установлено, что наиболее вероятной причиной возникновения этих сигналов является образование трещин в гидрируемых образцах вследствие нарастания внутренних напряжений, вызванных структурными изменениями в материале. Атомное отношение $[H]/[Zr]$ в твердой фазе, при котором образование трещин происходит наиболее интенсивно, зависит от исходного состояния материала и увеличивается в ряду: йодидный цирконий – крупный порошок электролитического циркония – мелкий порошок электролитического циркония.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, гидрирование, йодидный цирконий, порошок электролитического циркония, релаксирование.

Введение

Согласно стандартному определению [1] явление акустической эмиссии обусловлено кратковременным распространением упругих волн, которые генерируются вследствие быстрого высвобождения энергии из локализованных источников внутри какого-либо материала. В частном случае явление акустической эмиссии заключается в генерации акустических волн, обусловленных перестройкой внутренней структуры веществ [2, 3]. Данный эффект наблюдается при различных физико-химических превращениях [2–8], в том числе сопровождающих процессы гидрирования металлов или интерметаллических соединений [6–8], что позволяет изучать эти превращения путем регистрации и обработки акустических сигналов. Данная работа является продолжением работ [9–11], посвященных изучению изменений, происходящих в образцах

металлического титана при их взаимодействии с водородом и являющихся источниками возникновения акустических сигналов высокой амплитуды.

Материалы и методы

В данной работе объектами исследования являлись образцы металлического циркония, находящегося в различном исходном состоянии: стружки, полученной из компактного йодидного циркония, с линейным размером частиц от 2 до 3 мм и толщиной 0,2 мм; крупного порошка электролитического циркония с фракцией от 80 до 550 мкм и мелкого порошка электролитического циркония с размером частиц не более 80 мкм.

В работе исследовалась кинетика взаимодействия указанных материалов с водородом, а также регистрировались сигналы акустической эмиссии, сопровождающие процесс гидрирования. Принципиальная схема экспериментальной установки для проведения гидрирования показана на рис. 1.

В процессе эксперимента исследуемый образец помещался в реакционную камеру 3 (см. рис. 1), где подвергался вакуумному отжигу для перевода циркония в химически активное состояние. Масса образцов во всех опытах составляла ~10 г. Вакуумный отжиг циркония осуществлялся при температуре 550 °С. После вакуумного отжига, не остужая образец, в камеру 3 из емкости 2 подавался водород при давлении ~6 МПа. Количество водорода, поглощенное цирконием в процессе опыта, определялось по давлению газа в системе с последующим его пересчетом в количество газа с использованием вириальных коэффициентов из работы [12]. Контроль температуры в процессе опыта осуществлялся с помощью термопары, припаянной к корпусу реакционной камеры 3.

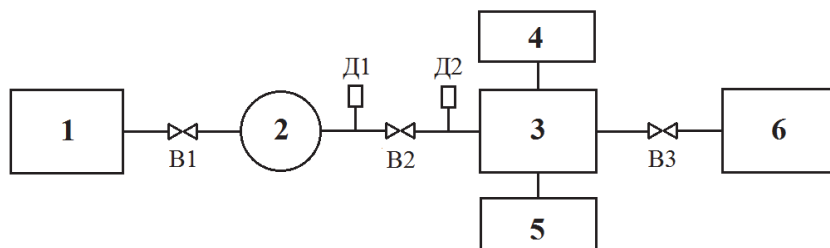


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения процесса гидрирования титана: Д1, Д2 – датчики давления; В1–В3 – вентили; 1 – источник газа; 2 – емкость; 3 – реакционная камера; 4 – мобильная установка для записи сигналов акустической эмиссии; 5 – система контроля и регистрации температуры; 6 – система вакуумирования

Запись сигналов акустической эмиссии, сопровождающих гидрирование циркония, проводилась с использованием мобильной установки, изготовленной на базе стандартного оборудования, производимого компанией ООО «Глобал Тест» (Россия). Запись сигналов осуществлялась в непрерывном режиме. Принципиальная схема установки показана на рис. 2.

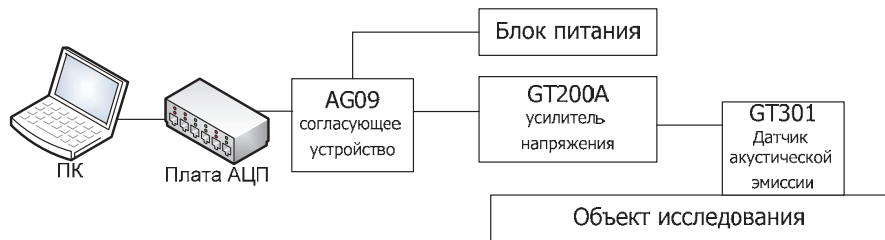


Рис. 2. Принципиальная схема мобильной установки регистрации сигналов акустической эмиссии

Поскольку амплитуда акустического сигнала пропорциональна интенсивности физико-химических процессов, сопровождающих гидрирование, а для вещественных функций средняя мощность сигнала P на промежутке времени T подсчитывается по формуле

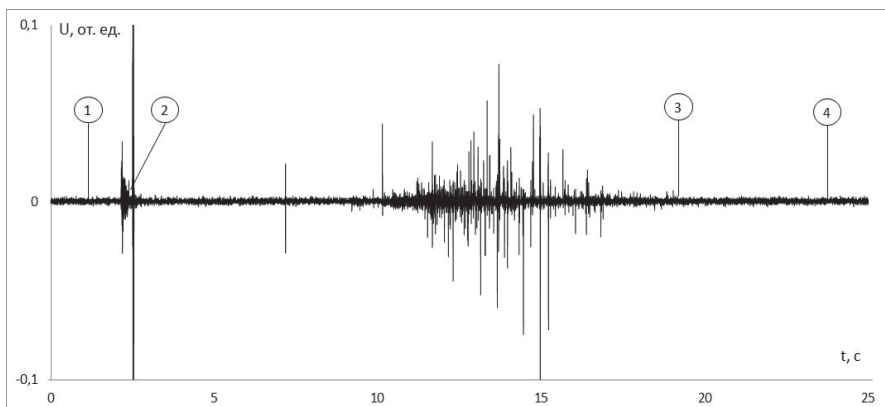
$$P(t_0, T) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} [x(t)]^2 dt, \quad (1)$$

где t_0 – начальное время, T – время протекания процесса, $x(t)$ – физический сигнал [13], то для оценки степени интенсивности процессов, произошедших в образце за определенный отрезок времени, в данной работе использовалась величина, равная сумме квадратов амплитуды сигнала акустической эмиссии, зарегистрированного на данном временном отрезке.

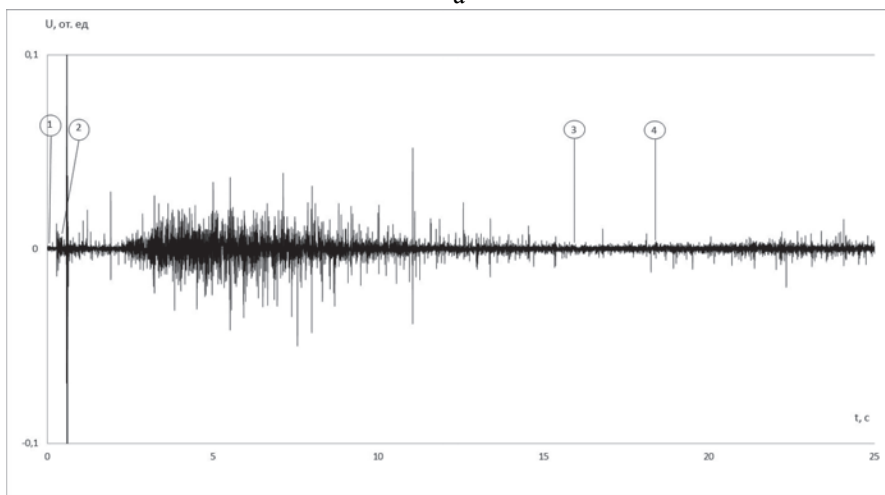
Результаты

Проведенные эксперименты показали, что этапы интенсивного поглощения водорода всеми исследуемыми образцами сопровождаются генерацией сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды. Пример записи сигналов акустической эмиссии, зарегистрированных при гидрировании порошка циркония с различными исходными размерами частиц, приведены на рис. 3. Запись сигнала гидрирования стружки циркония в данной работе не приведена из-за большой длительности данного процесса.

Из рис. 3 следует, что реакция гидрирования порошков циркония длится несколько десятков секунд, а гидрирование стружки циркония может продолжаться десятки минут. Экспериментально было установлено, что скорость поглощения водорода без учета времени индукции возрастает в ряду: стружка из йодидного циркония – порошок электролитического циркония с размером частиц от 80 до 550 мкм – порошок электролитического циркония с размером частиц не более 80 мкм, что можно объяснить соответствующим увеличением удельной поверхности гидрируемого материала.



а



б

Рис. 3. Сигналы акустической эмиссии, зарегистрированные при гидрировании порошка циркония с размером частиц не более 80 мкм (а) и порошка циркония с размером частиц от 80 до 550 мкм (б): 1 – фоновый уровень акустического сигнала, зарегистрированный до начала процесса гидрирования; 2 – момент открытия вентиля В2 и начала процесса; 3 – время окончания проявления исследуемым образцом акустической активности; 4 – время окончания процесса гидрирования, определенное по давлению водорода в реакционной камере

Обработка экспериментальных данных, в том числе и представленных на рис. 3, позволила получить зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от значения атомного отношения $[H]/[Zr]$ в твердой фазе, приведенные на рис. 4. Эти зависимости свидетельствуют о том, что, несмотря на начало химической реакции, регистрируемой по падению давления в системе, выраженную акустическую активность, заметно превышающую уровень фонового сигнала, все исследуемые образцы проявляли только при достижении некоторой степени насыщения циркония водородом. С увеличением удельной поверхности образцов циркония (стружка, порошок) пик акустиче-

ской эмиссии смещается в область более высокого содержания водорода в твердой фазе (см. рис. 4).

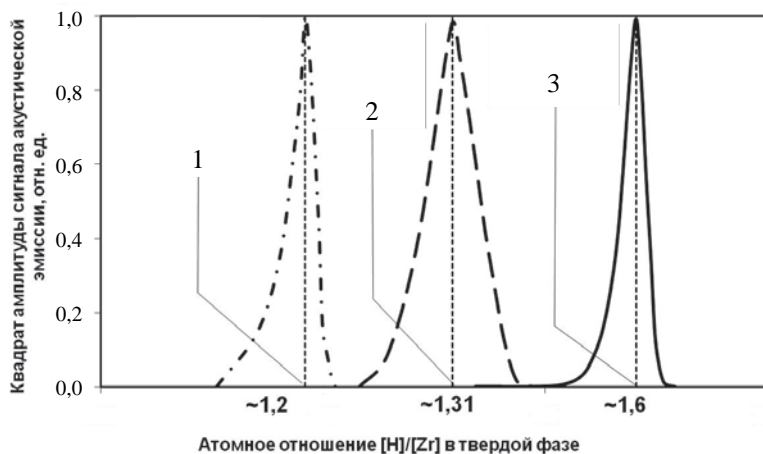


Рис. 4. Характерные зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от значения атомного отношения $[H]/[Zr]$ в твердой фазе: 1 – при гидрировании стружки йодидного циркония (2–3 мм, толщина 0,2 мм); 2 – порошка циркония фракцией 80–500 мкм; 3 – порошка циркония фракцией 0–80 мкм

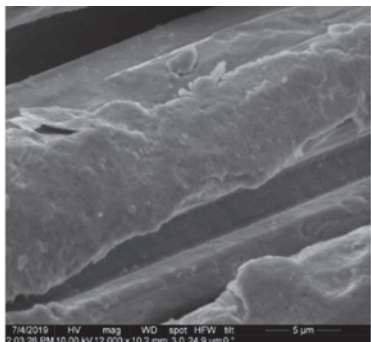
Обсуждение результатов

В экспериментах было установлено, что скорость гидрирования материала возрастала в ряду: стружка из йодидного циркония – порошок циркония с размером частиц от 80 до 550 мкм – порошок циркония с размером частиц не более 80 мкм. Это может быть обусловлено соответствующим увеличением поверхности межфазного контакта между водородом и исследуемыми образцами. С другой стороны, при гидрировании крупных частиц материала внутренние напряжения в образце, приводящие к увеличению объема твердой фазы, скорее всего, могли быть выше по сравнению с напряжениями, которые возникали при гидрировании материала с меньшим размером частиц. Вероятно, по этой причине атомное отношение $[H]/[Zr]$, при котором наблюдался максимум амплитуды сигнала акустической эмиссии, увеличивалось в ряду: стружка йодидного циркония – порошок циркония с фракцией частиц 80–500 мкм – порошок циркония с фракцией частиц 0–80 мкм (см. рис. 4).

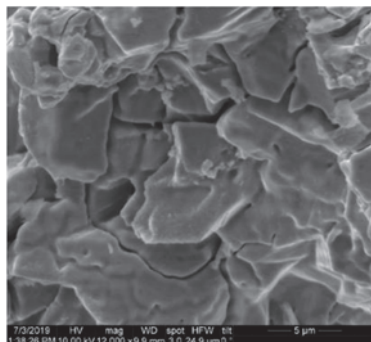
С целью проверки сделанного предположения структура образцов циркония до и после гидрирования была исследована с помощью электронного микроскопа. Характерные изображения описанных в данной работе образцов до и после гидрирования приведены на рис. 5.

Анализ электронно-микроскопических изображений позволил заключить, что образцы циркониевой стружки после гидрирования отличаются от исходных наличием хорошо различимых трещин на поверхности (рис. 5,а,б). После гидрирования порошкообразного циркония происходит измельчение

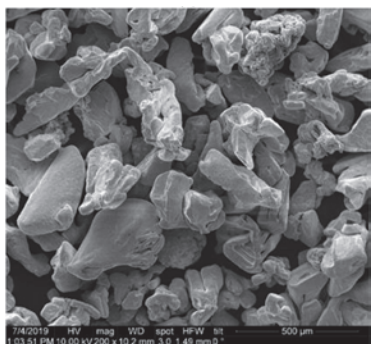
исходных частиц порошка (рис. 5, в–е). Растрескивание циркония при гидрировании является наиболее вероятной причиной возникновению акустических сигналов высокой амплитуды.



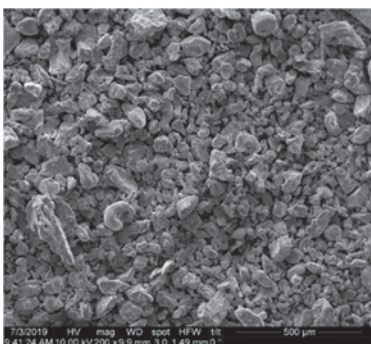
а



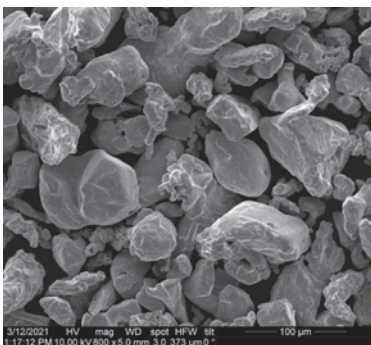
б



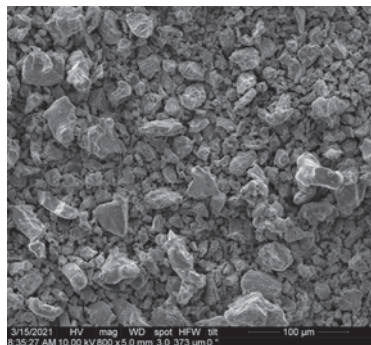
в



г



д



е

Рис. 5. Характерные электронно-микроскопические изображения стружки йодидного циркония (а, б), порошка электролитического циркония (фракция 80–500 мкм) (в, г), порошка электролитического циркония (фракция менее 80 мкм) (д, е) до и после гидрирования соответственно

Заключение

Взаимодействие металлического циркония с водородом сопровождается возникновением акустических сигналов высокой амплитуды, достигающих максимума при определенном значении атомного отношения $[H]/[Zr]$ в твердой фазе из-за растрескивания металла на макроуровне. Причиной растрескивания являются внутренние напряжения, возникающие в образце из-за роста объема твердой фазы вследствие изменения кристаллической структуры материала при образовании гидридов циркония. При этом атомное отношение $[H]/[Zr]$, соответствующее максимуму амплитуды сигнала акустической эмиссии, возрастает в ряду: стружка – крупный порошок – мелкий порошок. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными нами ранее при исследовании процессов, протекающих при гидрировании металлического титана.

Список литературы

1. International Standard ISO 12716: 2001E. Non-destructive testing – acoustic emission inspection. – Vocabulary, 2001.
2. Boyd J. W. R., Varley J // Chemical Engineering Sci. 2001. Vol. 56. P. 1749–1767.
3. Кирдяшкин А. И., Габбасов Р. М., Максимов Ю. М., Саламатов В. Г // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49, № 6. С. 62–67.
4. Klimchuk E. G. // Proc. 12th Int. Symp. on SHS. Texas, USA, 2013. P. 37–38.
5. Merson E., Vinogradov A., Merson D. L. // J. of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 645. P. 460–463.
6. Northrup C. J. M. Jr., Kass W. J., Beattie A. G. Sandia Laboratories Report SAND-77-0418C, 1977.
7. Wemple R. P., Kass W. J. Sandia Laboratories Report SAND78-1803, July 1979.
8. Cannelli G., Cantelli R. // J. of Appl. Phys. 1979. Vol. 50(9). P. 5666–5675.
9. Кузнецов А. А., Бережко П. Г., Кунавин С. М. и др. // Сб. тез. XV науч.-технич. конф. «Молодежь в науке». – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2016. С. 104.
10. Кузнецов А. А., Бережко П. Г., Кунавин С. М. и др. // Сб. докл. 11-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'16 JUNIOR» / Под ред. А. А. Юхимчука. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2017. С. 311–317.
11. Kuznetsov A. A., Berezhko P. G., Kunavin S. M. et al. Application of acoustic emission method to study metallic titanium hydrogenation process // Int. J. of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 22628–22632.

12. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях : справочник / Под ред. В. Н. Зубарева и др. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
13. Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. Т. 1. Основные принципы и классические методы / Пер. с франц. – М.: Мир, 1983.