

ВПЛИВ СТРУКТУРНОГО СТАНУ ЦИРКОНІЮ НА ПАРАМЕТРИ СОРБЦІЇ-ДЕСОРБЦІЇ ВОДНЮ

Д. В. ВІНОГРАДОВ, В. М. ВОЄВОДИН, М. А. ТИХОНОВСЬКИЙ,
І. В. КОЛОДІЙ, О. М. БОВДА

Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"

Досліджено взаємодію водню з цирконієм, що знаходиться в різних структурних станах – від нано- до крупнокристалічного. Визначено фазовий склад і структуру гідридів у наводнених цирконієвих зразках з різною вихідною мікроструктурою. Вивчено кінетику сорбції водню нанокристалічним цирконієм за різних температур і процеси десорбції за безперервного нагрівання у вакуумі. Встановлено, що температура початку поглинання, фазовий склад і кількість поглинутого водню істотно залежать від структурного стану цирконію.

Ключові слова: *йодидний цирконій, структурний стан, фазовий склад.*

Цирконій та його сплави можуть поглинати значну кількість водню, тому зацікавлюють як його накопичувачі [1–5]. Тут важливу роль відіграє не тільки воднева ємність матеріалів, а й кінетика процесів поглинання і виділення водню. З іншого боку, робочий ресурс цирконієвих матеріалів, які широко використовують в ядерній енергетиці, суттєво залежить від їх взаємодії з воднем [6–9]. Тому вивчити вплив різних параметрів на цю взаємодію цікаво і для водневої, і ядерної енергетики.

Зокрема, однією із найважливіших характеристик матеріалу є його структурний стан, який разом з градієнтом температур та напружень відіграє основну роль у поглинанні сплавом водню та його перерозподілі в результаті дифузії та утворення гідридних фаз. Виявлено [3] вплив структури на термодесорбцію водню, а також встановлено [4], що кількість водню, накопиченого цирконієвими зразками в аморфному стані, в 1,8 рази більша, ніж у мікрোকристалічному. Показано [9], що внаслідок холодної деформації цирконієвих сплавів збільшується розчинність водню. Однак дослідження впливу структури матеріалів на взаємодію з воднем досить обмежені. Нижче вивчено процеси поглинання й виділення водню зразками чистого цирконію, які перебувають у різних структурних станах, тобто суттєво різняться зерненою структурою. Особливу увагу приділено нано-структурному цирконію з розміром зерен менше 100 нм.

Матеріали та методика. Досліджували йодидний цирконій після електронно-променевого плавлення у високому вакуумі. Вихідний зливоч (99,98% Zr) мав крупнозернисту структуру (розмір зерен 1...5 мм). Щоб створити наноструктурний стан, використовували метод інтенсивної пластичної деформації (ІПД). На першому етапі зливки деформували за схемою осаджування–видавлювання [10]. При цьому їх нагрівали до температури 853 К, а загальна істинна деформація становила дві одиниці. Отриманий видавлюванням пруток діаметром 10 мм відпалювали при 853 К упродовж 3 h, внаслідок чого формувалася досить рівномірна полікристалічна структура з розміром зерен 5...15 μm . На другому етапі пруток холодною деформацією перетворювали в дріт діаметром 1 мм і сплющували в

Контактна особа: Д. В. ВІНОГРАДОВ, e-mail: vinogradov@kipt.kharkiv.ua

стрічку товщиною 250 μm , чого достатньо, щоб досягти наноструктурного стану з розміром зерен (субзерен) менше 100 nm [10]. Для отримання звичайного полікристалічного стану сильно деформовані стрічки відпалювали при 853 K упродовж 1 h, що призвело до рекристалізації і формування зерен розміром $\sim 20 \mu\text{m}$. Задля порівняльних досліджень використовували зразок крупнокристалічного цирконію, вирізаний з вихідного зливка. Зразки чистого цирконію досліджували у трьох структурних станах: крупнокристалічному (КК) – вихідний крупнокристалічний цирконій з розміром зерен 1...5 mm, полікристалічному (ПК) – стрічка з розміром зерен $\sim 20 \mu\text{m}$ та нанокристалічному (НК) – стрічка з розміром субзерен менше 100 nm. Всі зразки мали подібну геометрію.

Насичення зразків воднем вивчали на автоматизованій установці, виготовленій на базі гелієвого течошукача. Зразок поміщали в камеру, яку відкачували до тиску 0,013 Pa, після чого туди напускали водень під тиском $\sim 0,05 \text{ MPa}$. Випробовували в два етапи: I – безперервно нагрівали зразок зі швидкістю 8 degrees/min до 973...1023 K з подальшим охолодженням зі швидкістю від 20 до декількох degrees/min; II – швидко нагрівали до температури 713...1023 K, витримували впродовж 3 h та охолоджували за вказаним режимом. В обох випадках безперервно виміряли тиск у камері. Кількість поглинутого газу визначали за різницею тиску в камері до і після насичення, а також ваговим методом. Вихідну структуру і фазовий склад цирконієвих зразків після насичення воднем, а також кристалічну структуру утворених гідридів вивчали рентгенівським методом, використовуючи дифрактометр ДРОН-2 (K_{α} -випромінювання мідного анода). Десорбцію водню з наводнених зразків залежно від температури досліджували за допомогою мас-спектрометра MX-7203.

Результати та їх обговорення. Згідно з рентгеноструктурним аналізом (рис. 1) сильно деформованому стану властива одна фаза $\alpha\text{-Zr}$ з періодами кристалічної ґратки $a = 0,32394 \text{ nm}$ і $c = 0,514032 \text{ nm}$. Оцінка за Селяковим–Шерре-ром дає розмір області когерентного розсіювання у напрямку, перпендикулярному поверхні стрічки, $\sim 34 \text{ nm}$, що значно менше, ніж розмір зерен (субзерен) за даними електронної мікроскопії [10], яка визначає цей параметр у площині стрічки, а він може бути більшим, ніж у перпендикулярному напрямку.

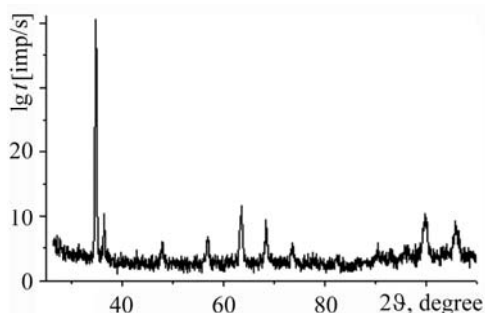


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Дифрактограма сильно деформованого (нанокристалічного) зразка цирконію.

Fig. 1. Diffractogram of severe deformed (nanocrystalline) zirconium.

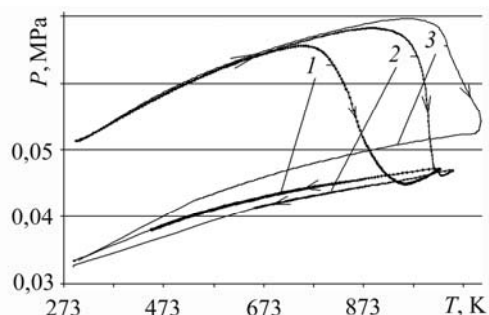


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Залежність тиску водню в камері від температури під час наводнювання зразків цирконію з різним структурним станом: 1 – сильно деформований нанокристалічний; 2 – полікристалічний; 3 – крупнокристалічний.

Fig. 2. Dependence of hydrogen pressure in a chamber on temperature during hydrogenation of zirconium specimens with different structure: 1 – severely deformed nanocrystalline; 2 – polycrystalline; 3 – macrocrystalline.

Побудовано (рис. 2) залежності тиску в камері від температури за безперервного нагрівання зразків цирконію, що перебувають у різних структурних станах. Виявлено істотний вплив структурного стану зразків на температуру початку інтенсивного поглинання водню T_0 (табл. 1).

Таблиця 1. Параметри сорбції водню цирконієм, що знаходиться в різних структурних станах, за неперервного нагріву та охолодження

Стан зразків	T_0 , К	Кількість водню M (%), поглинутого у циклі (об'єм водню за н.у. на кілограм сплаву)
НК	743	1,413 (0,157 m ³ /kg)
ПК	823	1,320 (0,146 m ³ /kg)
КК	973	0,637 (0,070 m ³ /kg)

Отже, температура початку інтенсивного поглинання водню для нанокристалічного цирконію значно нижча, ніж для звичайного матеріалу, а кількість поглинутого водню в циклі, за однакових температур, значно більша. Це може свідчити про важливу роль дифузії водню межами зерен, що повністю збігається з отриманими раніше даними [11]. Структура зразків суттєво впливає і на фазовий склад сформованих гідридів, що підтверджують дифрактограми, зняті після циклу нагрівання та охолодження в атмосфері водню (рис. 3 і табл. 2).

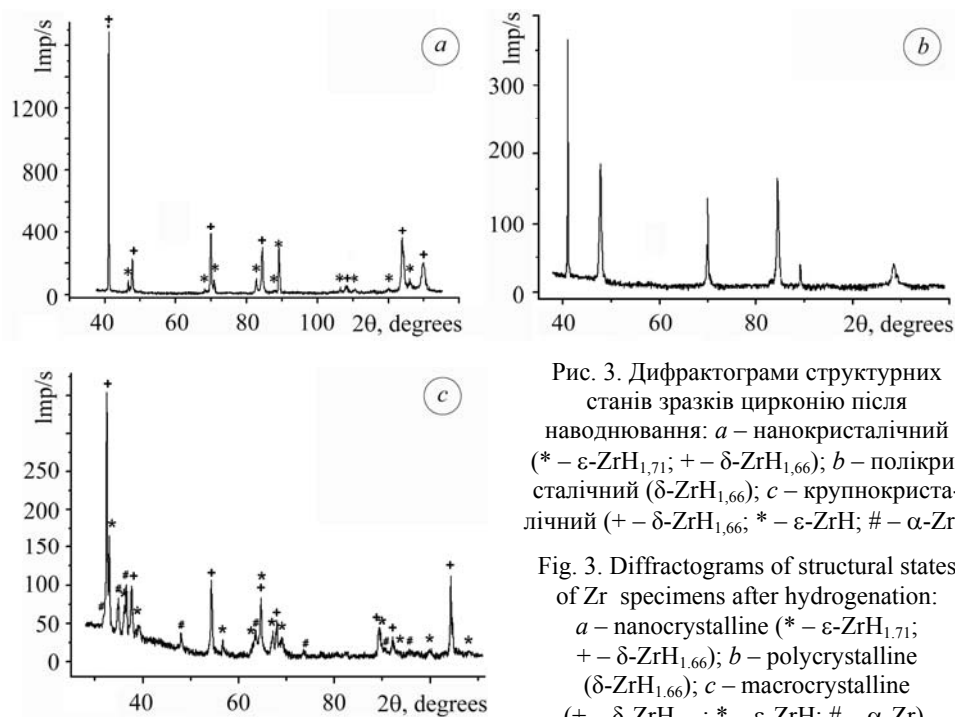


Рис. 3. Дифрактограми структурних станів зразків цирконію після наводнювання: *a* – нанокристалічний (* – ϵ -ZrH_{1,71}; + – δ -ZrH_{1,66}); *b* – полікристалічний (δ -ZrH_{1,66}); *c* – крупнокристалічний (+ – δ -ZrH_{1,66}; * – ϵ -ZrH; # – α -Zr).

Fig. 3. Diffractograms of structural states of Zr specimens after hydrogenation: *a* – nanocrystalline (* – ϵ -ZrH_{1,71}; + – δ -ZrH_{1,66}); *b* – polycrystalline (δ -ZrH_{1,66}); *c* – macrocrystalline (+ – δ -ZrH_{1,66}; * – ϵ -ZrH; # – α -Zr).

У зразках полікристалічного цирконію (табл. 2, № 2) після циклу наводнювання утворюється кубічний гідрид δ -ZrH_{1,66}. Водночас нанокристалічний зразок (№ 1), крім кубічного δ -гідриду, містить тетрагональний ϵ -гідрид зі збільшеним вмістом водню. Крупнокристалічний зразок (№ 3) трифазний і містить δ -гідрид, гідрид ZrH, а також чистий цирконій, тобто формування гідриду в ньому суттєво загальмоване. Істотна відмінність фазового складу зразків з різним розміром зерен ще раз свідчить про переважальну роль меж зерен у пришвидщенні насичен-

ня цирконію воднем. Загалом картина формування гідридів відповідає фазовій діаграмі системи Zr–H [12, 13].

Таблиця 2. Фазовий склад та параметри ґратки зразків з різною вихідною структурою після наводнювання

№ зразка	Структура вихідного зразка цирконію	Максимальна температура в циклі наводнювання, К	Фаза	Параметри ґратки, nm	Фазовий склад, mass. %
1	НК	973	ϵ -ZrH _{1,71} *	$a = 0,3457$; $c = 0,4579$	13,4
			δ -ZrH _{1,66}	$a = 0,4782$	86,6
2	ПК	1023	δ -ZrH _{1,66}	$a = 0,47821$	100
3	КК	973	δ -ZrH _{1,66}	$a = 0,47812$	54,3
			ZrH	$a = 0,45956$; $c = 0,49716$	19
			α -Zr	$a = 0,32361$; $c = 0,51517$	26,7

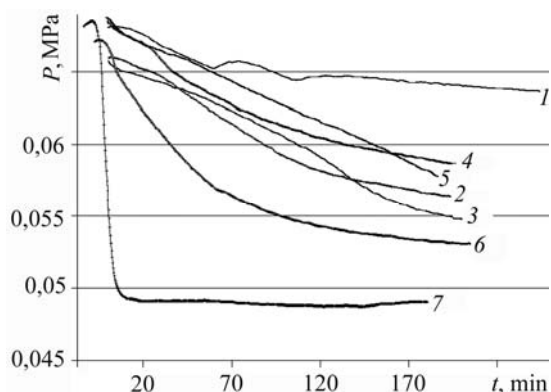
Примітки: ϵ -ZrH_x – тетрагональний гідрид (тип ThH₂); δ -ZrH_x – кубічний (тип CaF₂); ZrH – тетрагональний.

* – кількість водню отримано апроксимацією літературних даних за параметрами ґратки з бази ICDD PDF.

Побудовано (рис. 4) залежності тиску водню в камері від часу витримки за різних температур (експеримент II) для нанокристалічних зразків. Виявлено, що при температурах витримки 898 та 923 К поглинання починається до виходу на стаціонарний режим температури, що відповідає умовній точці $t = 0$. При цьому швидкість поглинання водню у цьому температурному проміжку різко збільшується. Кількість водню, поглинутого нанокристалічним цирконієм за ізохронної витримки при різних температурах (час витримки 3 h, вихідний тиск водню близько 0,05 МПа), така: при 713 К – 0,9 mass.%; при 753 – 1,01; при 773 – 1,12; при 823 – 1,17; при 873 – 1,1; при 898 – 1,47; при 923 – 1,68 mass. %.

Рис. 4. Кінетика сорбції водню нанокристалічним цирконієм за різних температур:
1 – 713 К; 2 – 753; 3 – 773; 4 – 823;
5 – 873; 6 – 898; 7 – 923 К.

Fig. 4. Kinetics of hydrogen sorption by nanocrystalline Zr at different temperatures:
1 – 713 К; 2 – 753; 3 – 773; 4 – 823;
5 – 873; 6 – 898; 7 – 923 К.



Вже при 713 К кількість поглинутого водню досить велика. Зауважимо, що витримували також у водні при 573 К упродовж 3 h нанокристалічний цирконій. Але і контролем тиску, і рентгеноструктурним аналізом суттєвого наводнювання за цієї температури не виявили. Досліджували також процеси виділення водню у вакуумі із нанокристалічних зразків, які насичували при різних температурах (рис. 5).

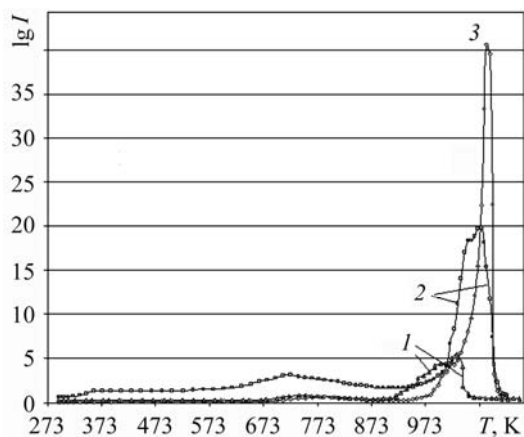


Рис. 5. Залежність відносної інтенсивності десорбції водню у вакуумі від температури для нанокристалічних цирконієвих стрічок, наводнених за різних температур T упродовж 3 h: 1 – 713 К; 2 – 823; 3 – 923.

Fig. 5. Dependence of hydrogen desorption intensity on vacuum on temperature for the nanocrystalline Zr strips, hydrogenated at different temperatures T for 3 h: 1 – 713 К; 2 – 823; 3 – 923.

Отже, з ростом температури наводнювання піки виділення водню збільшуються. Підвищується також їх температура. Як показали рентгенівські дослідження, зразок, наводнений при 713 К, складається з трьох фаз: ZrH, δ -гідриду та цирконію, імовірно, твердого розчину водню в цирконії. Тут при температурі близько 723 К зафіксовано слабкий, але широкий пік, що, очевидно, пов'язано з виділенням водню, що знаходиться у тілі зерен та на їх межах у вигляді твердого розчину. Наступний пік теж розтягнутий і починається при температурі близько 923 К, досягаючи максимуму при 1003 К. На нього накладається ще один пік з максимумом при 1033 К, який, найімовірно, відповідає розпаду метастабільного гідриду ZrH, а з максимумом при 933 К – розпаду δ -гідриду.

Для зразка, витриманого при 823 К, характерні два піки з максимумами при 1053 та 1073 К, що відповідає, ймовірно, розпаду ZrH і δ -гідриду. Зразку, одержаному після витримки у водні при 923 К, властивий один вузький високий пік при 1078 К, який відносимо до розпаду кубічного δ -гідриду. Деякі розбіжності в температурах максимумів виділення водню під час розпаду гідридів у зразках, насичених при різних температурах, можна пов'язати як з різним складом гідридів (у межах області гомогенності), так із неоднаковим їх структурним станом. Якійсно це підтверджують результати рентгенівського фазового аналізу та довідникові [13].

Наведені вище експериментальні дані засвідчують важливу роль меж зерен у кінетиці поглинання водню цирконієм, формуванні та розпаду гідридів. Це, ймовірно, зумовлено пришвидшеною дифузійною водню межами [11] та переважним зародженням гідридів там і подальшим їхнім ростом у тіло зерна. Щоб з'ясувати механізми, які контролюють зародження й ріст гідридів у нанокристалічних матеріалах, необхідні подальші дослідження.

ВИСНОВКИ

Температура початку активного поглинання водню цирконієм суттєво залежить від структурного стану зразків і знижується з подрібненням зерен. Зі зменшенням розміру зерен цирконію збільшується кількість водню, поглинутого під час нагрівання та охолодження зразків в атмосфері водню. Обидва факти пов'язані з великою протяжністю та значним ступенем нерівноважності меж зерен, особливо у наноструктурному цирконії. Тому у наноструктурному цирконії, отриманому методом інтенсивної пластичної деформації, суттєво пришвидшується дифузія водню і полегшуються процеси зародження та росту гідридів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие водорода с цирконием, находящимся в различных структурных состояниях – от нано- до крупнокристаллического. Определен фазовый состав и структура гидридов в наводороженных образцах циркония с различной исходной микроструктурой. Изучены кинетика сорбции водорода нанокристаллическим

цирконием при различных температурах и процессы десорбции при непрерывном нагреве в вакууме. Установлено, что температура начала поглощения, фазовый состав и количество поглощенного водорода существенно зависят от структурного состояния циркония.

SUMMARY. The interaction between hydrogen and zirconium, in different structural states: from nano- to macrocrystalline were investigated. The phase composition and structure of hydrides in hydrogenated zirconium samples with different initial microstructure were determined. The kinetics of hydrogen sorption by nanocrystalline zirconium under different temperatures and desorption processes during continuous heating in a vacuum were investigated. It was found that the structural state of zirconium affects significantly the temperature of the beginning of absorption, the phase composition and the amount of absorbed hydrogen.

Робота виконана за часткової підтримки Українського науково-технологічного центру, грант № 4960.

1. *Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках / В. М. Ажажа, М. А. Тихоновский, А. Г. Шепелев и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2006. – № 1 (15). – С. 145–152.*
2. *Воденьсорбційні властивості сплавів на перетинах ZrV_2 – $ZrAl_2$ та ZrV_2 – $ZrGa_2$ / О. Курило, Ю. Вербовицький, О. Мякуш та ін. // Вісник Львів. держ. ун-ту. Сер. хім. – 2009. – № 50. – С. 126–132.*
3. *Рябов О. В. Взаємозв'язок структура–властивості на прикладі термодесорбції водню з вибраних інтерметалічних гідридів на основі цирконію та РЗМ // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – 45, № 5. – С. 43–48.*
(*Ryabov O. V. Relationship between the structure and properties for an example of the thermal desorption of hydrogen from selected intermetallic hydrides based on zirconium and rare-earth metals // Materials Science. – 2009. – 45, № 5. – P. 655–662.*)
4. *Обратимое хранение водорода аморфными и кристаллическими сплавами / М. А. Буракова, В. Г. Баранов, И. И. Чернов и др. // Перспективные материалы. – 2011. – Т. 1. – С. 23–28.*
5. *Виноградов Д. В., Бовда О. М., Тортика О. С. Вплив структурного стану стопу Zr–Ni на параметри сорбції-десорбції водню // Металлофізика и новейшие технологии. – 2011. – 33, спецвып. – С. 307–314.*
6. *Калин Б. А., Шмаков А. А. Поведение водорода в реакторных сплавах циркония // Материаловедение. – 2005. – № 10. – С. 50–56.*
7. *Накопление и удержание водорода и дейтерия в сплавах циркония и низколегированных сталях с добавками геттерных сплавов на основе циркония / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, И. Е. Копанец и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2006. – № 1 (15). – С. 41–48.*
8. *Защита циркония от наводороживания / Ю. В. Дубровский, И. А. Хазов, В. Д. Калантаров, Б. В. Шаров // 7-ая Росс. конф. по реакторному материаловедению. – Дмитровград, Россия, 8–12 сент. 2003. – С. 153.*
9. *Иванова С. В. Воздействие водорода на циркониевые сплавы для реакторов на тепловых нейтронах: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М., 2004. – С. 19.*
10. *Наноструктурный цирконий: особенности формирования структуры при интенсивной пластической деформации / В. М. Ажажа, И. М. Неклюдов, М. А. Тихоновский и др. // Тр. XVIII Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. – Украина, Алушта, сент. 2008. – С. 146–147.*
11. *Kinetics of Hydrogen in Zr–H and Zr–D Systems / A. Grib, G. Khadzhay, B. Merisov et al. // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2010. – 35. – P. 5442–5447.*
12. *Beck R. L. Thermophysical Properties of Zirconium Hydride // Trans. Am. Soc. Metals. – 1962. – Q 55. – P. 556–564.*
13. *Андреевский П. А. Материаловедение гидридов. – М.: Металлургия, 1980. – С. 33.*

Одержано 19.11.2012