

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

**Пишук В.К., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Лотоцкий М.В.,
Швачко Н.А., Майстренко М.И.**

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

Введение

Водородная энергетика – энергетика будущего, призванная прийти на смену существующей энергетической системе. Энергия ископаемых топлив должна быть заменена другими видами энергии. Во время переходного периода для получения водорода будут использоваться атомные электростанции. Безопасность атомных электростанций зависит от многих факторов, в том числе от конструктивных элементов, способных работать внутри реактора.

При подборе материалов для изготовления твэлов и конструктивных элементов первой стенки особое внимание уделяется их взаимодействию с плазмой, особенно водородной.

В настоящей работе описывается компьютеризированная установка, позволяющая изучать взаимодействие водородной плазмы с различными материалами.

Экспериментальная установка

Микровесовая вакуумная плазмо-химическая установка предназначена для исследования кинетики атомарного и молекулярного взаимодействия газов с твердыми телами (металлами, тугоплавкими и композиционными материалами) термогравиметрическим методом со ступенчатым изменением температуры до 1500 К. Интервал давлений от 1 до $1 \cdot 10^5$ Па. Чувствительность весов – $1 \cdot 10^{-5}$ г.

Система обеспечивает возможность комбинирования при проведении экспериментов (как в закрытом объеме, так и в газофазном потоке) над материалом образца, подвергающимся воздействию молекулярных и атомарных газов. С помощью термогравиметрического метода с высокой степенью точности можно измерять как массу образца, так и скорость ее изменения в процессе испытаний [1, 2].

Основные особенности установки:

- ступенчатое изменение температуры от 300 до 1500 К;
- контроль мощности высокочастотного генератора, обеспечивающий высокую степень точности изменения степени атомизации газовой фазы (от 0 до 25%);
- автоматический мониторинг изменения массы образца, что позволяет определять медленные и быстрые процессы;
- параметры работы установки посредством системы сбора данных и коммутации Agilent 34970A

записываются и обрабатываются в компьютере.

На рис. 1 приведена принципиальная схема микровесовой вакуумной плазмо-химической установки. Вакуумная система изготовлена из стекла и кварца. Система соединена с узлами установки посредством металло-стеклянных соединений. Система откачивается до 10^{-4} Па с использованием вакуумного поста 9, соединенного с системой через азотную ловушку 18.

Давление газа в системе контролируется мембранным манометром 3, а также ионизационным и термоэлектрическим вакуумметрами. Показания последнего переводятся в соответствующие давления газов с помощью таблиц, базирующихся на данных, полученных с использованием манометра МакЛеода в качестве калиброванного устройства. Система снабжена специальным резервуаром 2 для накопления очищенного газа при атмосферном давлении. Давление процесса контролируется игольчатым натекалем 5, позволяющим поддерживать давление газа в системе от атмосферного до $5 \cdot 10^{-4}$ Па.

Газы в рабочем объеме атомизируются безэлектродным разрядом высокочастотного генератора 6 (мощностью 200 Вт). Индуктор 7 расположен на ответвлении трубы реактора на расстоянии более 15 см от обрабатываемого образца. Благодаря конструкции генератора возможно ступенчато изменять рабочую частоту в пределах 1...10 МГц и выходную мощность. Изменение мощности, в свою очередь, позволяет обеспечить изменение степени атомизации газов от 1 до 25%. Защита от высокочастотного излучения осуществляется индуктором, экранируемым заземляющей медной сетчатой оболочкой. Концентрация атомов газа определяется манометром Вреде.

Автоматический датчик (микровесы МакБэйна) определяет изменение длины кварцевой спирали 11, расположенной в реакционном объеме, и позволяет измерять массу образца 15. Термостатирование спирали с точностью 0,1 К обеспечивается водяной рубашкой. Согласно [3, 4], датчик изготовлен в виде маленького флажка, прикрепленного к кварцевому волокну. Отклонение флажка от положения равновесия приводит к изменению степени освещенности фоторезистора и к разбалансировке по току, который подается на регистрирующее устройство.

Установка обеспечивает возможность:

- поиска и идентификации твердых фаз с целью определения того, состоит исследуемая реак-

ция из одной стадии или же из последовательности стадий, которые необходимо выявить;

- определения последовательности возможных состояний конечной твердой фазы, которая может остаться не выявленной при исследовании кинетики на основании данных о выделении или абсорбции газа [4-36].

Исследования можно проводить как в молекулярных, так и атомизированных газах. Во многих процессах замена плазмо-химических операций (O, N, H, Ar*, He*...) на технологические операции, осуществляющиеся в газовой фазе (O₂, N₂, H₂, Ar, He...), обеспечивает более полное прохождение процессов в сочетании со снижением температуры обработки материала на 200...300 К при давлении газовой среды 1...100 Па, а также с уменьшением времени.

Получаемые экспериментальные данные можно использовать в фундаментальных исследованиях и при разработке технологий по

новым материалам, покрытиям и т.д., а также при определении оптимальных условий их получения.

Литература

1. Matysina ZA, Schur DV, Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerenes, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
2. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko SYu, Schur DV, The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
3. Schur DV, Dubovoy AG, Zaginaichenko SYu, Savenko AF, Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase, Extended Abstracts, An International Conference on Carbon Providence (Rhode Island, USA): American Carbon Society, 196-8, 2004,
4. Isayev KB, Schur DV, Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1129-1132, 1996, Pergamon
5. Zaginaichenko Svetlana Yu, Schur Dmitry V, Matysina Zinaida A, The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials, Carbon, 41, 7, 1349-1355, 2003, Elsevier
6. Shul'ga YuM, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga NYu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV, On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/Interperiodica
7. Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV, Hydrogen solubility in alloys under pressure, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon
8. Schur DV, Lyashenko AA, Adejev VM, Voitovich VB, Zaginaichenko S Yu, Niobium as a construction material for a hydrogen energy system, International journal of hydrogen energy, 20, 5, 405-407, 1995, Elsevier
9. Nikolski KN, Baturin AS, Bormashov VS, Ershov AS, Kvacheva LD, Kurnosov DA, Muradyan VE, Rogozinskiy AA, Schur DV, Sheshin EP, Field emission investigation of carbon nanotubes doped by different metals, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 123-130, 2004, Springer Netherlands
10. Schur DV, Lavrenko VA, Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, Vacuum, 44, 9, 897-898, 1993, Pergamon
11. Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SY, Adejev VM, Voitovich VB, Phase transformations in metals hydrides, Hydrogen energy progress, 2, 1235-1244, 1996, UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA
12. Zaginaichenko SYu, Matysina ZA, Schur DV, The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1073-1083, 1996, Pergamon
13. Tarasov Boris P, Shul'ga Yuriy M, Lobodyuk Oleksander O, Onipko Oleksiy, Hydrogen storage in carbon nanostructures, International Symposium on Optical Science and Technology, 197-206, 2002, International Society for Optics and Photonics
14. Матысина ЗА, Загинайченко СЮ, Щур ДВ, Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах, 2006, Laboratory 67
15. Lytvynenko, Yu M, Schur, DV, Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal, Renewable energy, 16, 1, 753-756, 1999, Pergamon
16. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Baranowski, Bogdan, Shpak, Anatoliy P, Skorokhod, Valeriy V, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Crimea, Ukraine, September 14-20, 2003, 172, 2006, Springer Science & Business Media
17. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Trefilov, VI, Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides, 82, 2002, Springer Science & Business Media
18. N.S. Anikina, S.Y. Zaginaichenko, M.I. Maistrenko, AD Zolotarenko, G.A. Sivak, D.V. Schur, L.O. Teslenko. Spectrophotometric Analysis of C 60 and C 70 Fullerenes in the Toluene Solutions / Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials // 2004, V. 172 NATO Science Series II. - P. 207-216
19. Чеховский А.А., Загинайченко С.Ю. Подсоновый В.И., Адеев В.М., Дубовой А.Г., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М.. Электросинтез фуллеритов / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 214-218 (4-8 июня 2002 г., Минск).
20. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. Особенности процессов дугового синтеза углеродных наноматериалов. / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004),

Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 121.

21. Залуцкий В.П., Дубовой А.Г., Щур Д.В., Золотаренко А.Д. Рентгеноструктурный метод исследования и диагностики углеродных наносистем / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 372.

22. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. К вопросу дугового синтеза углеродных наноматериалов / Сб. тезисов 3-ей Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», М.: Изд. МГУ, 2004, С.110.

23. В.М., Коваль А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Ориентированные углеродные нанотрубки, полученные каталитическим пиролизом ацетилена / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП «Технопринт», 2002, С. 204-207 (4-8 июня 2002 г., Минск).

24. Каверина С.Н., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Матысина З.А., -Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Получение углеродных нанотрубок, заполненных переходными металлами / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП «Технопринт», 2002, С. 208-211 (4-8 июня 2002 г., Минск).

25. Каверина С.Н., Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Золотаренко А.Д. Заполнение углеродных нанотрубок переходными металлами / Материалы 1-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 17-19 октября 2002 г., Москва: Изд. Ратмир-Вест, 2002, С. 213.

26. Савенко А.Ф., Боголепов В.А., Каверина С.Н., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Пишук В.К. Метод синтеза спиралеподобных углеродных нанотрубок / Труды 8-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Судак, Крым, Украина, сентябрь 14-20, 2003, С. 416-417.

27. Куций В.Г., Золотаренко А.Д., Боголепов В.А., Щур Д.В., Лысенко Е.А. Углерод-марганцевый электрод на основе наноструктурного углерода для источников тока / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 120.

28. Симановский А.П., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Щур Д.В. Синтез углеродных наноматериалов плазменнодуговым методом / Сб. тезисов кон-

ференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 127.

29. Майстренко М.И., Аникина Н.С., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Сивак Г.А., Щур Д.В., Определение коэффициентов экстинкции растворов C60 и C70 с помощью эвм, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 598-599, 2003

30. Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Майстренко М.И., Сивак Г.В. Щур Д.В., Количественный анализ толуольных растворов фуллеренов C60 и C70 спектрофотометрическим методом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 620-621, 2003

31. Золотаренко А.Д., Савенко А.Ф., Антропов А.Н., Майстренко М.И., Никуленко Р.Н., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Скороход В.В., Щур Д.В., Степанчук А.Н., Бойко П.А. Влияние природы материала стенки реактора на морфологию и структуру продуктов дугового распыления графита, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 424-425, 2003

32. Щур Д.В., Астратов Н.С., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Защита ценных бумаг с помощью фуллеренов, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 832-833, 2003

33. Янкович В.Н., Золотаренко А.Д., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В., Особенности использования люминофоров в источниках света с холодным катодом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 853, 2003,

34. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, Т.И. Шапошникова, И.В. Ляху, Л.И. Копылова, А.Д. Золотаренко, Использование фуллеренов для защиты ценных бумаг, Труды VII Международной Конференции НАНСИС-2004, 124, 2004

35. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, И.В. Ляху, Б.П. Тарасов, Ю.М. Шульга, А.Д. Золотаренко, Введение фуллеренов в ценные бумаги, Труды Международной Конференции Углеродные фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, Москва, Россия, 46, 2004

36. D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, A.F. Savenko, V.A. Bogolepov, S.N. Koverina, A.D. Zolotarenko, Helical carbon nanotubes, International conference Carbon "Carbon 04", Providence, Rhode Island, USA, 187, 2004

Работа выполнена при поддержке Научно-Технологического Центра в Украине, проект №Uzb-131.

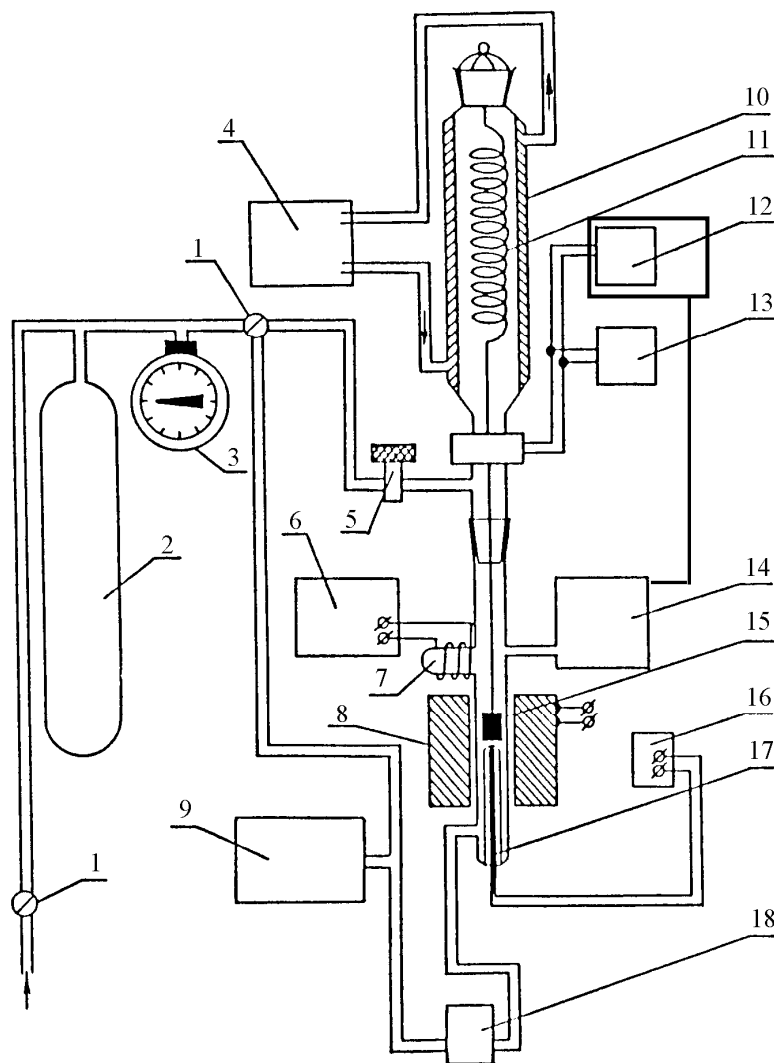


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

1 - вакуумный кран; 2 - резервуар с чистым газом; 3 - манометр; 4 - жидкостный термостат; 5 - игольчатый натекаль; 6 - комплекс приборов, обеспечивающих атомизацию газа (ВЧ-генератор, частотомер, устройство для регулировки и поддержания стабильной мощности генератора); 7 - индуктор; 8 - электропечь; 9 - вакуумный пост; 10 - термостатирующая рубашка; 11 - кварцевая спираль; 12 - компьютер с системой сбора данных и коммутации Agilent 34970A; 13 - источник питания; 14 - система измерения давления и степени атомизации; 15 - образец; 16 - система, позволяющая с заданной скоростью изменять температуру; 17 - платиновая термопара; 18 - азотная ловушка.