

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Ti С АТОМАРНЫМ ВОДОРОДОМ

Матысина З.А.*, Загинайченко С.Ю., Щур Д.В.

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Лаборатория №67,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

* Fax: 38 (044) 424-0381, E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

Введение

Использование ядерных реакторов в водородном цикле предполагает их безопасную работу, важным условием которой является владение информацией о процессах, протекающих в объеме материалов элементов конструкции реактора.

Поэтому теоретические исследования фазовых превращений в Ti при его взаимодействии с водородом особенно важны.

В настоящей работе с позиций молекулярно-кинетической теории рассматриваются термодинамические условия фазовых превращений в Ti, протекающих при его взаимодействии с водородом.

Обсуждение результатов

В работе изучаются фазовые переходы типа $\alpha \Rightarrow \beta \Rightarrow \gamma$, наблюдаемые в титане в области температур 573-1173K. С этой целью рассчитываются свободные энергии фаз, оценивается их концентрационная зависимость, устанавливаются условия, при которых возможна реализация каждой из фаз α , β , γ , и с использованием графиков концентрационных зависимостей свободных энергий фаз при разных температурах строится диаграмма состояния, которая качественно согласуется с экспериментальной для гидрида титана.

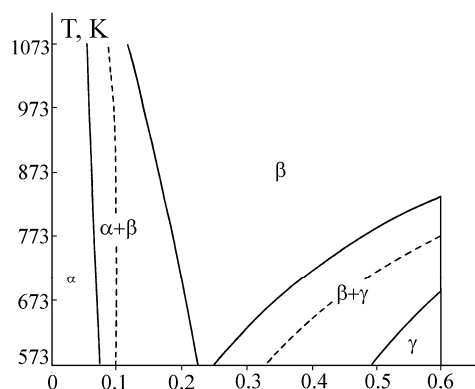
Расчет свободных энергий выполнен на базе молекулярно-кинетических представлений в предположении геометрической идеальности кристаллических решеток фаз с учетом межатомных взаимодействий для ближайших пар, а также наличия атомного порядка в распределении атомов водорода по тетраэдрическим и октаэдрическим междоузлиям [1-36].

Рассматриваются слагаемые свободных энергий, зависящие от энергий взаимодействия атомов водорода с атомами металла и между собой и зависящие от характера распределения атомов водорода по тетраэдрическим и октаэдрическим междоузлиям. Междоузлия принимаются соответственно первого и второго типа, при этом законными для атомов водорода будут тетраэдрические междоузлия.

Из рисунка видно, что: 1) концентрационная область существования α фазы слабо сужается с повышением температуры, 2) концентрационные области двух фаз $\alpha + \beta$ и фаз $\beta + \gamma$ также сужаются с повышением температуры, 3) концентрационная область существования β фазы значительно увеличивается с ростом температуры, 4) γ фаза существует в небольшом темпера-

турном и концентрационном интервалах. При этом γ фаза не является стабильной, поскольку свободная энергия $f_\gamma(x)$ в рассматриваемом интервале концентраций не обладает минимумом, который соответствовал бы равновесному состоянию системы. По этой причине экспериментально γ фаза не всегда была выявлена. Существование γ фазы отмечается только в некоторых работах.

Рис. Теоретическая диаграмма состояния системы Ti-H, построенная по точкам пересечения графиков свободных энергий и точкам общих касательных к ним. Сплошные кривые, которые построены по точкам общих касательных кривых $f_\alpha(x)$, $f_\beta(x)$ и $f_\gamma(x)$, определяют фазовую диаграмму с учетом существования двухфазности состояния системы. Пунктирные кривые, которые построены по точкам пересечения кривых $f_\alpha(x)$, $f_\beta(x)$ и $f_\gamma(x)$, определяют фазовую диаграмму без учета существования двухфазных областей системы.



Выводы

Таким образом, статистическая теория гидридов металлов и сплавов позволяет объяснить и обосновать твердофазные превращения, инициированные водородом, а также оценить температуры этих превращений.

Выполненные расчеты позволили установить концентрационные интервалы существования α -, β -, γ -, δ -, ϵ -фаз гидрида титана, объяснить закономерности изменения концентрационных интервалов этих фаз с изменением температуры, а также приблизительно оценить энергетические параметры, при значениях которых могут реализоваться фазовые переходы $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$. При этом получено качественное соответствие теоретической диаграммы состояния с экспериментальной для гидрида титана.

Все отмеченные закономерности согласуются с экспериментальными данными по построению диаграммы состояния системы титан-водород.

Литература

1. Matysina ZA, Schur DV, Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, 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 an 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. Подсосонный 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-ции «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 конференции «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 АД, Савенко АФ, Антропов АН, Майстренко МИ, Никуленко РН, Власенко АЮ, Пишук ВК, Скороход ВВ, Щур ДВ, Степанчук АН, Бойко ПА, 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. Zolotareno, Helical carbon nanotubes, International conference Carbon "Carbon 04", Providence, Rhode Island, USA, 187, 2004

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Научно-технологического центра в Украине, проект № Uzb-131.