

НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ ПРИ ЕГО ОБЛУЧЕНИИ НЕЙТРОНАМИ

Чжоу Хао, Сюй Шупэн

Научный руководитель: профессор В.В. Ларионов, профессор В.А. Варлачев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 326766782@qq.com

ACCUMULATION OF HYDROGEN IN TITANIUM UNDER IRRADIATION WITH NEUTRONS

Zhou Hao, Xu Shupeng

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Larionov, Prof., Dr. V.A. Varlachev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 326766782@qq.com

***Abstract.** The course of the nuclear reaction in titanium under neutron irradiation with formation of hydrogen was experimentally confirmed. Additional hydrogen and gamma quanta with an energy of 889 and 1120 keV are observed. The gamma-field effect should be taken into account when creating neutron protection based on titanium borides. The irradiation of titanium leads to a change in the thermoelectric power to 20%.*

Введение. При проникновении в титан в процессах плавки, обработки и эксплуатации, водород оказывает как негативное влияние, например охрупчивание, так и положительное влияние, пластифицируя металл [1]. Водородное охрупчивание является проблемой для авиа- и ракетостроения, химической и нефтегазовой промышленности. Как известно гидриды титана и циркония с высоким содержанием водорода используются в контейнерах сухого хранения отработанного ядерного топлива. Отмечается, что использование водородсодержащих материалов в качестве защиты от нейтронов обусловлено высоким содержанием водорода в них. Отмечается и то обстоятельство, что в свободном состоянии сечение рассеяния тепловых нейтронов водородом составляет 38 барн, а в связанном состоянии в парафине – 80 барн. Однако эти материалы нельзя использовать при высоких температурах, которым присущи процессы в ядерных реакторах. Поэтому актуальной проблемой является создание гидридов металлов с повышенным содержанием водорода. С другой стороны высокое содержание водорода ведет к охрупчиванию и разрушению стенок контейнеров. Соотнесение защитных и прочностных характеристик материалов, исследование процессов получения материалов с указанными свойствами представляет дополнительную актуальную проблему. Для защиты получают гидриды с повышенным содержанием водорода до $(12 \div 15) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Гидрид титана $\text{TiH}_{3,7}$ содержит Ti – 92.65%, H – 7.35 %, гидрид циркония ZrH_2 соответственно Zr – 97.33%, H – 2.67%. В США и Западной Европе распространенным является материал RX – 277 (плотность 1. 67 г/см³). Состав, % H – 3.37; В – 1.56; O – 58.85; Na – 0.59%; Mg – 0.3; Al – 23.91; Si – 2.13; S – 0.19; Fe – 0.19. Другой проблемой является использование соединений титана на основе бора для радиационной защиты (от нейтронов) [2].

Еще одна проблема состоит в том, что при введении водорода в титан существует предел насыщения. При обычном насыщении реакция идет по уравнению $\text{Ti} + \text{H}_2 = \text{TiH}_2$, где один атом титана присоединяет не 4 атомы водорода, а два, . т. е. TiH_2 , а не TiH_4 . Наш метод позволяет увеличивать

возможности водородного насыщения титана. Это вызвано тем, что наличие дефектов в металлах и сплавах оказывает влияние на параметры поглощения и распределения водорода в материалах. Целью работы является исследование реакции насыщения титана водородом под действием нейтронного облучения и применения термоэдс для контроля и анализа наводороживания титана в различных условиях.

Материалы и методы. Для исследования применяли образцы размером 20x20x1мм из титанового сплава ВТ1-0. Сплав имеет следующий состав [% wt.]: 0.18 Fe; 0.1 Si; 0.07 C; 0.12 O; 0.01 H; 0.04 N. Наводороживание осуществлялось по методу Сивертса [3]. После насыщения были проведены измерения концентрации водорода при помощи анализатора водорода RHEN602 фирмы LECO. Измерение величины термоэдс проводили на установке [3] с электродом из золота. Облучению резонансными нейтронами (энергия 0.1 МэВ) подвергли образцы титана, насыщенного до следующих концентраций: 1- СН=0,05%, 2- СН=0,06%, 3- СН=0,07%, 4 - СН=0,00%. Использовали канал ядерного реактора со следующими параметрами: Нейтронный поток $\Phi_n = 2 \times 10^{15} \text{ н/см}^2 \cdot \text{с}$, где А – активность образца титана после облучения. При облучении титана резонансными нейтронами протекает реакция: $Ti_{22}^{46} + n_0^1 \rightarrow Sc_{21}^{46} + p_1^1 + \gamma$ (1). Период полураспада скандия равен 84 дня. Количество водорода в облученном образце титана после облучения может соответствовать содержанию изотопа Ti_{22}^{46} в естественном техническом титане. Протоны могут захватывать электрон и превращаться в водород $p_1^1 + e_1^0 \rightarrow H_0^1$ (2). Далее образуется молекулярный водород $H^1 + H^1 \rightarrow H_2$ (3). Образцы после облучения анализировали методом термоэдс. Гамма-спектр измеряли на гамма-спектрометре CANBERRA с ППД из сверхчистого германия. Объем детектора 42,6 кубических см. Энергетическое разрешение детектора равно 1,9 кэВ по гамма-линии с $E = 1,33 \text{ МэВ}$.

Теоретическая часть. Зависимость термоэдс для металлов имеет довольно сложный характер. На её величину влияет облучение нейтронами в связи с тем, что происходит рассеяние на дополнительных атомах водорода, а также, возможно на эффективном поле гамма квантов. В общем случае её величина определяется формулой $E = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[\frac{1}{N_d} \frac{\partial N_d}{\partial \varepsilon} - \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial E} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}$ (4), где k_B — постоянная Больцмана; T –

температура; e и ε – соответственно, заряд и энергия электрона; N_d — плотность электронных состояний в d-зоне; F – площадь поверхности Ферми; ε_F – энергия Ферми. Изменение термоэдс при внедрении водорода определяется изменением первого члена (4). Величина $dN_d/d\varepsilon$ зависит от плотности электронных состояний в d-зоне и с приближением уровня Ферми к верхней границе зоны становится отрицательной. Если проводимость определяется рассеянием на дефектах, то E_s равна (формула Звягина):

$$E_s = \frac{k_B}{e} k_B (T_0 T)^{1/2} \frac{\partial(\ln g(E_F))}{\partial E} \quad (5), \text{ где } g(E_F) - \text{плотность состояний на уровне Ферми.}$$

Поэтому анализ проводят путем построения зависимостей $E(T/2)$ и $E(1/T)$. Температуры, при которых происходит отклонение от основной зависимости изменяются в пределах от 300 К до 360 К. При повышении T величина термоэдс асимптотически зависит от температуры [3]:

$$E(T)_k = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \frac{\partial(\ln g(E_F))}{\partial E} \rightarrow (6).$$

Экспериментальная часть. Измерение термоэдс образцов титана. В табл.1 приведены результаты измерения термоэдс титана ВТ1-0 до и после облучения нейтронами.

Таблица 1

Изотерма (334 К) термоэдс наводороженного титана ВТ1-0 до и после облучения нейтронами

w_t (mass. %)	0.042	0.05	0.06	0.07	0.365
мВ (до)	0.315	0.176	0.123	0.123	0.346
мВ (после)	0.382	0.190	0.144	0.163	–

В гамма-спектре наводороженного и облученного образца наблюдается две линии. Гамма-спектр образца с содержанием водорода 0.05% имеет следующие характеристики. Время измерения гамма-спектра 300 секунд. Площадь пика Sc^{46} с энергией 889 кэВ равна $1,95 \cdot 10^4$, а с энергией 1120 кэВ – $1,55 \cdot 10^4$.

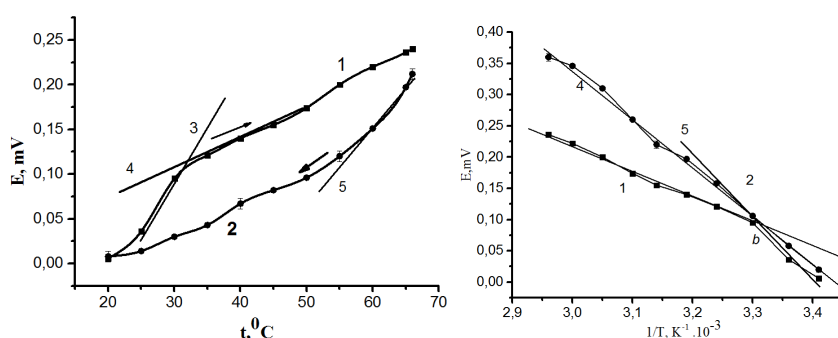


Рис. 1. Зависимость величины термоэдс от температуры (1- нагревание, 2 – охлаждение, 3, 4 касательные к кривой 1, 5 – касательная к кривой 2) и Зависимость величины термоэдс от $1/T$ (1 - концентрация водорода CH – 0.07%, 2 – 0.7%, 3, 5 – касательные к кривой 1; 4 – касательная к кривой 2, b – точка перегиба кривой 1)

Наблюдали изменение площади петли гистерезиса до и после облучения образца нейтронами. Это изменение пропорционально концентрации водорода.

Выводы. Экспериментально подтверждено протекание ядерной реакции в титане при облучении нейтронами с образованием водорода. Наблюдаются гамма-кванты с энергией 889 и 1120 кэВ. Эффект гамма-поля необходимо учитывать при создании нейтронной защиты на основе боридов титана. Наводороживание титана с последующим облучением приводит к изменению величины термоэдс до 20%, что может быть использовано для оперативного неразрушающего контроля материалов атомной энергетики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаранин Г.В., Ларионов В.В., Слярова Е.А. Диффузия водорода в металлах под действием ионизирующего и акустического излучения. Депонированная рукопись № 66-В2010 15.02.2010.
2. Важенин А.В. Радиационная онкология. Организация, тактика, пути развития. М.: Изд-во РАН, 2003. 236 с.
3. Патент Украины № 25785. Морозов И., Скороход В. Способ насыщения материалов газами. Бюлл. 3 13. 2007.