

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.44:546.821:546.8:539.12

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ - ВОДОРОД

С. К. ДОЛУХАНЫАН, В. Ш. ШЕХТМАН¹, Х. С. АРУТЮНЯН²,
Н. Н. АГАДЖАНЫАН, А. Г. АЛЕКСАНЫАН, А. Г. АКОПЯН, К. А. АБРАМЯН,
В. С. АЙРАПЕТЯН², О. П. ТЕР-ГАЛСТЯН и Н. Л. МНАЦАКАНЫАН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН
Республики Армения, Ереван

⁽¹⁾ Институт физики твердого тела РАН, Московская область, Черноголовка

⁽²⁾ Ереванский физический институт

Поступило 17 V 2001

Впервые проведены систематические исследования радиационно-термических процессов в системах металл-водород при воздействии пучка ускоренных электронов. Реализован радиационно-термический синтез гидридов титана, циркония и гафния. Изучены закономерности формирования гидридов в режиме радиационно-термического синтеза. Показано, что при облучении образца пучком электронов инициируется экзотермическая реакция образования гидридов в режиме теплового взрыва. Установлено, что предварительно облученные в вакууме образцы металлов способны взаимодействовать с водородом при низких температурах 20-60°C в режиме "холодного синтеза" с образованием гидридов. Впервые синтезирован сверхстехиометрический гидрид гафния - $\text{HfH}_{2.42}$.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 8.

В последние годы линейные ускорители электронов широко применяются для исследования радиационных эффектов в твердых телах: металлах, сплавах и др. Известно, что главными первичными процессами при их облучении являются ионизация и возбуждение электронной и ядерной подрешеток. При действии ионизирующего излучения на металлы и сплавы наблюдаются нарушения кристаллической структуры и образование дефектов, способных оказать значительное влияние на физико-химические свойства исходных материалов и их реакционную способность.

Энергия первичного облучения в металлах и сплавах трансформируется в тепловую уже при 0,025 эВ, вызывая разогрев материала, что в некоторых случаях приводит к различным радиационно-термическим процессам. Установлено, что в радиационно-термических условиях в неорганических соединениях происходит снятие диффузионных сопротивлений, которое может способствовать протеканию радиационно-термического синтеза (РТС) [1-3].

Радиационно-химические процессы при взаимодействии металлов с водородом практически не изучены. В работе [4] имеются сведения об РТС гидридов на базе интерметаллических сплавов типа ZrMe (Me-Ni, Co, Fe). При использовании кратковременного облучения исходных интерметаллических порошков ускоренными электронами с энергией до 2,0 МэВ в атмосфере водорода были получены ZrNiH_{2,8}; ZrCoH_{2,8}; Zr_{1-y}Fe_yH_x.

Постановка настоящей работы основывается на значительном опыте исследования процессов горения в системах металл-водород и использования метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения простых и многокомпонентных гидридов [5-7].

В связи с важностью проблем синтеза водородсодержащих материалов представляют интерес систематические исследования радиационно-химических процессов в системах Me-H, Me-Me-H; Me-N-H и др. Ожидалось, что при взаимодействии металлов и сплавов с водородом радиационные эффекты проявятся наиболее ярко.

Методика эксперимента

В наших исследованиях энергия ускоренных электронов использована для радиационного стимулирования взаимодействия водорода с металлами и получения гидридов. Эксперименты проводились на линейном ускорителе электронов "ЛУЭ-5" с энергией электронного пучка 5 МэВ при силе тока до 500 мкА.

Была разработана методика экспериментов под пучком ускоренных электронов, сконструирована и изготовлена специальная камера с дистанционным управлением, оснащенная датчиками для измерения температур и обеспечивающая работу в вакууме и водороде при давлении газа до 2 атм. Камера объемом 2 л устанавливалась перед высокопоточным ускорителем электронов в сфокусированном электронном пучке. Коллимация пучка обеспечивала равномерное облучение образцов по всей поверхности. Используемые рабочие параметры ускорителя: 4 МэВ, средний ток – 150 мкА. Схема установки представлена на рис.1.

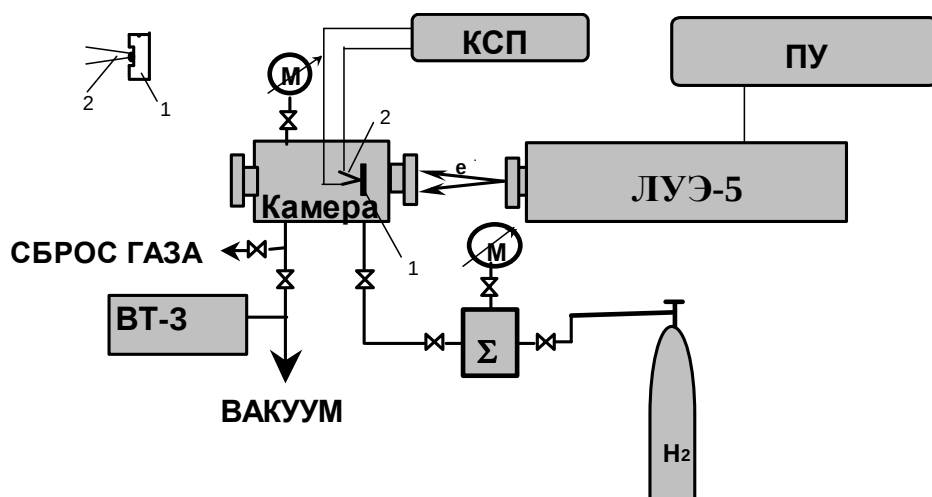


Рис.1. Общая схема установки для исследований радиационно-термических процессов: 1 – образец; 2 – термопара.

В экспериментах использовались полидисперсные порошки переходных металлов Ti, Zr, Hf и водород электролизной чистоты. Таблетка диаметром 20 мм и высотой 5 мм, спрессованная из порошков исходных металлов, устанавливалась в камеру на специальном держателе. Толщина образца подбиралась так, чтобы обеспечить равномерное облучение электронами данной энергии по всему объему. Облучение образца в вакууме и водороде проводилось при мощностях дозы 0,05-1,0 Мрад/с с суммарной дозой до 100 Мрад . Измерение температур образцов осуществлялось в процессе их облучения платино-платинородиевой термопарой.

Аттестация полученных материалов производилась методами химического анализа на содержание водорода, рентгенофазового анализа (дифрактометр "ДРОН-0.5").

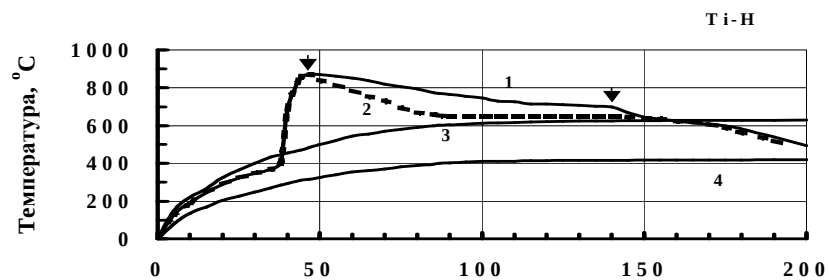
Результаты экспериментов и их обсуждение

Радиационно-термический синтез гидридов металлов IV группы

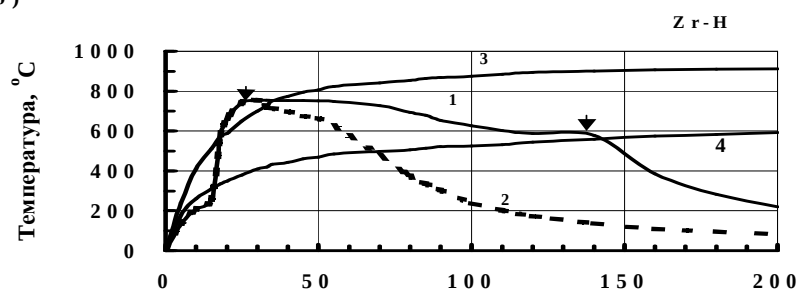
В результате проведения серии экспериментов было показано, что при облучении металлов группы титана в атмосфере водорода происходит радиационно-термический синтез гидридов. Данные химического и рентгенофазового анализов свидетельствуют о получении гидридов стехиометрического состава TiH_2 , и ZrH_2 , а также сверхстехиометрического гидроксида гафния $\text{HfH}_{2.2}$.

Измерение температур, развиваемых при радиационно-термических процессах в исследуемых системах, позволило установить ряд важных закономерностей и механизм формирования гидридов при облучении пучком ускоренных электронов.

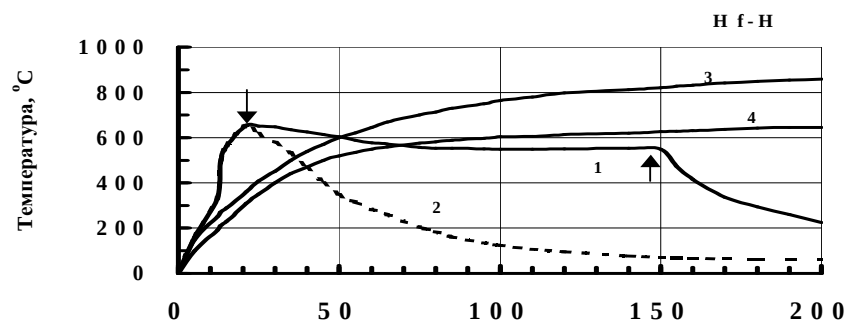
(а)



(б)



(в)



(г)

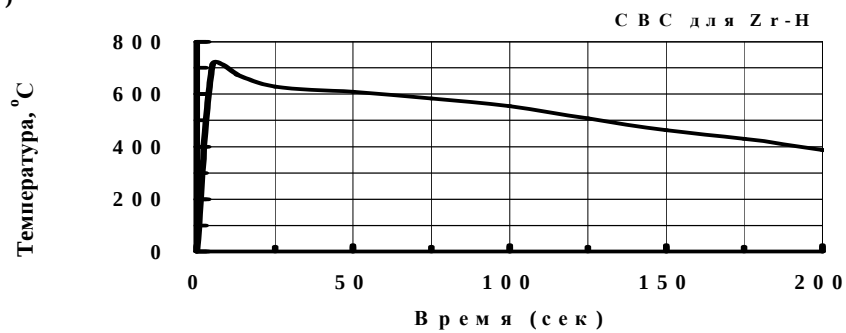


Рис.2. Термограммы процессов РТС (а,б,в) и СВС (г) для металлов IV группы: стрелками на кр. 1 и 2 (пунктир) показан момент выключения пучка; кр. 3 – "калибровка" Me в вакууме, кр. 4 – "калибровка" гидрида в водородде.

На рис.2 (а,б,в) представлены термограммы радиационно-термического процесса при облучении Ti, Zr и Hf в водороде при мощности дозы 0,7 Мрад/с. Из температурных профилей видно, что в начале процесса с повышением дозы облучения до 20-30 Мрад температуры плавно возрастают до 200-400°C в основном за счет нагрева образца при облучении. Этот радиационный разогрев достаточен для инициирования последующей экзотермической реакции $Me+H_2$ во всем объеме образца. При этом температура процесса скачкообразно возрастает до 695°C для Ti, 760°C для Zr и 675°C для Hf. Фактически пучком ускоренных электронов инициируется экзотермическая реакция во всем объеме образца, что характерно для теплового взрыва.

После прохождения реакции наблюдается плавное понижение температуры (рис.2 а,б,в, кр. 1 – сплошные линии), хотя облучение продолжается (т.е. суммарная доза облучения растет). В случае прекращения облучения сразу же после достижения максимальных температур процесс остывания происходит более интенсивно (рис.2, пунктирные линии). В случае титана температуры плавно понижаются до 500-550°C, затем некоторое время изменений не происходит – появляется плато, после чего снова продолжается понижение температур.

На рис.2 (а,б,в) представлены также зависимости температур от дозы при облучении металлов IV группы в вакууме (кр. 3) и гидридов тех же металлов в водороде при той же мощности дозы 0,7 Мрад/с (кр. 4). Эти эксперименты можно рассматривать как "холостые", т.к. здесь химического взаимодействия не может быть. Они проведены для калибровки температур и демонстрируют действие пучка электронов на металл и его гидрид. Надо отметить, что при калибровке в водороде вместо металлов использованы их гидриды, которые в атмосфере водорода практически инертны. В обоих случаях с увеличением дозы облучения температуры плавно повышаются и при достижении дозы примерно 100 Мрад практически растут незначительно. Заметим, что температуры от облучения в водороде намного ниже, чем в вакууме.

Сравним радиационно-термический процесс в системе Me-H с ранее изученными СВС процессами в тех же системах [5,6]. Так, в системе Ti-H для реализации СВС процесса достаточно локально инициировать реакцию горения в тонком слое образца из порошка титана. После мгновенного инициирования электрической спиралью фронт горения распространяется по ненагретому образцу за счет теплопередачи от слоя к слою со скоростью 1 см/с. На температурном профиле СВС гидрирования (рис.2 г) регистрируется резкий, скачкообразный рост температуры до 730°C, после чего наблюдается процесс плавного остывания. Из вышеизложенного следует, что РТС и СВС процессы во многом схожи. Оба процесса легко инициируются, быстротечны и протекают за счет самоподдерживающейся экзотермической реакции. Конечный продукт обоих синтезов – гидриды

соответствующих металлов. Кроме того, механизм формирования гидридов в режиме РТС также двухстадийный аналогично СВС: в первой стадии формируется твердый раствор водорода в металле, во второй – в процессе догидрирования образуется насыщенный водородом гидрид. При этом в СВС зона экзотермической реакции распространяется фронтально, а в РТС реакция происходит сразу во всем объеме образца, аналогично тепловому взрыву.

Некоторые закономерности радиационно-термических процессов

В ходе экспериментов были установлены зависимости температур РТС и содержания водорода в продуктах синтеза от дозы и мощности дозы облучения. Определены пределы мощностей доз, при которых реализуется РТС.

В табл.1 представлены основные характеристики РТС процессов. Температуры начала экзотермических реакций и максимальные, развиваемые в процессе РТС для системы Hf-H ниже чем для Ti-H и Zr-H. Надо отметить, что температуры процесса РТС при формировании гидридов ниже СВС примерно на 100-200°C. В результате РТС впервые в системе Hf-H, был получен сверхстехиометрический гидрид состава $\text{HfH}_{2,2}$, т.е. $\text{H}/\text{Me} > 2$.

В системах Ti-H и Hf-H при мощностях дозы 0,1-0,3 *Мрад/с* РТС не наблюдается. Начиная с 0,4 *Мрад/с* при достижении доз 20-30 *Мрад* происходит экзотермическое взаимодействие и образуются гидриды титана и гафния. В системе Zr-H РТС реализуется при более низких мощностях дозы облучения (табл. 1).

Кр.1 рис.3 характеризует температуры начала экзотермической реакции, кр.2 – максимальные температуры, развиваемые при экзотермической реакции, и кр.3 – содержание водорода в зависимости от мощности дозы облучения. Как видим, основные характеристики РТС – начальные и максимальные температуры слабо зависят от мощности дозы. Концентрация водорода в конечных продуктах практически не зависит от условий проведения РТС. Системы Ti-H и Hf-H ведут себя аналогично. По-видимому, при экзотермическом взаимодействии металлов IV группы с H_2 , как при СВС, так и при РТС, обеспечиваются такие термодинамические условия, когда происходит максимальное насыщение металла водородом, и содержание водорода в конечных продуктах уже не зависит от таких, казалось бы, важных параметров, как давление водорода при СВС или мощность дозы облучения при РТС.

Таблица 1

Мощ- ность дозы, <i>Мрад/с</i> , и доза, <i>Мрад</i>	Радиационно-термический синтез					Холодный синтез					
	$T_{\text{нач.}}$, °C	$T_{\text{макс}}$, °C	Сод. H ₂ в MeH, <i>вес. %</i>	Формула	Фазовый состав и параметры крист. решетки, <i>E</i>	Доза	Температура, °C			Сод. H ₂ в MeH, <i>вес. %</i>	Фор- мула
							Радиаци- онный разогрев в вакууме	<i>Подача водорода и начало ХС</i>	Макс. тем- ра ХС		
Титан											
CBC		600- 900	4,01	TiH ₂	ГЦТ a=4,44						
0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2	—	—	—	—	—	40	420	70	725	3.95	TiH ₂
0,3	—	—	—	—	—	40	480	70	750	4,01	TiH ₂
0,4/40	295	640	4,08	TiH ₂	≡ 4,447	40	540	60	760	4,08	TiH ₂
0,5/45	305	660	3,97	TiH ₂	≡ 4,447	40	540	40	750	4,00	TiH ₂
0,6/30	330	680	3,98	TiH ₂	≡ 4,445						
0,7/30	357	695	4,03	TiH ₂	≡ 4,458	50	640	80	730	3,99	TiH ₂
0,8/30	360	710	3,97	TiH ₂	≡ 4,459	60	545	80	550	4,17	TiH ₂
0,9/30	375	735	4,01	TiH ₂	≡ 4,458	60	570	80	545	4,16	TiH ₂
1/25	420	820	4,06	TiH ₂	≡ 4,461	60	555	80	He2 ре-πц, ,		—

Таблица 1 (продолжение)

Цирконий										
СВС		900	2.07	ZrH ₂	ОЦТ a = 3,527; c = 4,476					
0,1*	Нет реакции					Нет реакции				
0,2	250	700	2,15	ZrH ₂	ОЦТ	7L	4Ц	5L	68L	2,15 ZrH ₂
Ц3	250	700	1,96	ZrH ₂	ОЦТ	47	65L	25	72L	2,15 ZrH ₂
Ц4	25L	73L	2,15	ZrH ₂	ОЦТ	65	68L	25	7Ц	2,15 ZrH ₂
Ц5	25L	73L	2,15	ZrH ₂	ОЦТ	6L	72L	25	68L	2,1 ZrH ₂
Ц6	28L	75L	2,15	ZrH ₂	ОЦТ	4L	8Ц	25	62L	2,1 ZrH ₂
Ц7	255	76L	2,14	ZrH ₂	ОЦТ	7L	84L	25	625	1,97 ZrH ₂
Ц8	28L	8Ц	1,99	ZrH ₂	ОЦТ	6L	91L	3L	65L	2,15 ZrH ₂
Ц9	28L	79L	2,14	ZrH ₂	ОЦТ	7L	895	25	62L	1,92 ZrH ₂
1,L	28L	79L	2,11	ZrH ₂	ОЦТ					
Гафний										
СВС		840	1.05	HfH ₂	ОЦТ a = 4,911; c = 4,450;					
0,05**	Нет реакции					35	150	30	428	1,3 HfH _{2,35}
0,1	—			—	—	35	220	25	428	1,23 HfH _{2,22}
0,2	—			—	—	50	355	25	500	1,22 HfH _{2,20}
0,3	220	590	1,15	HfH _{2,08}	ОЦТ	7L	423	25	558	1,19 HfH _{2,15}
Ц5	22L	615	1,21	HfH _{2,18}	ОЦТ	68	5L5	25	485	1,24 HfH _{2,24}
Ц6	24L	63L	1,12	HfH _{2,18}	ОЦТ	84	7L7	25	6L5	1,22 HfH _{2,21}
Ц7	255	675	1,15	HfH _{2,15}	ОЦТ	6Ц	615	25	495	1,18 HfH _{2,13}
Ц8	27L	67L	1,1L	HfH _{2,15}	ОЦТ	1Ц	915	25	625	1,22 HfH _{2,2L}
Ц9***	325	695	1,2L	HfH _{2,17}	ОЦТ	1Ц	84L	***	62L	1,23 HfH _{2,22}

* для циркония РТС проведен при дозах до 100 Мрад;

** для гафния РТС проведен при дозах 45-55 Мрад;

*** для гафния “холодный синтез” реализован через 3 ч при температуре внешней среды.

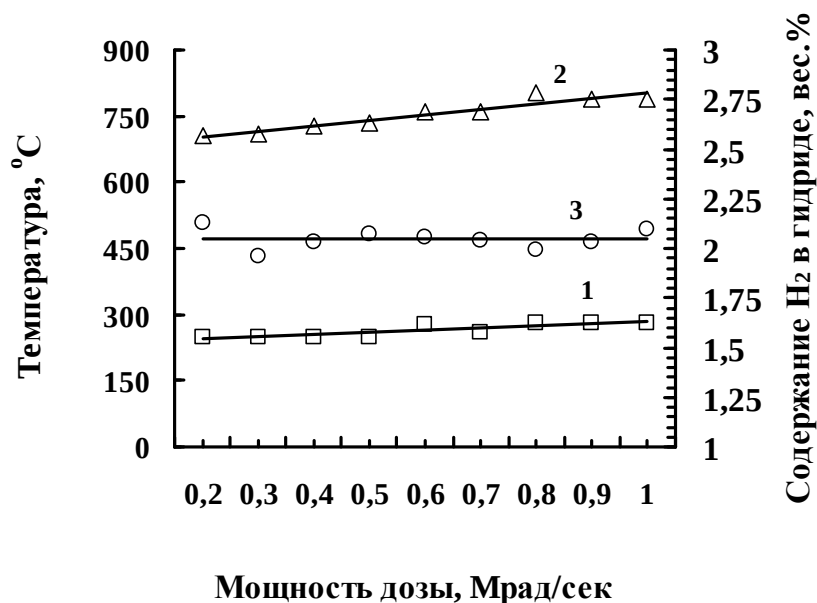


Рис.3. Зависимость температур РТС (1 и 2) и содержания водорода (3) в конечных продуктах от мощностей дозы облучения для системы Zr-H₂.

Что касается слабой зависимости температур реакции гидрирования от мощности дозы, то, вероятно, это результат начального разогрева образца. Начальный разогрев системы – это следствие сложных процессов преобразования энергии ускоренных электронов в тепловую и запасенную энергию дефектов решетки. Резкий скачок температуры происходит после того, когда энергия системы достигает некоторого порогового значения и обеспечивает экзотермическое взаимодействие металл-водород, носящий в данном случае характер теплового взрыва. Развиваемые максимальные температуры РТС обуславливаются в основном тепловыми эффектами формирования гидридов в данных системах.

"Холодный синтез" гидридов

Исследования влияния предварительного облучения на процесс РТС привели к открытию нового неожиданного явления. После предварительного облучения титана в вакууме при 0,4 Мрад/с при достижении примерно 500-550°C (при дозе 30-40 Мрад) пучок электронов выключался (рис.4, кр.1). После остывания образца, в данном случае до 60°C, в камеру подавался водород. Через 10-30 с термопара регистрировала резкий скачок температуры до 750°C (рис.4, кр.2), и дальнейший ход реакции протекал аналогично процессам РТС. В результате этой реакции были получены гидриды. Это явление не наблюдалось, если предварительное облучение титана в вакууме проводилось при низких (ниже 0,2 Мрад/с) и высоких мощностях дозы (1 Мрад/с и выше).

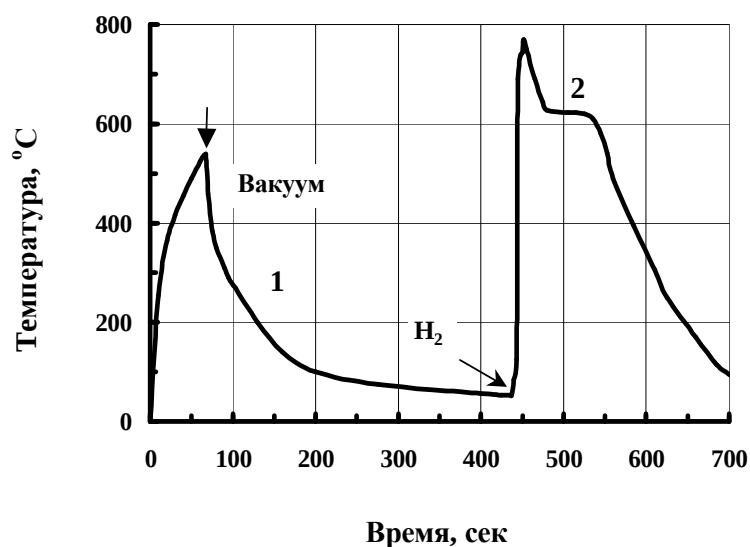


Рис.4. Термограмма холодного синтеза для системы Ti-H₂ (мощность дозы 0,4 Мрад/с).

Такое же явление наблюдалось в системе Zr-H. В этой системе экзотермическая реакция с водородом начиналась после предварительного облучения в вакууме при 25-50°C.

В системе Hf-H с увеличением мощности дозы облучения в вакууме температура нагрева образца возрастает от 150 до 840°C. При этом температуры, развиваемые в образце после подачи водорода, т.е. температуры реакции, также растут. Из данных табл.1 видно, что если образец набрал более высокую дозу в вакууме, то при подаче водорода температура реакции оказывается более высокой. Для гафния экзотермическое взаимодействие с водородом после облучения в вакууме оказалось возможным и при более низких мощностях дозы предварительного облучения (начиная с 0,05 Мрад/с) и подаче водорода при низких температурах 25-30°C. Наблюдаемая реакция была названа "холодный синтез" – ХС. В табл.1 приведены характеристики ХС для титана, циркония и гафния.

Механизм ХС требует дальнейшего детального изучения, однако на базе имеющихся в литературе данных по поведению металлов и тугоплавких соединений при облучении и проведенных экспериментов можно сделать следующие предположения о механизме этого явления. Известно, что облучение металлов пучком электронов в вакууме генерирует множество радиационных дефектов, что увеличивает свободную энергию системы [8]. Изменение свободной энергии представляет собой запасенную энергию и отражает изменение внутренней энергии. В данном случае изменение внутренней энергии кристалла складывается из энергии образования радиационных дефектов различной природы: точечных дефектов, их скоплений, дислокационных петель, и представляет собой запасенную энергию.

Накопление радиационных дефектов в металле приводит к изменениям межплоскостных расстояний в решетке, связанным с релаксационными процессами в решетке, вызванными полями упругих напряжений, создаваемых дефектами. Таким образом, при облучении создается критическая концентрация радиационных дефектов, что может привести к повышению реакционной способности металла при отсутствии теплового фактора.

Наблюдаемое нами низкотемпературное химическое взаимодействие в системе Me-H обусловлено, вероятно, запасенной энергией системы, приобретенной под воздействием пучка электронов. После облучения металл, оказавшись в окружении водорода, без какого-либо внешнего вмешательства (например, без инициирования реакции, как в СВС, или без воздействия пучком электронов в атмосфере водорода, как в РТС, или без нагрева, как принято в традиционных методах – печных технологиях) начинает реагировать с газом при необычно низких температурах 25-60°C. Так как радиационные дефекты, образующиеся при облучении, являются термодинамически неравновесными нарушениями кристаллической структуры металла, то, естественно, можно говорить об их временах жизни. Интересно, что в вакууме при комнатной температуре такое "неравновесное" состояние кристаллической решетки металлов удерживается заметное время: для титана приобретенная активность сохраняется 15 мин, для циркония – 3 ч, для гафния – 4 ч.

В табл. 2 представлены данные ХС гидрида гафния при облучении гафния мощностью дозы 0,5 Мрад/с .

ХС в системе Me+H_2 не происходит, если облучение проводить при низких мощностях дозы, когда дефектов недостаточно (запасенная энергия мала, внутренняя энергия меняется незначительно), и при высоких дозах и, следовательно, высокой температуре облучения, когда концентрация дефектов может уменьшиться вследствие радиационного отжига.

Установлено, что для каждого металла способность сохранять возникшие радиационные повреждения (время жизни) обуславливается в основном мощностью дозы предварительного облучения (либо дозой, либо температурой, развиваемой при облучении в вакууме). Так, при облучении Hf мощностью дозы 0,2 Мрад/с (в вакууме до дозы 70 Мрад , $T_{\text{нагр.}}=355^\circ\text{C}$) ХС реализуется при температуре 60°C.

Таблица 2

Доза, <i>Мрад</i>	Температура нагрева в вакууме, °С	Время после отключения пучка и подачи водорода	Температура экзотерм. реакции, °С	Содержание Н ₂ в гидриде, <i>вес. %</i>	Формула гидрида и его структура
68	505	15 <i>мин</i> (100°С)	485	1,24	HfH _{2,24} ОЦТ
68	505	1 <i>ч</i>	Нет реакции	—	—
75	650	30 <i>мин</i>	620	1,13	HfH _{2,04} ОЦТ
75	650	1 <i>ч</i>	550	1,13	HfH _{2,04} ОЦТ
75	640	2 <i>ч</i>	590	1,24	HfH _{2,24} ОЦТ
75	650	4 <i>ч</i>	Нет реакции	—	—
100	680	3 <i>ч</i>	600	1, 28	HfH _{2,31} ОЦТ
100	685	4 <i>ч</i>	620	1,10	HfH _{1,99} ОЦТ

При этом развиваются температуры порядка 500°C. Однако уже через 3 ч эта реакция не идет. При облучении мощностью дозы 0,3 Мрад/с ($T_{\text{нагр.}} = 380^\circ\text{C}$, доза – 42 Мрад) ХС протекает и через 3 ч, $T_{\text{реак.}} = 655^\circ\text{C}$.

Надо отметить, что при облучении одного и того же образца гафния разными мощностями доз (0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 Мрад/с, с суммарной дозой 175 Мрад) ХС был реализован при 60°C, при этом температура синтеза достигла 600°C. Содержание водорода в полученном гидриде гафния максимально – 1,34 вес.%, что соответствует гидриду $\text{HfH}_{2,42}$.

Таким образом, при ХС впервые получены богатые водородом гидриды гафния сверхстехиометрических составов, где $\text{H/Me} = 2,1 - 2,42$.

Итак, впервые изучены радиационно-термические процессы в системах металл-водород и синтезированы гидриды титана, циркония и гафния. Впервые синтезирован сверхстехиометрический гидрид гафния $\text{HfH}_{2,42}$. Установлено, что радиационно-термический синтез происходит в режиме теплового взрыва. Обнаружено новое явление – холодный синтез гидридов, начинающийся при комнатной температуре после предварительного облучения образцов в вакууме. Установлены оптимальные параметры облучения, обуславливающие такое энергетическое состояние металла, когда реализуются радиационно-термический и холодный синтез гидридов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра – проект А-192.

ԱՄԵՐԻԿԱՅԻՆ-ԹԵՐՄԻԿ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԸ ՄԵՏԱԴ-ՋՐԱԾԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

**Ս. Կ. ԴՈԼՈՒԽԱՆՅԱՆ, Վ. Շ. ՇԵԽՄԱՆ, Խ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Ն. Ն. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Կ. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ,
Վ. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Օ. Պ. ՏԵՐ-ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Ն. Լ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ**

Առաջին անգամ հետազոտվել են ռադիացիոն-թերմիկ պրոցեսները մետաղ-ջրածին համակարգերում արագացված էլեկտրոնային փնջերի ազդեցության տակ: Առաջին անգամ իրագործվել է տիտանի, ցիրկոնիումի և հաֆնիումի հիդրիդների ռադիացիոն-թերմիկ սինթեզը: Հետազոտվել են հիդրիդների ձևավորման օրինաչափությունները ռադիացիոն-թերմիկ ռեժիմում: Ցույց է տրվել, որ նմուշի՝ էլեկտրոնային փնջերով ճառագայթման ժամանակ ջերմաստիճանի բարձրացումը հարուցում է հիդրիդների առաջացման ռեակցիա ջերմային պայթման ռեժիմում: Հաստատվել է, որ վակուումում նախապես ճառագայթված մետաղների նմուշները ընդունակ են փոխազդել ջրածնի հետ ցածր ջերմաստիճաններում 20-60°C “սառը սինթեզի” ռեժիմում, առաջացնելով հիդրիդներ: Առաջին անգամ սինթեզվել է հաֆնիումի գերհիդրիդ $\text{HfH}_{2,42}$ բաղադրությամբ:

THERMAL-RADIATION PROCESSES IN THE METAL-HYDROGEN SYSTEM

S. K. DOLUKHANYAN, V. Sh. SHEKHTMAN, Kh. S. HARUTYUNYAN,
N. N. AGHAJANYAN, A. G. ALEKSANYAN, H. G. HAKOBYAN, K. A. ABRAHAMYAN
V. S. HAYRAPETYAN, O. P. TER-GALSTYAN and N. N. MNATSAKANYAN

Last years the linear electron accelerators are widely applied in investigation of radiation effects in metals and alloys. Systematic studies of radiation-chemical processes in a solid body have shown that ionization and excitation of electron and nuclear sublattices render considerable influence on physical-chemical properties of a starting material. It is known also that in dependence on a beam dose, the essential part of primary irradiation energy is transformed to a heat one warming up the material (thermal-radiation processes). The radiation-chemical processes at interaction of metals and alloys with hydrogen under irradiation practically are not investigated.

Investigation of ionizing radiation action on hydride formation was carried out on a linear accelerator of electrons LAE-5. The special camera providing electron beam processing of materials in vacuum and in hydrogen was designed and prepared. The working parameters of the accelerator are: 4 MeV, mean current – 150 μ A. The investigation of thermal-radiation processes in system of Me-H have shown that at irradiation of metals in H₂ environ with accelerated electron beam at a dose power of 0,05-1 Mrad/sec, a thermal-radiation synthesis (TRS) of metal hydrides takes place. Actually, the reaction proceeds in a thermal explosion regime.

According to the data of chemical and X-Ray analyses in TRS regime, the Ti, Zr and Hf hydrides with high hydrogen content are formed. It was shown that the characteristics of TRS process: the hydrogen content, as well as the temperatures both of exothermal reaction beginning and developed at exothermal reaction, do not depend on dose rate of irradiation.

During investigations, a new phenomenon of “cold synthesis” was revealed. To observe it, after irradiation in vacuum at different dose rates (0,05-1 Mrad/sec), a sample was cooled down to the ambient temperature, and hydrogen was filled into the camera. In 20-30 sec, the thermocouple registered a sharp temperature jump up to 420-700°C. Further the reaction took course similar to TRS of the system. It is of difficulty yet for this phenomenon to be explained unequivocally. Probably, during irradiation, an “energy accumulation” took place or “definite radiation damages” and/or new structural defects were arisen resulting in strong activation of the starting metal. The “lifetime” of the mentioned “radiation damages” in hafnium was established to be equal to 4 hours.

In “cold synthesis” regime, a hafnium hydride of superstoichiometric composition was obtained for the first time. Its settled formula is HfH_{2.2-2.42}.

The work is performed at ISTC financial support (Project A - 192).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения, экспериментальная техника и методы. М., Наука, 1986, с. 440.
- [2] Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердые тела и полимеры. Прикладные аспекты. М., Наука, 1987, с. 448.
- [3] Ullmaier H. // Radiation damage in metallic Materials. MRS Bulletin, 1997, v.22, №4 , p.14.

- [4] *Solovetsky Yu.I., Lunin V.V., Panteleeva I.M.* Abstract Booklet of Int.Symposium on Metal-Hydrogen System, Fundamental and Applications. Les Diablerets, Switzerland, Aug. 25-30, F5:28P, 1996.
- [5] *Долуханян С.К., Нерсисян М.Д., Налбандян А.Б., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.*//ДАН СССР, 1976, т. 231, №3, с. 675.
- [6] *Dolukhanyan S.K. J*// Alloys and Compounds,1997, v. 253-254, p.10.
- [7] *Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Сейранян Г.Б., Агаджанян Н.Н., Налбандян А.Б.* //ДАН СССР, 1984, т. 276, №1, с.131.
- [8] *Ковальченко М.С., Огородников В.В.* Радиационное повреждение тугоплавких соединений. М., Атомиздат, 1979, с. 160.