

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15:539.12

СИНТЕЗ ДЕЙТЕРИДОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПУЧКА УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Н. Н. АГАДЖАНЫН

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

Поступило 10 I 2004

Впервые под пучком ускоренных электронов проведены исследования радиационно-термических процессов в атмосфере дейтерия. Реализован радиационно-термический синтез (РТС) дейтеридов и карбодейтеридов титана. Показано, что при облучении образцов пучком ускоренных электронов инициируется экзотермическая реакция образования дейтеридов и карбодейтеридов титана в режиме теплового взрыва. Установлено, что взаимодействие предварительно облучённых в вакууме образцов титана и нестехиометрического карбида титана с дейтерием начинается при относительно низких температурах в режиме холодного синтеза (ХС) с образованием дейтеридов с высоким содержанием дейтерия. Методом нейтронографии проведены структурные исследования карбодейтеридов титана, синтезированных в режимах СВС и ХС.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 10.

В материаловедении гидридов металлов замена атома водорода его тяжелыми изотопами представляет значительный интерес. Следует отметить важную роль некоторых дейтеридов в изучении природы связи металл-водород, особенно в сложных системах, где расположение водорода в кристаллической решетке может меняться в зависимости от наличия других неметаллов. Известно, что термодинамические и физические свойства водорода и дейтерия незначительно отличаются друг от друга [1,2]. Для установления позиции атомов водорода в структуре карбогидрида полезно проведение нейтронографического анализа карбодейтеридов (водород заменяется дейтерием). Известны

трудности рентгендифракционного анализа, которые возникают из-за малой амплитуды рентгеновского рассеяния на атомах водорода. Характеристики сечения рассеяния на атомах дейтерия позволяют успешно использовать метод дифракции тепловых нейтронов для анализа распределения атомов углерода и водорода (дейтерия) в тетра- и октаэдрических пустотах кристаллической решетки металлического каркаса.

В последние годы в результате проведенных нами исследований взаимодействия металлов и сплавов с водородом под пучком ускоренных электронов был впервые реализован радиационно-термический синтез бинарных и сложных гидридов [3-6]. Показано, что титан реагирует с водородом в условиях воздействия пучка ускоренных электронов с образованием гидридов в режимах РТС и ХС. В обоих случаях радиация инициирует процесс синтеза, который затем развивается в режиме теплового самораспространения.

Из литературы известно, что при облучении энергия первичного излучения трансформируется в тепловую энергию в результате увеличения интенсивности колебаний решетки твердофазного материала, вызывая его нагрев. С другой стороны, воздействие ионизирующего излучения на твердые тела может вызвать нарушения структуры и приводить к образованию дефектов [7]. Излучение с энергией более 0,5 МэВ (~1 МэВ для электронов) при прохождении через твердое тело способно генерировать дефекты его структуры и смещать атомы. При взаимодействии пучка электронов с кристаллической решеткой происходит образование каскада дефектов, которые перемещаются в кристалле. Этот процесс сильно увеличивает напряженность в металлической матрице и увеличивает свободную энергию системы, т.е. в результате воздействия пучка происходит активирование материала за счет накопления энергии на точечных дефектах решетки, что в свою очередь увеличивает реакционноспособность вещества. В этих условиях можно ожидать повышенную эффективность гидрирования различных материалов.

Таким образом, исследование радиационно-термических процессов в атмосфере дейтерия является актуальной задачей. В работе ставится цель экспериментально доказать принципиальную возможность взаимодействия металлической матрицы с дейтерием под пучком ускоренных электронов, оценить новый метод синтеза, когда для инициирования реакции используется энергия пучка ускоренных электронов, в спектре известных методов получения дейтеридов и сравнить свойства дейтеридов, полученных разными способами.

Методика эксперимента

Исследования радиационно-термических процессов проводились в специальной герметической камере с использованием линейного ускорителя электронов "ЛУЭ-5" с энергией ускоренных электронов 4 МэВ, при силе тока до 150 μ А. Рабочая камера приспособлена работать в условиях радиации и обеспечивает электронно-лучевую обработку материалов в вакууме (10^{-3} - 10^{-4} мм рт ст) и в атмосфере дейтерия (до 2 атм). Измерение температур образцов осуществлялось в процессе их облучения с помощью платино-платинородиевых термопар. Аттестация образцов проводилась методами химического анализа на определение содержания углерода и дейтерия методом пиролиза и рентгенофазового анализа на дифрактометре "ДРОН-0,5". Схема и методика эксперимента более подробно представлены в ранее опубликованных работах [4,8].

Нейтроннографические исследования карбодейтеридов проводились в Университете Женевы в Лаборатории кристаллографии (под руководством проф. Клауса Ивона).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Радиационно-термический синтез дейтерида титана

Исследования радиационно-термических процессов в атмосфере дейтерия показали, что под пучком ускоренных электронов титан взаимодействует с дейтерием аналогично водороду. В результате этого взаимодействия происходит радиационно-термический синтез с образованием дейтерида титана состава $TiD_{2,03}$, с ГЦК решеткой. Эксперимент проводился при мощности дозы пучка $P=0,7$ Мрад/с. На рис.1а представлена термограмма процесса. При облучении образца происходит нагрев вследствие трансформации энергии электронов в тепловую энергию. Температура образца повышается, и при достижении 360°C происходит резкий скачок (тепловой взрыв), что свидетельствует об осуществлении экзотермической реакции между радиационно-активированным титаном и дейтерием. Термограмма процесса взаимодействия аналогична термограмме радиационно-термического синтеза гидрида титана.

Эксперименты подтвердили, что образование дейтерида титана может происходить также в режиме холодного синтеза. Титан подвергается облучению в вакууме до определённой дозы поглощения, при этом температура образца повышается вследствие диссипации энергии ускоренных электронов в кристаллической решетке металла. Затем пучок выключается, и через некоторое время на остывший образец при определенной температуре подается дейтерий. Экспе-

рименты подтвердили, что радиационно-активированный металл сохраняет реакционную способность при относительно низких температурах и определенных промежутках времени. При подаче дейтерия моментально происходит всплеск температуры, что свидетельствует об осуществлении экзотермического взаимодействия металла с дейтерием. Процесс происходит в режиме теплового взрыва с образованием дейтерида титана. Например, холодный синтез был осуществлен при предварительном облучении титана в вакууме мощностью дозы $R=0,7 \text{ Мрад/с}$. После остывания образца до 100°C подавали дейтерий.

На рис. 1б представлена термограмма холодного синтеза дейтерида титана, аналогичная термограмме ХС гидрида титана.

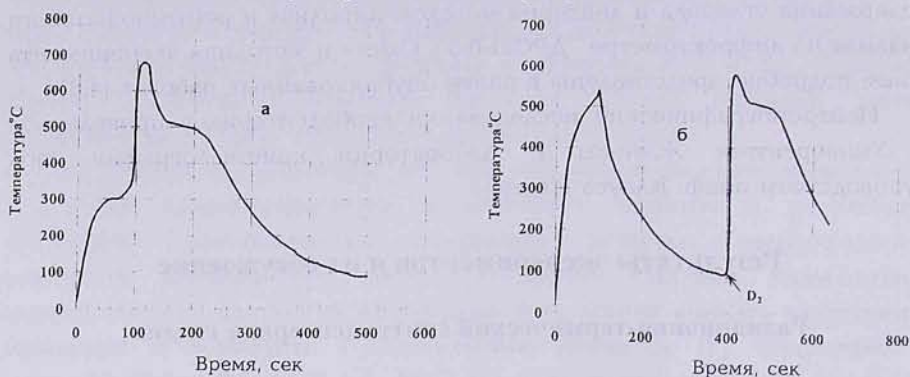


Рис. 1. Термограмма радиационно-термического синтеза (а) и холодного синтеза (б) дейтеридов титана.

В табл. 1 представлены характеристики дейтеридов титана, синтезированных в режимах РТС и ХС. Для сравнения приведены также характеристики дейтерида титана, полученного нами методом СВС.

Таблица 1

Система	Метод синтеза	Рад. разогрев $T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач. реак}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{реак}}, ^\circ\text{C}$	Сод. дейтерия, вес. %	Формула и параметр a
$\text{Ti} + \text{D}_2$	СВС	—	—	715	7,06	$\text{TiD}_{1,82}; 4,451 A$
$\text{Ti} + \text{D}_2$	РТС	360	360	680	7,77	$\text{TiD}_{2,03}; 4,430 A$
$\text{Ti} + \text{D}_2$	ХС	500	100	535	7,91	$\text{TiD}_{2,043}; 4,430 A$

Таким образом, установлено, что радиационно-термический и холодный синтез могут осуществляться не только в водороде, но и в атмосфере дейтерия; синтезированы дейтериды титана с высоким содержанием дейтерия. Установлено, что дейтериды титана в условиях РТС и ХС образуются в режиме теплового взрыва, процесс происходит с большой скоростью и во всем объеме образца.

Радиационно-термический синтез карбодейтеридов титана

Процессы горения и механизм формирования карбогидрида титана подробно изучены в работе [9]. Показано, что в режиме СВС могут формироваться карбогидриды титана с высоким содержанием водорода с ГПУ либо с ГЦК структурой. Формирование той или иной структуры зависит от параметров процесса — содержания углерода в шихте, давления водорода, температуры инициирования.

Радиационно-термические процессы в системе Me-C-H и синтез карбогидридов титана под пучком ускоренных электронов ранее представлены в работах [5,6]. Был установлен механизм взаимодействия нестехиометрических карбидов титана с водородом в режимах радиационно-термического и холодного синтезов. Определены основные параметры процесса, при которых обеспечивается синтез карбогидридов титана с ГПУ либо с ГЦК структурами, с использованием энергии пучка ускоренных электронов.

Для исследования взаимодействия дейтерия с металлической матрицей в условиях радиации и синтеза карбодейтерида титана под пучком ускоренных электронов методом СВС были изготовлены нестехиометрические карбиды состава $TiC_{0,4}$ с ГЦК структурой. Параметр кристаллической решётки $a = 4,249 \text{ \AA}$. Поскольку указанный состав по углероду ниже нижней области гомогенности карбида титана, в конечном продукте, наряду с основной ГЦК карбидной фазой, осталось около 7-8 вес.% свободного титана.

Было установлено, что при облучении пучком ускоренных электронов нестехиометрического карбида указанного состава в атмосфере дейтерия происходит радиационно-термический синтез, в результате которого образуется двухфазный карбодейтерид титана с ГПУ и ГЦК структурами. Здесь следует обратить внимание на то, что под действием пучка ускоренных электронов в ходе облучения происходит реакция гомогенизации карбидной фазы и титана. В результате образуются две фазы карбодейтеридов (ГПУ и ГЦК), а не карбодейтерид титана и дейтерид титана, как следовало бы ожидать в присутствии свободного титана в исходном образце.

РТС проводили при мощности дозы облучения $P = 0,7 \text{ Мрад/с}$. Радиационно-термический синтез в атмосфере дейтерия происходит аналогично РТС в водороде, т.е. в режиме теплового взрыва. Причем в обоих случаях образуются двухфазные продукты.

При предварительном облучении карбида титана в вакууме с последующей подачей дейтерия происходит холодный синтез, аналогично ранее изученным системам. Синтез проводили при мощности дозы облучения $P = 0,7 \text{ Мрад/с}$. После остывания образца до 100°C подавали дейтерий.

По данным рентгенофазового анализа, в отличие от РТС при холодном синтезе образуются карбодейтерид титана с кубической ГЦК структурой и кубический дейтерид титана около 7-8%. В этом случае имеющийся в исходном карбиде свободный титан самостоятельно реагирует с дейтерием с образованием TiD_2 . Исходя из этого можно утверждать, что процесс гомогенизации под пучком электронов не может происходить в вакууме. Для этого необходимо присутствие дейтерия либо водорода.

По данным химического анализа, общее содержание дейтерия в этом продукте — 3,16 вес.%. Согласно нашим расчетам, это количество дейтерия распределяется в указанных двух фазах примерно следующим образом: $TiC_{0,4}D_{0,77} + TiD_2$.

На рис. 2 представлены термограммы радиационно-термического (2а) и холодного (2б) синтезов карбодейтерида титана.

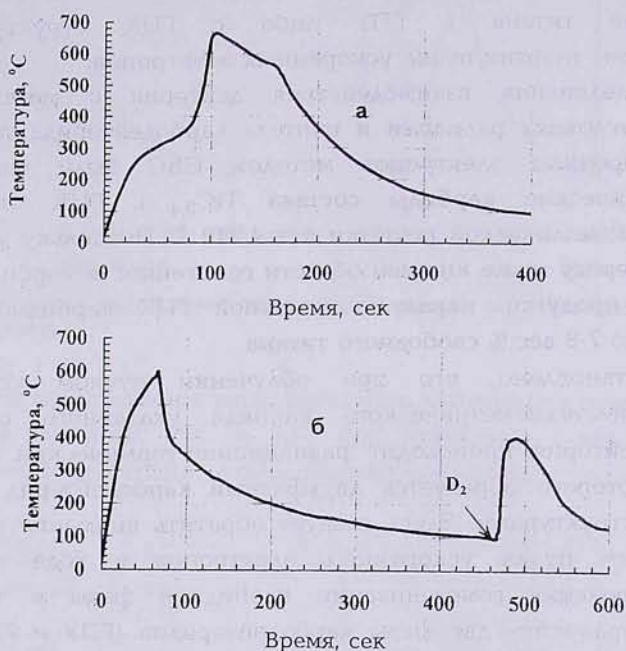


Рис. 2. Термограмма радиационно-термического синтеза (а) и холодного синтеза (б) карбодейтеридов титана.

Для сравнения методом СВС проведены серии экспериментов в той же системе, но уже в обычном режиме горения с инициирующим термическим поджигом. Было установлено, что при горении шихты $Ti + 0,4C$ в атмосфере дейтерия ($P_{D_2} = 2 \text{ атм}$) образуется однофазный карбодейтерид титана состава $TiC_{0,4}D_{0,92}$ с ГПУ структурой и параметрами кристаллической решетки $a_0 = 3,0762 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,027 \text{ \AA}$.

В табл. 2 представлены некоторые характеристики синтезированных карбодейтеридов титана в режимах СВС, РТС и ХС. Фактически нам удалось синтезировать карбодейтериды титана с различными кристаллическими структурами в зависимости от метода их получения. При использовании метода СВС образуется однофазный карбодейтерид с ГПУ структурой, в режиме РТС формируется двухфазный карбодейтерид – смесь с ГПУ и ГЦК структурами, а при холодном синтезе формируется в основном ГЦК фаза карбодейтерида, т.е., варьируя методом синтеза, можно получить одно и то же вещество с различными кристаллическими структурами.

Нейтроннографические исследования карбодейтеридов титана показали [10], что ГЦК и ГПУ карбодейтеридные структуры, несмотря на близость химического составов и идентичность металлических пор, имеют на редкость различное распределение атомов дейтерия. Это, по-видимому, связано с расположением окта- и тетраэдрических пор в ГЦК и ГПУ металлических матрицах. В кубической решётке октаэдрические поры полностью заняты смесью углерода и дейтерия, и тетраэдрические поры частично заняты (~4%) дейтерием. При относительно низком содержании углерода некоторые тетраэдрические поры могут быть заняты дейтерием при условии, что их соседние октаэдрические поры не заняты углеродом. В гексагональной структуре одна субгруппа октаэдрических пор полностью занята углеродом и одна субгруппа тетраэдрических пор частично занята дейтерием, тогда как другие субгруппы пусты. Это приводит к чередующимся углерод- и дейтерийсодержащим структурным слоям различной толщины вдоль тригональной оси. Подробно эти исследования приведены в работе [10].

Таблица 2

Система	Метод синтеза	Рад. разогрев T, °C	T _{нач.реак.} °C	T _{реак.} °C	Сод. D ₂ , вес %	Сод. угле- рода, вес. %	Формула и параметр крист. решетки, Å
Исх. TiC _{0,4} в аргона	СВС	—	—	1850	—	8,9	TiC _{0,4} , ГЦК a = 4,249 + Ti сл.
Ti + 0,4C + D ₂	СВС	—	—	1500	3,41	8,72	TiC _{0,4} D _{0,92} , ГПУ, a ₀ = 3,0762 c ₀ = 5,027
TiC _{0,4} + D ₂	РТС	355	355	660	3,29	8,67	TiC _{0,4} D _{0,89} , ГПУ a ₀ = 3,084, c ₀ = 5,035 + ГЦК, a = 4,302
TiC _{0,4} + D ₂	ХС	595	100	400	3,16	8,86	TiC _{0,4} D _{0,85} , ГЦК a = 4,311 + TiD ₂ сл.

Таким образом, установлена принципиальная возможность взаимодействия нестехиометрических карбидов титана с дейтерием под пучком ускоренных электронов. Показано, что в отличие от СВС при радиационно-термическом синтезе всегда образуются двухфазные продукты с ГПУ и ГЦК структурами аналогично РТС карбогидридам титана. Установлен факт взаимодействия нестехиометрического карбида титана с дейтерием в режиме холодного синтеза, при котором формируется карбодейтерид с ГЦК структурой. Показано, что содержание дейтерия увеличивается в режимах ХС и РТС по сравнению СВС в случае дейтерида титана, а при синтезе карбодейтеридов — наоборот. Установлено, что закономерности протекания радиационно-термических процессов в атмосфере дейтерия и водорода аналогичны. Показано, что радиационно-термический и холодный синтезы карбодейтеридов титана, как и дейтеридов титана, происходят в режиме теплового взрыва. Нейтронографическим методом изучено расположение атомов дейтерия и углерода в СВС и ХС карбодейтеридах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Республики Армения (тема N 00-436) и Международного научно-технического центра (проект А-192).

ԴԵՅՏԵՐԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԱՐԱԳԱՅՎԱԾ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ՓՆԶԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Ն. Ն. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ

Արագացված էլեկտրոնների փնջի տակ առաջին անգամ իրականացվել են դեյտերիումի միջավայրում ռադիացիոն-թերմիկ պրոցեսների ուսումնասիրություններ: Իրագործվել է տիտանի դեյտերիդների և կարբոդեյտերիդների ռադիացիոն-թերմիկ սինթեզը: Ցույց է տրվել, որ արագացված էլեկտրոնների փնջով նմուշների ճառագայթման ժամանակ հարուցվում է տիտանի դեյտերիդների և կարբոդեյտերիդների ստացման էկզոթերմիկ ռեակցիա ջերմային պայթման ռեժիմում: Հաստատվել է, որ տիտանի և տիտանի ոչ ստեխիոմետրիկ կարբիդի վաղորդք վակուումում ճառագայթված նմուշների փոխազդեցությունը դեյտերիումի հետ սկսվում է համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում սառը սինթեզի /ՍՍ/ ռեժիմում դեյտերիումի բարձր պարունակությամբ դեյտերիդների ձևավորմամբ: Նեյտրոնոգրաֆիկ մեթոդով իրականացվել են ԲԻՍ և ՍՍ ռեժիմներում սինթեզված տիտանի կարբոդեյտերիդների կառուցվածքների ուսումնասիրություններ:

SYNTHESIS OF DEUTERIDES UNDER EFFECT OF ACCELERATED ELECTRON BEAM

N. N. AGHAJANYAN

The thermal-radiation processes under accelerated electron beam have been studied for the first time in deuterium environ. The thermal-radiation synthesis (TRS) of titanium deuterides and carbodeuterides were realized. It was shown, that at irradiation

of samples in the accelerated electron beam, exothermal reaction of titanium deuterides and carbodeuterides synthesis in the thermal explosion regime have been initiated. It was established that the interaction of deuterium and the preliminary irradiated in vacuum samples of both the titanium and its non-stoichiometric carbides begins at rather low temperature, in cold synthesis (CS) regime. This interaction results in the deuterides formation of high deuterium content. It was shown that the regularities of thermal-radiation processes in both the deuterium and the hydrogen environs are identical. The localization of deuterium and carbon atoms in SHS and CS carbodeuterides was studied using neutronography technique. It was obtained that the localization of deuterium atoms in FCC and HCP structures of carbodeuterides with close chemical content and identical metallic pores essentially differs, because of difference in the localization of octahedral and tetrahedral pores in FCC and HCP metallic matrix. In the cubic lattice, the octahedral pores are completely occupied by the carbon and deuterium atoms, and the tetrahedral pores are partly (~4%) occupied by deuterium. In the hexagonal structure one subgroup of the octahedral pores is completely occupied by carbon, one subgroup of tetrahedral pores is partly occupied by deuterium, but the other subgroups are empty. It results in alternating carbon and deuterium containing structures of different thickness along with the trigonal axis. This work had been implemented at support of ISTC (Project A-192) and the grant N 00-436 of Ministry of Education and Sciences of Republic of Armenia

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гидриды металлов. Под ред. Мюллера В., Блекледжа Д. М., Атомиздат, 1973, с.431.
- [2] Маккей К. М. Водородные соединения металлов. Мир, 1968, с.244.
- [3] Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Aghajanyan N.N., Abrahamyan K.A., Harutyunyan Kh.S., Aleksanyan A.G., Hakobyan H.G., Ter-Galstyan O.P. // Chem. Phys. Reports, 2001, v. 19 (12), p. 2249.
- [4] Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Арутюнян Х.С., Агаджанян Н.Н., Алексанян А.Г., Акопян А.Г., Абрамян К.А., Айрапетян В.С., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, № 3-4, с.5.
- [5] Агаджанян Н. Н., Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Арутюнян Х.С., Таманян Н.Г., Абрамян К.А., Тер-Галстян О.П. // Химическая физика, 2001, т. 20, №3 с.42.
- [6] Алексанян А.Г., Агаджанян Н.Н., Акопян А.Г., Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Арутюнян Х.С., Абрамян К.А., Айрапетян В.С., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, 1-2, с.4.
- [7] Ullmaier H. // Radiation Damage in Metallic Materials. MRS Bulletin, 1997, v. 22, №4, p.14.
- [8] Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Aghajanyan N.N., Abrahamyan K.A., Harutyunyan Kh.S., Aleksanyan A.G., Hakobyan H.G., Ter-Galstyan O.P. // Int. J. of Alloys and Compounds, 2002, v. 330-332, p. 551.
- [9] Долуханян С.К. Автореферат дисс. "Синтез порошков гидридов переходных металлов в режиме горения" на соиск. уч. ст. доктора технических наук, Ереван, 1985.
- [10] Renaudin G., Yvon K., Dolukhanyan S.K., Aghajanyan N.N., Shekhtman V.Sh. // Int. J. Alloys and Compounds, 2003, v. 356-357, p.120.