

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15: 541.44:539.12

ВЛИЯНИЕ ПУЧКОВ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ
ГИДРИДОВ ВАНАДИЯ

Н. Н. АГАДЖАНЫН

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

Поступило 13 IV 2004

Исследованы радиационно-термические процессы в системе ванадий-водород. Установлено, что под пучком ускоренных электронов гидрирование ванадия реализуется при мощностях дозы облучения выше $1,1 \text{ Мрад/с}$. Для проведения исследований большими мощностями дозы до $1,5 \text{ Мрад/с}$ предложен метод закалки радиационно-стимулированных дефектов, обуславливающих активность металла, путём отвода тепла через "холодильник" из меди. Установлено, что радиационно-термический синтез (РТС) гидрида ванадия при низких мощностях дозы (ниже $1,1 \text{ Мрад/с}$) возможно реализовать лишь после многократной обработки металла в вакууме и водороде под пучком ускоренных электронов. Показано, что содержание водорода в гидриде изменяется в пределах 0,87-1,33 вес. % ($VH_{0,45} - 0,70$) в зависимости от числа циклов обработки и мощности дозы пучка. Все полученные продукты двухфазные, они содержат моногидрид ванадия и металл.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 11.

Ванадий кристаллизуется в ОЦК структуре с постоянной решеткой, равной $a=3,028\text{Э}$. При поглощении водорода образуются гидридные фазы различного состава с ОЦТ структурой. Атомы ванадия переходят в модификации, получающиеся при искажении ОЦК структуры. Так как в ОЦК решётке имеются три окта- и шесть тетраэдрических междуузлий на атом ванадия, а гидридные фазы имеют меньше одного атома водорода на атом ванадия, то при внедрении водорода истинная кубическая симметрия разрушается, и может происходить хаотическое или упорядоченное замещение этих междуузлий. По-видимому, атомы водорода могут занимать междуузлия обоих типов, и при изменении температуры возможны переходы между тетра- и октаэдрическими позициями.

Одним из наиболее широко используемых методов получения гидридов ванадия является прямое взаимодействие металлического ванадия с водородом. При этом необходимо

проводить предварительное активирование и обезгаживание ванадия в высоком вакууме и при температурах ($T=1000^{\circ}\text{C}$) в течение 10 ч и более. Поглощение водорода вплоть до образования моногидрида происходит при температурах около 500°C и длительных выдержках. При этом образуется двухфазный продукт – моногидрид ванадия нестехиометрического состава – $\text{VN}_{0,4-0,9}$, содержащий также фазу свободного ванадия.

В результате катодного гидрирования [1, 2] или обработки окиси V_2O_5 можно получить гидрид состава $\text{VN}_{1,71}$ [3]. Для получения гидридов ванадия с более высоким содержанием водорода необходимы особо жесткие условия (высокие давления водорода и низкие температуры процесса). Например, гидрид состава $\text{VN}_{0,4}$ при комнатной температуре в атмосфере водорода 70 атм насыщается до $\text{VN}_{1,45}$, а при более высоком давлении и низкой минусовой температуре – до $\text{VN}_{1,64-1,77}$ [3, 4]. Взаимодействие ванадия с водородом исследовано также при давлениях ниже атмосферного [5].

Исследования процессов СВС в системе V–H показали, что по сравнению с металлами III и IV групп ванадий в режиме горения взаимодействует с водородом намного пассивнее, т. к. теплота образования гидрида низкая ($\Delta H = -4,137$ ккал/моль). Поэтому для реализации СВС в системе V–H необходим предварительный нагрев металла для интенсификации процесса горения, либо использование различных активизирующих добавок из титана или циркония. По данным рентгенофазового и химического анализов, в режиме горения возможно получить гидриды ванадия с ОЦТ структурой состава от $\text{VN}_{0,4}$ (0,8 вес. % H_2) до $\text{VN}_{0,9}$ (1,71 вес. % H_2) [6].

Гидриды ванадия имеют особые области применения. Они являются хорошими поглотителями нейтронов и используются в качестве защиты от их потока. Гидрид ванадия состава VN_2 вызывает особый интерес, т. к. по сравнению с гидридами переходных металлов IV группы, воды и жидкого водорода, имеет самую большую плотность атомов водорода в единице объема вещества. Атомная концентрация водорода (N_{H}) для гидрида ванадия – $11,4 \cdot 10^{22}$; для гидрида титана – $9,5 \cdot 10^{22}$; для воды – $6,7 \cdot 10^{22}$; для жидкого водорода – $4,2 \cdot 10^{22}$ [7]. Поэтому есть определённый интерес в получении такого гидрида. В тоже время отмечается, что VN_2 неустойчивый, и половину содержания водорода можно быстро откачать при комнатной температуре. В результате анализа существующих методов синтеза (традиционный, СВС и др.) гидридов ванадия и перспективности их применения становится ясным, что необходим поиск альтернативных методов их получения.

Проведенные в ИХФ НАН РА исследования влияния пучков ускоренных электронов на процессы взаимодействия титана, циркония и гафния с водородом показали, что в этих системах происходит радиационно-термический синтез с образованием дигидридов, насыщенных водородом [8,9]. До настоящего времени взаимодействие ванадия с водородом под пучком ускоренных электронов не было изучено. В связи с вышеизложенным представляется весьма привлекательным исследование влияния облучения пучком ускоренных электронов на процесс формирования гидридов ванадия.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Техника эксперимента

Исследования радиационно-термических процессов проводились на линейном ускорителе электронов "ЛУЭ-5" с энергией ускоренных электронов 4 МэВ. Была изготовлена специальная герметическая камера для работы в условиях облучения, которая обеспечивала электронно-лучевую обработку материалов в вакууме (10^{-3} - 10^{-4} мм рт ст) и в атмосфере водорода (до 2 атм). Измерение температур осуществлялось в процессе облучения образцов с помощью платино-платинородиевых термопар. Аттестация образцов проводилась методами химического анализа на определение содержания водорода (пиролиза водорода), рентгенофазового анализа на дифрактометре "ДРОН-0,5" и дифференциально-термического анализа на дериватографе "Q-1500". Схема и методика эксперимента более подробно представлены ранее [8,9]. В качестве исходных образцов использовали металлический ванадий (в виде друз) марки "Вел-1", а также полученный методом СВС двухфазный гидрид ванадия (VNx +V), содержащий 1,15 вес.% H₂. Диаметр цилиндрических образцов 20 мм, высота таблетки 3,5 мм.

Взаимодействие ванадия с водородом под воздействием пучка ускоренных электронов

Эксперименты показали, что при облучении ванадия пучком ускоренных электронов в атмосфере водорода радиационно-термический синтез происходит лишь при очень высоких мощностях облучения (выше 1,1 Мрад/с), в отличие от переходных металлов IV группы, где РТС осуществляется при P=0,1-1,0 Мрад/с [9]. При этом образуется двухфазный продукт – моногидрид ванадия VNx +V. Концентрация водорода в гидридах не превышает 0,88-0,93 вес.% (табл.1). При более низких мощностях доз облучения для синтеза гидридов ванадия необходима была многократная обработка ванадия в атмосфере водорода (циклирование): ванадий облучался в водороде до дозы 100 Мрад, после чего пучок выключался, и образцу давали остыть до 100°C. Затем рабочая камера снова вакуумировалась, подавался водород и включался пучок. Целью циклирования было создание и увеличение числа дефектов в кристаллической структуре металла. На рис. 1 представлена термограмма процесса циклирования ванадия в водороде при дозе поглощения D=100 Мрад, P=1,5 Мрад/с, число циклов – 10. В табл.1 представлены характеристики радиационно-термического синтеза и полученных гидридов ванадия.

Таблица 1

Мощность дозы, Мрад/с	Доза, Мрад	Рад. разогрев, Т, °С	Количество циклов	Подача H ₂ , Т, °С	Сод. H ₂ вес. % в гидриде
0,7	100	385	1	РТС не реализуется	
0,7	100	470	4	100	0,49
0,7	140	480	1	РТС не реализуется	
0,7	100	480	10	100	0,87
1,0	100	620	10	100	1,18
1,2	100	675	1	100	0,88
1.2	100	710	10	100	1,33
1.2	100	770	20	100	1,17

1,5	100	805	1	100	0,93
1,5	100	860	10	100	1,19

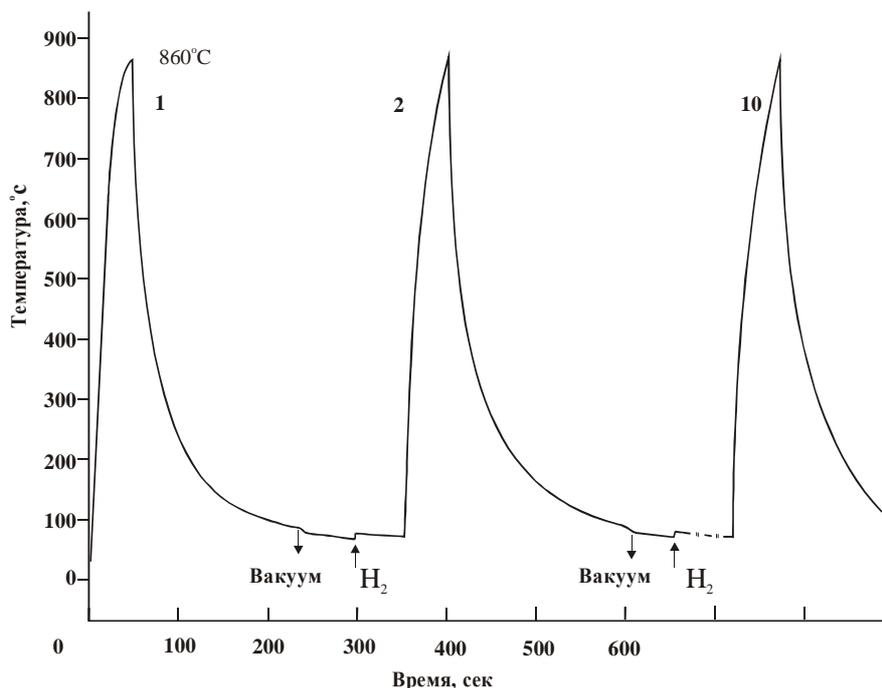


Рис. 1. Термограмма циклирования ванадия в водороде при дозе поглощения $D=100$ Мрад, число циклов – 10.

Как видно из табл. 1, при мощности дозы $P = 0,7$ Мрад/с радиационно-термический синтез не происходит при любой дозе облучения, хотя после четырехкратного циклирования РТС удалось реализовать. С увеличением мощности дозы от 0,7 до 1,2 Мрад/с увеличивается возможность реализации РТС, одновременно возрастает концентрация водорода от 0,49 до 1,33 вес. %. Содержание водорода в РТС продукте зависит не только от мощности дозы, но и от количества циклов обработки. Во время циклирования происходит обогащение исходного двухфазного гидрида водородом, т. е. можно сказать, что с увеличением количества циклов и мощности дозы облучения процесс гидрирования ванадия становится более активным.

Была также исследована радиационная активация ванадия в вакууме при мощности дозы от 0,3 до 1,5 Мрад/с. После остывания образца до определенной температуры в камеру подавался водород. На рис. 2 представлена термограмма процесса.

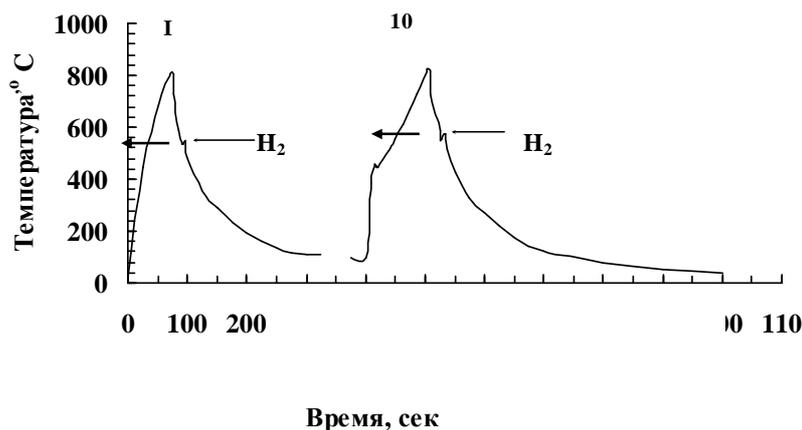


Рис. 2. Термограмма циклирования ванадия в вакууме с последующей подачей водорода при 550°C.

В табл. 2 представлены характеристики этого процесса и продуктов синтеза. Как видно из таблицы, при последовательном облучении в вакууме мощностью дозы от 0,1 до 1,0 *Мрад/с*, с суммарной дозой поглощения 280 *Мрад* и при подаче водорода при довольно высокой температуре (600°C) содержание водорода невысокое. В то же время при облучении мощностью дозы 1,0 *Мрад/с* с дозой поглощения 50 *Мрад* содержание абсорбированного водорода почти два раза выше – 1,16 вес.%. Объяснить это однозначно трудно. Возможно, при длительном облучении при той же мощности дозы ухудшаются условия сорбции водорода вследствие отжига радиационных дефектов.

С увеличением мощности дозы от 0,3 *Мрад/с*, а также с увеличением числа циклов наблюдается тенденция к повышению содержания водорода в продукте. После первого цикла образуется гидрид ванадия ($VH_x + V$). При всех последующих циклах этот гидрид разлагается при 400-450°C от радиационного разогрева в вакууме (до ~900°C, $D=50$ *Мрад*). После выключения пучка, остывания образца до 550°C и подачи водорода в реакционное пространство опять начинается процесс гидрирования. Содержание водорода в некоторых случаях зависит от температуры, при которой подаётся водород. Из полученных результатов видно, что ванадий после облучения в вакууме не способен взаимодействовать с водородом при комнатной температуре, как наблюдалось в ранее изученных системах [8,9]. Для гидрирования ванадия необходимо водород вводить в реакционное пространство при температуре порядка 550°C и выше.

Таблица 2

Мощность дозы, <i>Мрад/с</i>	Доза, <i>Мрад</i>	Рад. разогрев, Т, °С	Количество циклов	Подача H ₂ , Т, °С	Темп-ра реакции, Т, °С	Сод. H ₂ , вес.% в гидриде
Облучение от 0,1 до 1,0 с шагом 0,1 <i>Мрад/с</i>	280	950	–	600	–	0,67
0,3	50	530	1	450	460	0,48

0,45	50	620	5	140	160	0,76
0,45	50	600	5	450	510	1,00
0,45	50	600	10	155	200	0,25
0,8	50	600	10	155	270	0,80
1,0	50	900	1	550	660	1,16
1,0	50	900	1	900	920	1,02
1,0	50	900	10	550	600	1,06

Была проведена серия экспериментов обработки СВЧ гидроксида ванадия, содержащего 1,15 вес % H_2 , в вакууме с последующей подачей водорода при разных температурах. На рис. 3 представлена термограмма этого процесса. В первом же цикле с повышением температуры от радиационного разогрева в вакууме наблюдалось разложение гидроксида при 550°C. После достижения 900°C пучок выключался и подавался водород. По мере остывания водород плавно внедрялся в кристаллическую решетку, и на термограмме не было всплесков температуры при поглощении водорода. Химический анализ продуктов синтеза показал, что от такой обработки существенного повышения содержания водорода не происходит.

Известно, что при взаимодействии пучка электронов с кристаллической решеткой происходит трансформация энергии излучения в тепловую энергию, вызывая нагрев материала. Одновременно под воздействием пучка электронов с энергией более 1 МэВ происходит смещение атомов и образование каскада дефектов [10]. Дефекты структуры сильно увеличивают напряженность в металлической матрице и свободную энергию системы. То есть в результате воздействия пучка происходит активирование материала за счет накопления запасенной энергии на точечных дефектах решетки, которое, в свою очередь, увеличивает реакционную способность вещества. Однако при высоких температурах и длительных временах воздействия пучка возникшие активные центры или их часть погибают (отжиг дефектов).

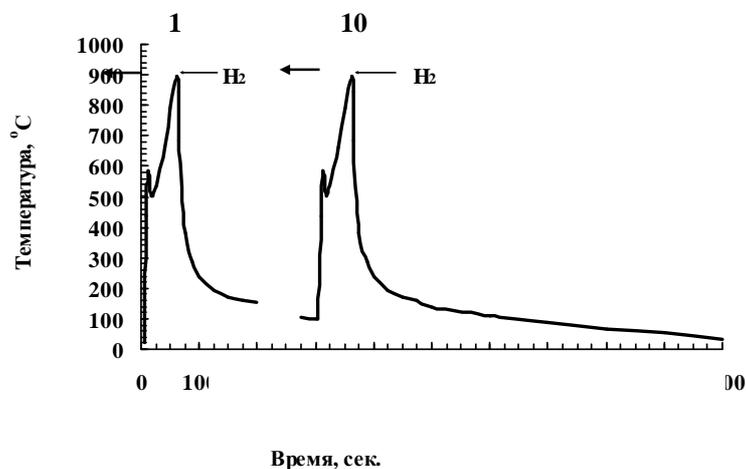


Рис. 3. Термограмма радиационной активации СВЧ гидроксида ванадия в вакууме и подачи водорода при 900°C.

Поскольку радиационно-термический синтез гидрида ванадия происходит, как указывалось выше, при облучении высокими мощностями доз, то в течение секунд развиваются очень высокие температуры разогрева образца, приводящ дефектов. С целью сохранения (заковки) возникших радиационных дефектов, о используя высокие мощности дозы облучения для обеспечения РТС гидрид необходимо было понизить температуру образца. Для отвода тепла была п массивная подставка из меди, на которой были вплотную закреплены таблет Быстрый отвод тепла через хороший проводник позволил эксперименты пр высоких мощностях дозы (до 1,5 Мрад/с) и при более низких температурах раз разогрева от облучения. В табл. 3 представлены результаты этих эксперимен вакууме облучались ванадий и двухфазный (СВС) гидрид ванадия. предварительное облучение ванадия и его гидрида в вакууме с использование последующей подачей водорода при разных температурах, существенно не концентрации водорода в продуктах.

При использовании медной подложки было обнаружено, что образцы после вакууме и подачи водорода приобретают серебристый металлический блеск. П при облучении происходит переход атомов меди в объем таблетки, и благ происходит восстановление ванадия из окисных плёнок, всегда присутствующих металле в большом количестве. Восстановления при воздействии пучка без ис медной подложки не наблюдалось, хотя известны подобные процессы восст: водороде окислов железа, никеля и вольфрама [11].

Был проведен дифференциально-термический анализ разложения РТ ванадия. Установлено, что гидрид ванадия, содержащий 1,33 вес. % водорода, разлагается одним глубоким эндоэффектом при 410-420°C. На рис. 4 представлена ДТА кривая разложения. Аналогичную кинетику разложения и температуру диссоциации имеет СВС моногидрид ванадия.

Таблица 3

Мощность дозы, Мрад/с	Доза, Мрад	Рад. разогрев, Т, °С	Количество циклов	Подача Н ₂ , Т, °С	Сод.Н ₂ вес.% в гидриде
Ванадий					
1,0	50	900	1	825	1,04
1,0	50	900	1	525	1,18
1,5	90	825	1	165	0,35
1,5	100	900	1	900	0,95
1,5	150	900	1	450	0,85
1,5	150	900	1	550	1,16
1,5	150	900	1	900	1,21
1,5	150	900	5	150	1,04
1,5	150	900	5	900	1,21
Гидрид ванадия					
1,0	100	530 (в Н ₂)	1	–	1,10
1,5	100	780 (в Н ₂)	1	–	0,91
1,5	100	900	1	550	1,16
1,5	150	900	1	900	1,21

1,5	150	900	5	900	1,21
-----	-----	-----	---	-----	------

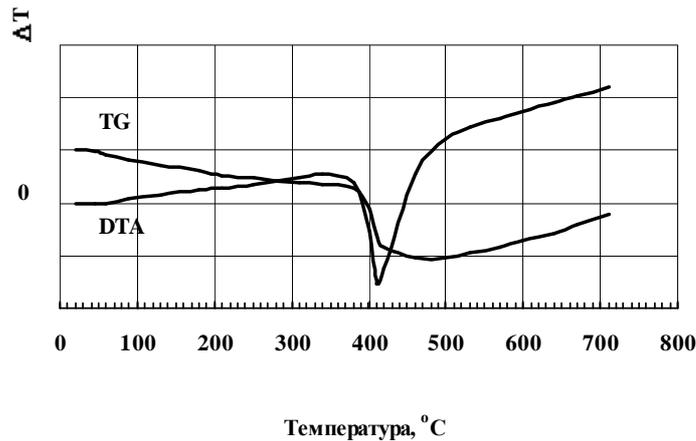


Рис. 4. ДТА кривая разложения и температуры диссоциации моногидрида ванадия.

Таким образом, установлена принципиальная возможность формирования гидридов ванадия под воздействием пучка ускоренных электронов и показано, что радиационно-термический синтез моногидридов возможен при сравнительно больших мощностях доз облучения. При этом с увеличением мощности дозы увеличивается содержание водорода в полученных моногидридах ванадия. При низких мощностях дозы гидрирование возможно реализовать лишь при многократной обработке металла в водороде либо в вакууме. Так как использование высоких мощностей дозы облучения и многократное циклирование связаны с определёнными трудностями, то для активации ванадия в дальнейшем можно использовать электроны с более высокой энергией (не более, чем пороговая энергия наведенной радиоактивности – 8 МэВ), т. к. с увеличением энергии электрона увеличивается вероятность смещений атомов при столкновении, т. е. число точечных дефектов. Это, по всей вероятности, позволит избежать использования высоких мощностей доз облучения либо приема циклирования, и способствовать образованию гидридов с более высоким содержанием водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования (тема №00-436) и Международного научно-технического центра (проект А -192).

ԱՐԱԳԱՑՎԱԾ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ՓՆՁԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ ՀԻՂԴԻՂԻ ԶԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՎՐԱ

Ն. Ն. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ

Վանադիում-ջրածին համակարգում ուսումնասիրվել են ռադիացիոն-թերմիկ պրոցեսները: Հաստատվել է, որ արագացված էլեկտրոնների փնջի տակ վանադիումի հիդրիդի սինթեզը տեղի է ունենում 1,1 Մռադ/վրկ-ից ավելի մեծ դոզայի հզորությունների դեպքում: Առաջարկվել է մետաղի ակտիվությունը պայմանավորող, ռադիացիոն հարուցված դեֆեկտների պահպանման մեթոդ՝ պղնձից "սառնարանի" օգտագործմամբ ջերմության հեռացման միջոցով, որը հնարավորություն է տվել հետազոտությունները իրականացնել

դոզայի մեծ հզորությունների դեպքում, մինչև 1,5 Մռադ/վրկ: Հաստատվել է, որ վանադիումի հիդրիդի սինթեզը դոզայի 1,1 Մռադ/վրկ-ից փոքր հզորությունների դեպքում հնարավոր է իրականացնել միայն արագացված էլեկտրոնների փնջի տակ ջրածնում և վակուումում մետաղի բազմակի մշակումից հետո: Ցույց է տրվել, որ կախված մշակման ցիկլերի թվից և փնջի դոզայի հզորությունից վանադիումի հիդրիդում ջրածնի պարունակությունը փոփոխվում է 0,87-1,33 % ($VH_{0,45-0,70}$) սահմաններում: Բոլոր ստացված վերջնանյութերը երկֆազ են, նրանք պարունակում են վանադիումի մոնոհիդրիդ և մետաղ:

EFFECT OF ACCELERATED ELECTRON BEAM ON THE FORMATION OF VANADIUM HYDRIDES

N. N. AGHAJANYAN

The thermal-radiation processes in the system vanadium-hydrogen were studied. The mechanism of vanadium interaction with hydrogen in the accelerated electron beam was researched. It was stated that the hydrogenation of vanadium in the accelerated electron beam is implemented at the dose rates higher than 1.1 Mrad/s. However, at the irradiation with dose rates higher of this value, the radiation heating of sample is developed within several seconds. Therefore, the defects conditioning the activity of metal have been lost. To save (hardening) these radiation-stimulated defects, the method of heat removal through copper prop is offered. This has allowed the conducting of the successful experiments at the dose rates up to 1.5 Mrad/s. It was stated that the thermal-radiation synthesis (TRS) of the vanadium hydride in the accelerated electron beam at dose rates lower than 1.1 Mrad/s could be implemented only after multiple processing of metal in vacuum or in hydrogen environs. The content of hydrogen in vanadium hydride varies within the limits of 0.87-1.33 wt. % ($VH_{0.45-0.70}$) depending on the number of treatment cycles and the beam's dose rate. All the obtained products were two-phase: they contain both the vanadium monohydride and the metal. This work had been implemented at support of the grant N 00-436 of Ministry of Education and Sciences of Republic of Armenia and the ISTC grant (Project A-192).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Brauer G., Miller H. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 17, p. 102.
- [2] Brauer G., Miller H. // J. Angewandte Chem., 1958, v. 70, p. 534.
- [3] Гидриды металлов / Под ред. Мюллера В., Блэкледжа Д.М., Атомиздат, 1973, с. 432.
- [4] Maeland A.J., Gibb T.R., Schumacher D.P. // J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3728.
- [5] Агабабян Э.В. Автореф. дисс. "Исследования закономерностей взаимодействия некоторых переходных металлов с водородом в условиях сильной диссоциации" канд. хим. наук. Ереван, ИХФ, 1982.
- [6] Dolukhanyan S.K. // Int. J. of Alloys and Compounds, 1997, v. 253-254, p. 10.
- [7] Водород в металлах. В 2-х т. Алефельд Г. и Фёлькль И. М., Мир, 1981, с. 430, 475.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Ullmaier H. // Radiation Damage in Metallic Materials. MRS Bulletin, 1997, v. 22, №4, p.14.
- [11] Русаков С.В., Ауслендер В.Л., Бочкарёв И.Г., Воронин А. П., Грибков О.С., Ляхов Н.З., Модестов А. Н., Поляков В.А. // Изв.СО АН СССР (сер. хим. наук), 1987, вып.1, № 2, с.36.