

УДК: 669.88:537.562

© 2012 г. А. А. Востряков¹, Э. А. Пастухов, Н. И. Сидоров, В. П. Ченцов

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В ЦИРКОНИИ, НИОБИИ, ТАНТАЛЕ

Коэффициенты диффузии водорода D_{H}^{Me} в тугоплавких металлах при температурах, близких к плавлению и в жидком состоянии представляют интерес для теории жидкого состояния металлов. Полезны D_{H}^{Me} для практики рафинирования и изготовления мембран для очистки водорода. Нами проведена систематизация данных по D_{H}^{Me} для Zr, Nb, и Ta. Для этих металлов методом молекулярной динамики рассчитаны D_{H}^{Me} в жидком состоянии. Анализ уравнений Аррениуса для D_{H}^{Me} и их экстраполяция в зону предплавления с учетом эффекта Горского позволил оценить D_{H}^{Me} в области температур, для которых затруднен эксперимент.

Ключевые слова: диффузия, водород, расплавы, жидкое состояние, рафинирование, молекулярная динамика.

Проблема диффузии водорода, как легкой примеси внедрения в металлы с разным типом решетки, важна при изучении высокотемпературного рафинирования. Некоторые металлы имеют высокий предел растворимости для водорода (Ti, Zr, Nb, Ta, Pd и др.) и образуют гидриды. Металлы же групп VI, VII, благородные металлы, Fe, Co, Ni и др. имеют незначительный предел растворимости и положительную энтальпию растворения [1]. Водород, растворяясь в металлах в ходе плавки, разливки и иных технологических процессах, является одной из причин появления дефектов, приводящих к ухудшению свойств металла. При высокой температуре доминирующей оказывается некогерентная диффузия, на которую примеси оказывают меньшее влияние [2].

Теоретическая часть. Известно большое количество экспериментальных и теоретических исследований по диффузии водорода в чистых металлах D_{H}^{Me} до 700 К (Me = Ta, Zr, Nb). При температурах, близких к плавлению, увеличиваются трудности получения надежных результатов по D_{H} . В то же время значение D_{H} при высоких температурах важно в различных областях применения. Так, в последние годы выполнены исследования плазменно-дугового переплава тугоплавких металлов в водородосодержащей атмосфере при различном давлении [3]. Интересной сферой приложения является изготовление мембран для очистки водорода [4].

В связи с изложенным необходима систематика данных по диффузии водорода некоторых тугоплавких металлов при температурах близких к температурам плавления T_{m} и в расплавленном состоянии. Имеется ряд металлов, для которых известны данные по плотности ρ и коэффициентам диффузии водорода D_{H} как в твердом, так и в жидком состояниях. Сопоставление этих значений (см. таблицу и рис. 1) показывает, что D_{H}^{Me} как функцию плотности удастся описать уравнением прямой с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0.7846 \pm 0.84$

$$\lg D_{\text{H}}^{\text{Me}} = 0.1376\rho - 3.7577. \quad (1)$$

¹admin@imet.mplik.ru.

Таблица

Коэффициент диффузии водорода в разных металлах

Металл	Ni[9]	Zn[10]	Fe[9]	Cu[9]	Ag[9]	Zr[11]	Nb[MD расчет]	Ta[12]
T, K	1811	1811	1811	1811	1811	2273	3200	3400
$\rho, \text{г/см}^3$	7.75	6.8	6.98	7.62	8.82	6.64	8.0	15
$D_H, \text{см}^2/\text{с}$	$7.08 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$6.03 \cdot 10^{-3}$	$3.09 \cdot 10^{-3}$	$5.01 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.93 \cdot 10^{-2}$
$\lg D_H^{\text{Me}}$	-3.15	-2.7	-2.85	-2.22	-2.51	-3.3	-2.97	-1.53

По полученному уравнению определили D_H^{Me} для расплавов Zr, Nb и Ta в зависимости от их плотности.

К вычислению D_H^{Me} (Me = Ta, Zr, Nb) в расплавленном состоянии можно подойти и экстраполяцией к T_m уравнений Аррениуса, предложенных [5–7] для температур порядка 700–1000 К. Однако прямая экстраполяция до температур T_m и выше дает неудовлетворительный результат. Поэтому учитывали влияние эффекта Горского (см. [8]), взяв пропорциональные соотношения $\Delta \lg D_H^{\text{Me}} / \Delta T^{-1} \cdot 10^4$ к соответствующим отношениям выше 1000 К согласно [8]. При этом удается выйти на величину перепада D_H при плавлении металлов Zr, Nb и Ta.

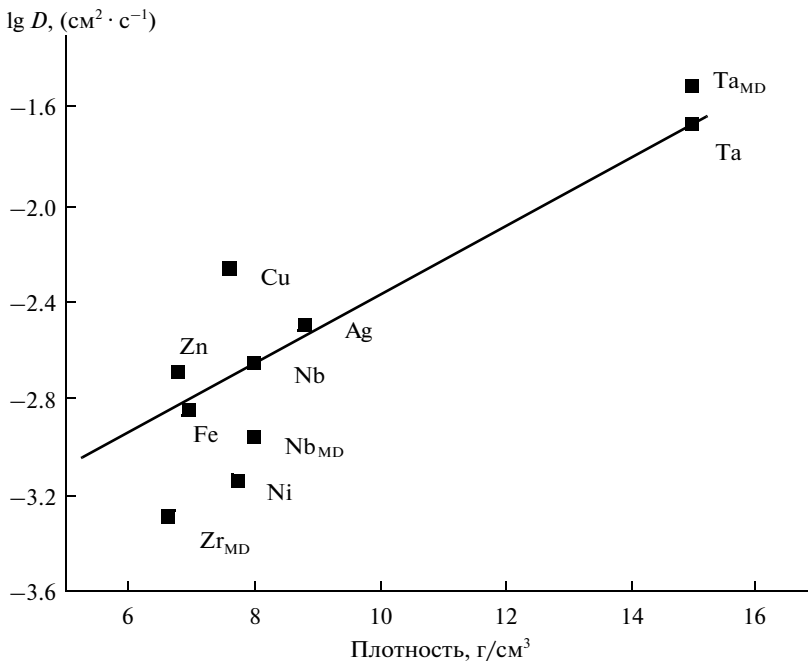


Рис. 1. Зависимость $\lg D$ от плотности металлов по экспериментальным данным. Расчет для Zr, Nb, Ta – по уравнению (1), Zr_{MD}, Nb_{MD}, Ta_{MD} – по MD-методу.

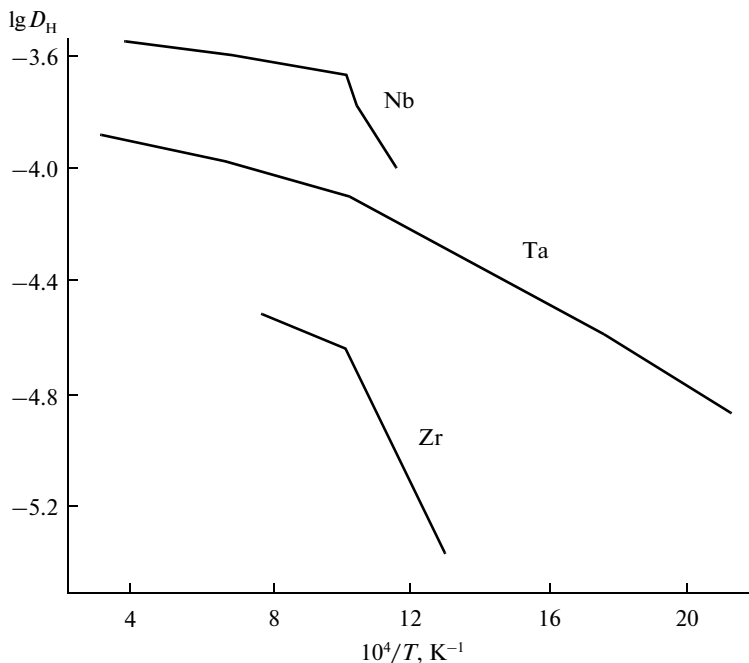


Рис. 2. Зависимость $\lg D_{\text{H}}$ от обратной температуры для Zr, Nb и Ta.

Данные по коэффициентам диффузии водорода в Zr[5], Nb[6] и Ta[7] при температурах 700–1000 К экстраполированы нами в область температур плавления. Методом молекулярной динамики проведены расчеты D_{H} в расплавах Zr, Ta [11, 12] и Nb (настоящая работа). Моделирование методом молекулярной динамики (МД) проводили в рамках микроканонического (NVT) ансамбля. Модельная система, используемая в МД методе для исследования поведения водорода в расплаве Nb–H при температуре $T = 3200$ К, была представлена из 1000 частиц ниобия, и 10 частиц водорода в кубической ячейке. Были использованы периодические граничные условия. Интегрирование уравнений движения осуществлялось с временным шагом $1.1 \cdot 10^{-15}$ с по схеме Верле [13]. Перед началом моделирования частицы системы размещали случайным образом в базисной МД-ячейке. Межчастичные потенциалы и численные значения коэффициентов потенциалов были заимствованы нами из работ [13, 14]. Температуру системы устанавливали исходя из общей кинетической энергии системы. Коэффициент диффузии D ниобия и водорода рассчитывали по величине среднеквадратичного смещения частиц модели $\langle \Delta R^2(t) \rangle$ за большое число шагов.

Результаты и их обсуждение. Полученные нами результаты с учетом эффекта Горского сопоставлены с МД-расчетами в расплавленном состоянии, и определена величина перепада D_{H} при плавлении указанных металлов.

Без учета эффекта Горского для Zr прямая экстраполяции известных значений от 700 до 2273 К приводит к очень близкому значению, полученному по МД-методу в расплаве, для Nb экстраполяция до 3200 К дает завышенный результат, а для Ta заниженный (рис. 2). Согласно эффекту Горского, для дейтерия (см [8]) при 1000 К обнаружен излом, приводящий к понижению значений D_{H}^{Me} при $T > 1000$ К. На основе этих данных и рас-

пространяя их на водород получаем более низкие значения D_{H}^{Me} ($\text{Me} = \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Nb}$) при температуре плавления (T_{m}). При этом во всех случаях удастся определить величину скачка D_{H}^{Me} при T_{m} . Эта величина скачка для Zr – один порядок, для Nb – около 1/3 порядка и для Ta – примерно два порядка величины. Следует отметить, что при T_{m} также наблюдаются для всех трех металлов скачки плотности. Таким образом, с принятыми допущениями наши расчетные данные D_{H}^{Me} в расплавленном состоянии для рассматриваемой тройки металлов Ta, Zr, Nb вписываются в контекст существующих представлений о температурных изменениях D_{H} в Zr, Nb и Ta вплоть до жидкого состояния.

Корректность учета эффекта Горского для твердого Nb подтверждается наклоном прямой $\lg D_{\text{H}}^{\text{Nb}} - 1/T$, определены методом МД [15, 16]. Полученная зависимость для нобия близка к прямой, вычисленной из поправки Горского. Выполненный нами анализ позволяет наметить направление и положение прямой $\lg D_{\text{H}}^{\text{Me}}$ для трех исследуемых металлов в области температур, где отсутствуют экспериментальные данные.

Выводы. По коэффициентам диффузии водорода в жидких Ni, Zn, Fe, Cu, Ag получена зависимость D_{H}^{Me} от плотности металлов при 1811 К. Данное уравнение использовано для расчета по плотности Zr, Nb и Ta величин D_{H}^{Me} ($\text{Me} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$) при температуре на 200–300 К выше их температур плавления.

Сравнение значений D_{H}^{Me} ($\text{Me} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$), полученных двумя разными способами, показали удовлетворительную сходимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки. Государственный контракт 16.552.11.7017 с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McLellan R. B., Oates W. A. Thermodynamics of transition metal-hydrogen solid solutions. – *Acta Metall*, 1973, **21**, № 181, p. 1397–1403.
2. Максимов Е. Г., Панкратов О. А. Водород в металлах. – УФН, 1975, **116**, вып. 3, с. 385–412.
3. Mimura K., Lee S. W., Isshiki M. Removal of alloying elements from zirconium alloys by hydrogen plasma arc melting. – *J. Alloys and Compounds*, 1995, **221**, 267–273.
4. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. High Hydrogen permeability in the Nb – rich NbTi–Ni alloy. – *J. Alloys and Compounds*, 2006, **407**, p. 115–117.
5. Shi S. Q., Ma X. Q., Jing X. N. et al. The 18 th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMIRT) 2005, August 7–12, p. 186–197.
6. Peterson N. L. Diffusion in refractory Metals. Research Corporation, March 1960.
7. Volkl J. et al. Hydrogen Diffusion in Metals: Novik A. S. et al. Diffusion in Solids. – N.Y., 1975, p. 232–295.
8. Cannelli G., Mazzolai F. M. An internal friction study of vanadium-deuterium system. – *Appl. Phys.*, 1973, № 1, p. 111–118.
9. Sacris E. M., Parlee N. A. D. The diffusion of hydrogen in liquid Ni, Cu, Ag, Sn. – *Metalurgical Transactions*, 1970, **1**, December p. 3377–3382.
10. Колачев Б. А., Ильин А. А., Лавренко В. А. и др. Гидридные системы. Справочник. – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.
11. Pastukhov E. A., Vostryakov A. A., Sidorov N. I., Chentsov V. P. Hydrogen and Electric Field affect to the Iron Impurities removal from the molten Zirconium. – DSL 2011, Algarve, Portugal, from 26–30 June, 2011, ABSTRACT BOOK, SS4, DSL259.
12. Pastukhov E. A., Vostryakov A. A., Sidorov N. I., Chentsov V. P. Molecular dynamics calculation of hydrogen and iron diffusion in molten tantalum under an electric field. – *Defect and Diffusion Forum Vols.*, 2010, **297–301**, p. 193–196.
13. Verlet L. Computer experiments in classical fluids. – *Phys. Rev.*, 1976, **159**, № 1, p. 98–103.

14. Peterson D. T., Herro H. M. Hydrogen and deuterium diffusion in vanadium-niobium alloys. – Metallurgical Transactions A., 1986, **17 A**, April, p. 645–650.
15. Roux B., Jaffrezic H., Chevarier A. et al. Molecular dynamic simulation of hydrogen diffusion in niobium influence of imperfections. – Phys. Rev. 1995, **B 2**, p. 4162–4170.
16. Сковорда А. А., Спицин А. В. Плазмостимулированная проницаемость водорода, как средство исследования фазовых переходов на границах зерен. – Письма в ЖЭТФ, 2009, **89**, вып. 10, с. 589–592.

Институт металлургии
УРО РАН
Екатеринбург

Поступила в редакцию
28 ноября 2011 г.