

SOME PROPERTIES OF COMPACT TITANIUM HYDRIDE AS MATERIAL OF RADIATING PROTECTION

Borisovskij A.F.⁽¹⁾, **Maljukov E.E.**⁽¹⁾, **Molomin V.I.**⁽¹⁾, **Chistjakov A.N.**, **Fedorov V.A.**

⁽¹⁾ State unitary enterprise Scientific and technological centre «VNIINM-Progress»,

5a Rogova ul., Moscow, 123060, Russia *

State enterprise «Moscow Plant of polymetals»,

49 Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia

Introduction

Hydride of the titan - one of the most effective materials of high-temperature radiating protection [1-3].

The products from the hydride, received by a method of powder metallurgy, have no cracks and are well entered in the set geometrical sizes. However, physical and mechanical properties of these products it is much worse than properties of the products received by direct hydrogenation of the titan. They have less density (~80 % from theoretical) and, accordingly, less specific content of the hydrogen, insufficient durability, heat conductivity and corrosion resistance [4].

For these reasons the preference have compact titanium hydride, received at saturation by hydrogen of monolithic titanium slabs or plates, despite of their higher cost. These products can be used at considerably more higher temperatures of operation, have thus low gas evolution and higher corrosion resistance in oxidizing environments.

Results and discussion

Samples of compact hydride of the titan received by saturation by hydrogen of the preparations made of plates of the titan of mark VT1-0 by thickness of 6 mm.

For analysis of the contents of hydrogen it was applied volumetrical method (an error 0,5%), based on decomposition hydride powder by aluminium powder at high temperatures [4]. The analysis hydride samples selected from the products in various points of an autoclave after hydrogenation, and also selected from various points of plates, have shown high convergence of results.

Results of the control of the contents of hydrogen in samples summarized in Fig. 1.

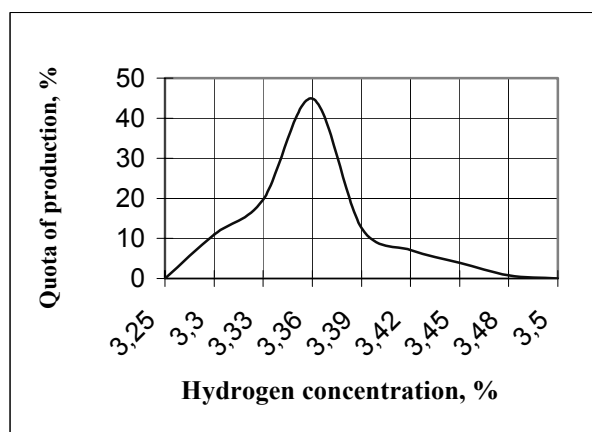


Fig. 1. The contents of hydrogen in titanium hydride, received in the series processes.

In Fig. 2 summarized measurements of average density of samples of compact titanium hydride which was determined as the attitude of weight of a product to its geometrical volume. The minimal average density of samples has made 3,57 g/sm³, that considerably exceeds density of bodies, received by a method reactionary sintering the pressed powders. The specific weight of samples was within the limits of 3.60 - 3,70 g/sm³.

Gas evolution carried out on samples 100x200x30 mm and mass fractions of hydrogen of 3,30-3,35 %. Tests passed in the isolated volume of air in the tight device in volume of 6,5 litres. Partial pressure water vapor in the gas environment of the device was constant, equal 20 mm Hg. Temperature of tests - 350⁰,C, duration - 450 hours.

The gas environment in the device was periodically analyzed by a method of a gas chromatography. The error of the contents of hydrogen was 0,05 %, and oxygen and nitrogen - 0,1 %.

*Fax (095) 190 63 38 E-mail: ivan@bochvar.ru

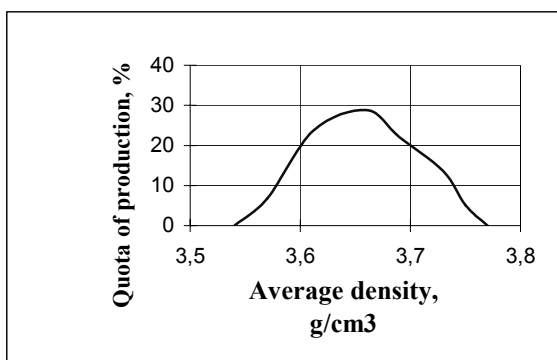


Fig. 2. Average density of titanium hydride in one batch.

At the first stage of tests reduction of pressure in the device was corresponding to quantity of oxygen, reacted with samples. Speed of reduction of concentration of oxygen was near 0,05 %/hour. The beginning of growth of concentration of hydrogen has been marked after 350 hours of tests, thus the maintenance contents of oxygen in a gas mix was only 1,5 %. At the further endurance growth rate of concentration of hydrogen was approximately constant and reached $3 \cdot 10^{-3}$ %/hour. ($1,8 \cdot 10^{-2}$ sm³ / hour.). For 450 hours the contents of hydrogen in the isolated volume of the device has increased up to 0,2 %. Calculation of balance of the gas environment in the device shows, that growth of concentration of hydrogen in the device is connected not to an output of hydrogen from hydride samples, and grows out interactions water vapor with a surface of titanium hydride. Any change of the contents of hydrogen in titanium hydride after carrying out of tests it has not been marked.

Changes of weight of the investigated samples which weight made about 2 kg, it has not been fixed (at sensitivity of weights of 10 g).

Oxidation of hydride in damp air was determined on samples, the part from which had no seen cracks (after etching), and another part had advanced enough grid of cracks. Simultaneously was test samples with a various macrostructure.

The structure of the products received on Moscow Plant of polymetals, will consist from columnar crystals, sprouting from a surface up to the middle of a plate.

More fine-grained samples have been manufactured Scientific and technological centre «VNIINM-Progress». The superficial zone of these samples also consist columnar crystals, but depth of their penetration no more 300 microns, and width 100-150 microns.

Oxidation tests of samples and products were carried out in an atmosphere of damp air at temperature 400°C, duration - 500 hours.

After finishing tests all samples have become covered dense oxide film of dark blue color. The centers of the accelerated oxidation on a surface of samples during tests it is not revealed.

Samples with cracks were oxidized approximately twice faster, than samples without cracks. Increase of weights after 500 hours of tests have made 0,10-0,12 mg / sm² at samples with cracks and 0,06 mg / sm² - at samples without cracks.

Oxidation of samples occurred to cracks was much faster at the initial stage of tests, and with increase time of tests speed of oxidation was slowed down in process of filling section of microcracks titanium oxide.

Influence of the size of a grain on speed of oxidation of compact titanium hydride is not marked.

Conclusions

Researches of samples from compact titanium hydride on gas evolution, corrosion resistance in damp air are carried out, their density and the contents of hydrogen is determined.

Influence of microcracks and structures of hydride on oxidation in air is investigated at 400°C.

Corrosion tests of products in damp air are carried out at temperature 350°C within 450 hours. Changes of the contents of hydrogen in hydrides in both cases it is not revealed.

References

1. R. Van Houten, Baxter. W.G. Titanium, Zirconium and Yttrium Hydrides as Space Shielding Materials. J. Spacecraft, 1965; 2 (3); 469.
2. Бродер Д.Л., Попков К.К., Рубанов С.М.. Малогабаритная защита реакторов, М., 1967.
3. Гидриды металлов. Под редакцией Мюллера В. М., Атомиздат, 1973.
4. Vetrano J.B., Hydrides as neutron Moderator and Reflector Materials. Nucl. Eng. and Design, 1970; 14: 390 - 412

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОМПАКТНОГО ГИДРИДА ТИТАНА КАК МАТЕРИАЛА РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ

Борисовский А.Ф.⁽¹⁾, Малюков Е.Е.,⁽¹⁾ Моломин В.И.,⁽¹⁾ Чистяков А.Н., Федоров В.А.

⁽¹⁾ Государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр «ВНИИНМ-Прогресс», ул. Рогова, 5а, Москва, 123060, Россия *

Государственное предприятие «Московский завод полиметаллов», Каширское шоссе, 49, Москва, 115409, Россия

Введение

Гидрид титана - один из наиболее эффективных материалов высокотемпературной радиационной защиты [1-3].

Изделия из гидрида, полученные методом порошковой металлургии, не имеют трещин и хорошо вписываются в заданные геометрические размеры. Однако, физические и механические свойства этих изделий значительно хуже свойств изделий, полученных прямым гидрированием титана. У них меньше плотность (~ 80 % от теоретической) и, соответственно, меньше удельное содержание водорода, недостаточная прочность, теплопроводность и коррозионная стойкость [4].

По этим причинам предпочтение отдается изделиям из компактного гидрида титана, полученным при насыщении водородом монолитных заготовок из титана, несмотря на их более высокую стоимость. Эти изделия могут использоваться при значительно более высоких температурах эксплуатации, имеют при этом низкое газовыделение и более высокую коррозионную стойкость в окислительных средах.

Результаты и обсуждение

Образцы компактного гидрида титана получали путем насыщения водородом заготовок, изготовленных из пластин титана марки ВТ1-0 толщиной 6 мм.

Для анализа гидрида титана на содержание водорода применялся волнометрический метод (погрешность 0,5 отн. %), основанный на разложении порошкообразной навески гидрида порошком алюминия при их взаимодействии при высоких температурах [4]. Анализ проб на водород, отобранных от образцов, расположенных в различных точках автоклава при гидрировании, а также проб, отобранных от различных точек образцов, показали высокую сходимость результатов.

Результаты контроля содержания водорода в образцах представлены на рис. 1.



Рис. 1. Содержание водорода в образцах из гидрида титана компактного, полученных в проведенных процессах гидрирования.

На рис. 2 представлены данные измерения средней плотности образцов компактного гидрида титана, которая определялась как отношение массы изделия к его геометрическому объему. Минимальная средняя плотность образцов составила 3,57 г/см³, что значительно превышает плотность изделий из гидрида титана, полученных методом реакционного спекания спрессованных порошков. Основная же масса образцов имеет плотность в пределах 3,60 – 3,70 г/см³.

Испытание на газовыделение проводили на образцах размером 100x200x30 мм с массовой долей водорода в гидриде 3,30 – 3,35 %. Испытания проводили в изолированном объеме воздуха в герметичном аппарате объемом 6,5 литров. Парциальное давление паров воды в газовой среде аппарата постоянное, равное 20 мм рт. ст. Температура испытаний – 350⁰С, продолжительность – 450 часов.

В процессе испытаний газовая среда в аппарате периодически анализировалась методом газовой хроматографии на содержание водорода и компонентов воздуха. Погрешность метода при анализе содержания водорода составляла 0,05 об. %, а кислорода и азота – 0,1 об. %.

* Факс: (095) 190-63-38 E-mail: ivan@bochvar.ru

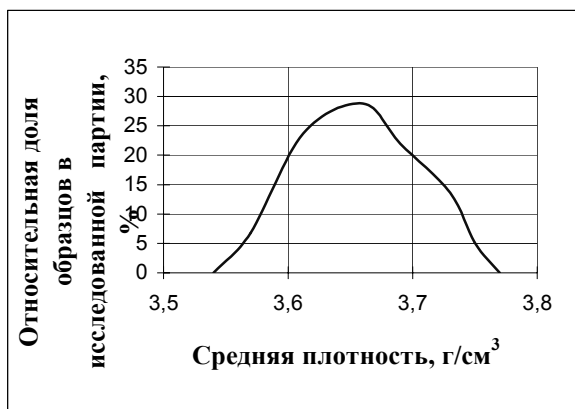


Рис. 2. Распределение средней плотности образцов из гидрида титана компактного в изготовленной партии образцов

На первом этапе испытаний наблюдалось уменьшение давления в аппарате на величину, соответствующую количеству кислорода, прореагировавшему с образцами. Скорость уменьшения концентрации кислорода составляла около 0,05 об. %/час. Начало роста концентрации водорода было отмечено через 350 часов выдержки, при этом содержание кислорода в газовой смеси составило только 1,5 об. %. При дальнейшей выдержке скорость роста концентрации водорода была примерно постоянной и достигала $3 \cdot 10^{-3}$ об. %/час. ($1,8 \cdot 10^{-2}$ см³/час.). За 450 часов испытаний содержание водорода в изолированном объеме аппарата возросло до 0,2 %. Расчет баланса газовой среды в аппарате показывает, что рост концентрации водорода в аппарате связан не с выходом водорода из гидридных образцов, а является результатом взаимодействия паров воды с поверхностью гидрида титана. Какого-либо изменения содержания водорода в образцах гидрида титана после проведения испытаний не было отмечено.

Изменения массы исследованного образца, масса которого составляла около 2 кг, не было зафиксировано (при чувствительности весов 10 мг).

Скорость окисления гидрида титана во влажном воздухе определялась на образцах (изделиях), часть из которых не имела видимых трещин (после травления), а другая имела достаточно развитую сетку трещин. Кроме того испытаниям подверглись образцы с различной макроструктурой.

Структура образцов, полученных на ГП МЗП, состоит из столбчатых кристаллов, прорастающие от поверхности до середины пластины.

Образцы с более мелкозернистой структурой были изготовлены в НТЦ «ВНИИНМ-Прогресс». Поверхностная зона этих образцов также состоит из столбчатых кристаллов, но глубина их проникновения не более 300 мкм, а ширина 100-150 мкм.

Испытания образцов на окисление проводились в атмосфере влажного воздуха при температуре 400⁰С, продолжительность испытаний – 500 часов.

При выдержке в указанных условиях все образцы покрылись плотной окисной пленкой темно-синего цвета. Очагов ускоренного окисления на поверхности образцов за время испытаний не обнаружено.

Образцы с трещинами окислялись примерно в два раза быстрее, чем образцы без трещин. Привесы после 500 часов испытаний составили 0,10-0,12 мг/см² у образцов с трещинами и 0,06 мг/см² - у образцов без трещин.

Окисление образцов с трещинами происходило значительно быстрее на начальном этапе выдержки, а с увеличением продолжительности испытаний скорость окисления замедлялась по мере заполнения сечения микротрещин оксидом титана.

Влияние размера зерна на скорость окисления компактного гидрида титана не отмечено.

Выводы

Проведены исследования образцов из компактного гидрида титана на газовыделение, коррозионную стойкость во влажном воздухе, определена их плотность и содержание водорода.

Исследовано влияние наличия микротрещин и структуры гидрида на скорость окисления в атмосфере воздуха при 400⁰С.

Проведены коррозионные испытания образцов в атмосфере влажного воздуха при температуре 350⁰С в течение 450 часов. Изменения содержания водорода в гидридах в обоих случаях не обнаружено.

Литература

1. R. Van Houten, Baxter. W.G. Titanium, Zirconium and Yttrium Hydrides as Space Shielding Materials. J. Spacecraft, 1965; 2 (3); 469.
2. Бродер Д.Л., Попков К.К., Рубанов С.М.. Малогабаритная защита реакторов, М., 1967.
3. Гидриды металлов. Под редакцией Мюллера В. М., Атомиздат, 1973.
4. Vetrano J.B., Hydrides as neutron Moderator and Reflector Materials. Nucl. Eng. and Design, 1970; 14: 390 - 412