

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДРОГОБИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ІВАНА ФРАНКА

Кафедра технологічної та професійної освіти

«До захисту допускаю»
завідувач кафедри технологічної та професійної освіти,
доктор педагогічних наук, професор
_____ Леонід ОРШАНСЬКИЙ
«____» травня 2024 р.

**Методичні аспекти вивчення сучасних матеріалів для
енергетики на заняттях із технологій**

Спеціальність 014.10 Середня освіта (Трудове навчання та технології)

Магістерська робота

на здобуття професійної кваліфікації – вчитель трудового навчання,
технологій та креслення закладу загальної середньої освіти

Автор роботи: Мельник Остап Володимирович _____
підпис

Науковий керівник: кандидат фіз.-мат. наук, доцент

Павловський Юрій Вікторович _____
підпис

Дрогобич – 2024

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка

Зав. кафедри

_____ 27.10.2022 р.
(підпис) (дата)

**ЗАВДАННЯ
на підготовку магістерської роботи**

1. Тема: «Методичні аспекти вивчення сучасних матеріалів для енергетики на заняттях із технологій».

2. Керівник – канд. фіз.-мат. наук, доцент Павловський Ю.В.

3. Студент – Мельник Остап Володимирович.

4. Перелік питань, що підлягають висвітленню у кваліфікаційній роботі:

1. Проаналізувати загальні вимоги до матеріалів сучасної енергетики.

2. Ознайомитись з різновидами та особливостями застосування конструкційних та функціональних матеріалів в енергетиці.

3. Розробити методичне забезпечення вивчення сучасних матеріалів для енергетики на заняттях із технологій.

5. Список рекомендованої літератури:

1. Бойцов А.Г. Інновації в області нанесення покриттів: PVD та CVD. *Машинобудування*. 2020. №3. С. 36-42.

2. Bunshah R.F. Deposition technologies for films and coating. Park Ridge, New Jersey (USA): Noyes Publications, 1982. 585 p.

3. Григорченко Ф.І. Осадження тонких плівок із низькотемпературної плазми та іонних пучків у технології мікроелектроніки: навч. посібн. Київ: КПІ ім. І. Сікорського, 2006. 36 с.

4. Калмаковський А.Г., Барінов С.М., Алімов М.І. Основи технологій і застосування наноматеріалів. Харків: ХПІ, 2013. 208 с.

5. Comparative study of Au/Ti, Au/V and Au/Zr films oxygengettering ability / M. Wu et al. *Thin Solid Films*. 2016. P. 543-549.

6. Кузьміна Н.П., Котова О.В. Хімічне осадження плівок простих і складних оксидів із пари металорганічних сполук. Київ: ІФНП ім. Лашкарьова, 2011. 40 с.

7. Preparation and characterization of Fe₂O₃ coating on quartz fabric by electron beam evaporation / S. Jiang et al. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. Iss. 16. P. 19386-19392.

8. Проценко І.Ю. Технологія та фізика тонких металевих плівок. Суми: Вид-во СумДУ, 2000. 148 с.

9. Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання: Навч. посібник / Є.П. Калинушкін та ін. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009. 175 с.

6. Етапи підготовки роботи:

№ з/п	Назва етапу	Термін виконання	Термін звіту перед керівником, кафедрою
1.	Вивчення й аналіз психолого-педагогічної та методичної літератури; визначення вихідних положень дослідження (об'єкт, предмет, методи); формування мети; постановка завдань.	до 10.03.2023 р.	16.03.2023 р.
2.	Підготовка 1-го розділу роботи.	до 10.10.2023 р.	27.10.2023 р.
3.	Підготовка 2-го розділу роботи.	до 12.02.2024 р.	27.02.2024 р.
5.	Формування висновків. Оформлення роботи.	до 30.04.2024 р.	10.05.2024 р.
6.	Перевірка роботи на плагіат	до 14.05.2024 р.	17.05.2024 р.
7.	Попередній захист роботи і рецензування.	до 21.05.2024 р.	28.05.2024 р.

7. Дата видачі завдання – 27.10.2022 р.

8. Термін подачі роботи керівнику – 14.05.2024 р.

9. Із вимогами до виконання роботи і завданням ознайомлений _____ Мельник О.В..

10. Керівник _____ доц. Павловський Ю.В.

ЗАХИСТ МАГІСТЕРСЬКОЇ РОБОТИ

1. Тема: «Методичні аспекти вивчення сучасних матеріалів для енергетики на заняттях із технологій».

Оцінка за стобальною шкалою: _____

Оцінка за національною чотирибальною шкалою: _____

Коротка мотивація оцінки захисту:

_____	Голова ДЕК	_____	_____
дата		підпис	прізвище та ініціали
	Секретар ДЕК	_____	_____
		підпис	прізвище та ініціали

АНОТАЦІЯ

Мельник О.В. Методичні аспекти вивчення сучасних матеріалів для енергетики на заняттях із технологій. – Рукопис.

У магістерській роботі проаналізовано різновиди і властивості основних конструкційних та функціональних матеріалів для енергетичної галузі. З'ясовано перспективи використання нанопорошків металів у водневій енергетиці для генерування і зберігання водню та його практичного застосування. Розроблено календарно-тематичне планування з технологій при вивченні розділу «Сучасні матеріали для енергетики», розширенні конспекти уроків «Матеріали для одержання ядерної та водневої енергії», «Перспективи використання алюмінію та магнію у відновлюваній енергетиці» та тестові завдання для закріплення вивченого матеріалу, що сприятиме ефективному засвоєнню знань про сучасні матеріалами, які використовують в ядерній та відновлюваній енергетиці, розвитку пізнавального інтересу до сучасного матеріалознавства, формуванню творчого начала та технологічної культури.

Ключові слова: матеріали для енергетичної галузі, нанопорошки металів, воднева енергетика, календарно-тематичне планування з технологій, розширенні конспекти уроків, тестові завдання.

ANNOTATION

Melnyk O.V. Methodical aspects of studying modern materials for energy engineering during technology classes. – Manuscript.

The master's thesis examines the types and properties of key structural and functional materials for the energy sector. The prospects of using metal nanopowders in hydrogen energy for generation and storage of hydrogen and its practical application are clarified. A calendar-thematic planning for the study of the section «Modern Materials for Energy» has been developed, along with expanded lesson outlines on «Materials for Nuclear and Hydrogen Energy Production» and «Prospects for the Use of Aluminum and Magnesium in Renewable Energy». Additionally, test tasks have been devised to reinforce the studied material, promoting effective absorption of knowledge on contemporary materials used in nuclear and renewable energy, fostering curiosity in modern materials science, and nurturing creativity and technological literacy.

Keywords: materials for the energy industry, nanopowders of metals, hydrogen energy, calendar-thematic planning of technologies, expanded lesson notes, test tasks.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ I. СУЧАСНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЕНЕРГЕТИКИ	8
1.1. Конструкційні матеріали в енергетиці	8
<i>1.3.1. Алюміній та його сплави</i>	<i>8</i>
<i>1.3.2. Берилій.....</i>	<i>11</i>
<i>1.3.3. Графіт</i>	<i>12</i>
<i>1.3.4. Магній та його сплави</i>	<i>13</i>
<i>1.3.5. Титан та його сплави</i>	<i>14</i>
<i>1.3.6. Цирконій та його сплави</i>	<i>16</i>
<i>1.3.7. Конструкційні сталі в енергетиці</i>	<i>19</i>
1.2. Загальні вимоги до матеріалів ядерної енергетики	24
1.3. Конструкційні матеріали для елементів ядерних установок.....	26
1.4. Використання нанопорошків металів у водневій енергетиці.....	27
<i>1.4.1. Унікальні властивості нанопорошків алюмінію</i>	<i>27</i>
<i>1.4.2. Перспективи використання магнію як відновлюваного</i> <i>джерела енергії</i>	<i>33</i>
<i>1.4.2.1. Перспективи використання магнію для</i> <i>акумулювання енергії.....</i>	<i>34</i>
<i>1.4.2.2. Використання магнію для отримання та</i> <i>аккумуляція водню</i>	<i>36</i>
<i>1.4.2.3. Магній в електрохімічних джерелах живлення</i>	<i>37</i>
<i>1.4.2.4. Метало-повітряні паливні елементи</i>	<i>39</i>
РОЗДІЛ II. МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВИВЧЕННЯ СУЧАСНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕНЕРГЕТИКИ НА ЗАНЯТТЯХ ІЗ ТЕХНОЛОГІЙ	
2.1. Розробка календарно-тематичного планування	43
2.2. Розробка розширених конспектів уроків	44
2.3. Розробка тестових завдань	66
ВИСНОВОК	69
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	70

ВСТУП

Актуальність теми. Матеріали, які забезпечують ефективну роботу енергетичних установок мають широкий спектр функціональних властивостей, які не повинні погіршуватися в умовах різного роду зовнішніх впливів. У сучасній енергетиці до них відносять не тільки термічні, механічні, хімічні впливи, та їх комбінації, а й радіаційні. У зв'язку з цим серед інших розділів сучасної науки та інженерії підготовка інженерів-технологів, які спеціалізуються у галузі енергоматеріалознавства, викликає необхідність забезпечувати їх глибокими знаннями у галузі технології отримання, функціонування та діагностики матеріалів зі спеціальними властивостями. Без таких знань неможливо проектувати, створювати та забезпечувати ефективну експлуатацію ядерних, теплових та електричних контурів атомних електростанцій (АЕС): ядерних енергетичних установок (ЯЕУ), теплоенергетичних агрегатів та багатьох інших вузлів, пристроїв і систем сучасних АЕС, включаючи системи передачі теплової та електричної енергії, зберігання ядерних відходів, радіаційного захисту тощо [1].

Значна частина вузлів та агрегатів у ЯЕУ та тепловому контурі АЕС функціонує в умовах інтенсивних термічних та механічних впливів, на які накладається вплив радіаційних полів. Все це може призводити до істотної інтенсифікації у них процесів тепломасопереносу і, як наслідок, до інтенсивного утворення дефектів кристалічної структури, зміни зерен структури та фазового стану матеріалу. Останнє, своєю чергою, може викликати радикальні зміни фізико-хімічних властивостей матеріалу, включаючи повну деградацію і вихід окремих деталей та вузлів з ладу.

Отже, ознайомлення учнів закладів середньої та професійно-технічної освіти із сучасними матеріалами, які використовуються в енергетиці, є запорукою їх подальшого професійного зростання при здобуванні майбутньої професії у галузі енергетики та енергетичного матеріалознавства.

Таким чином, тема магістерської роботи «Методичні аспекти вивчення сучасних матеріалів для енергетики на заняттях із технологій» є цікавою та актуальною.

Об'єкт дослідження: сучасні матеріали для енергетичної галузі.

Предмет дослідження: технологічні особливості використання матеріалів в енергетиці.

Мета дослідження: аналіз сучасних досягнень в енергетичному матеріалознавстві та розробка методичних матеріалів для ознайомлення учнів із особливостями застосування сучасних конструкційних та функціональних матеріалів в енергетиці.

Для досягнення поставленої мети розв'язувались такі **завдання:**

1. Проаналізувати загальні вимоги до матеріалів сучасної енергетики.
2. Ознайомитись з різновидами та особливостями застосування конструкційних та функціональних матеріалів в енергетиці.
3. Розробити методичне забезпечення вивчення сучасних матеріалів для енергетики на заняттях із технологій.

Теоретичне значення роботи: проаналізовано різновиди і властивості основних конструкційних та функціональних матеріалів для енергетичної галузі. З'ясовано перспективи використання нанопорошків металів у водневій енергетиці для генерування і зберігання водню та його практичного застосування.

Практичне значення роботи: розроблено календарно-тематичне планування з технологій при вивченні розділу «Сучасні матеріали для енергетики», розширенні конспекти уроків «Матеріали для одержання ядерної та водневої енергії», «Перспективи використання алюмінію та магнію у відновлювальній енергетиці» та тестові завдання для закріплення вивченого матеріалу.

Апробація роботи: за результатами магістерської роботи опубліковано статтю у збірнику матеріалів X-ї Міжнародної науково-практичної конференції студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій.

Структура роботи: магістерська робота складається зі вступу, двох розділів, висновків та списку використаної літератури із 43 найменувань.

РОЗДІЛ І.

СУЧАСНІ МАТЕРІАЛИ В ЕНЕРГЕТИЧНІЙ ГАЛУЗІ

1.1. Конструкційні матеріали в енергетиці

1.1.1. Алюміній та його сплави

Алюміній – сріблясто-білий метал, міцний, пластичний, має високу електро- та теплопровідність, хімічну активність, з малим перетином захоплення нейтронів. Він легко окислюється на повітрі, утворюючи на поверхні щільну плівку оксиду Al_2O_3 , що зумовлює його високу корозійну стійкість – концентрована азотна кислота на алюміній не діє, водночас розчиняється в лугах, розведених соляною та сірчаною кислотами.

Механічні властивості алюмінію невисокі: межа міцності на розрив становить $8\text{-}10 \text{ кг/мм}^2$, видовження при розриві – понад 40%, звуження – 80-95%. Внаслідок цього алюміній зазвичай застосовується для виготовлення ненавантажених деталей, коли від конструкції потрібна легкість, зварюваність, пластичність. В інших випадках використовують алюмінієві сплави. За рахунок малої густини питомі значення межі міцності, межі плинності та модуля пружності для деяких алюмінієвих сплавів можна порівняти з відповідними значеннями питомих величин для сталі та титанових сплавів [2].

Основними елементами, які застосовуються для легування алюмінієвих сплавів, є Cu, Mn, Mg, Si, Zn, Al, Ni, Ti, багато з яких утворюють з алюмінієм тверді розчини та проміжні фази. Залежно від рівня технологічних властивостей та призначення алюмінієві сплави поділяються на сплави високої, середньої та зниженої міцності; корозійностійкі, зварювані, криогенні, сплави зі спеціальними властивостями тощо.

Алюмінієві сплави можна розділити на деформовані (сплави, що деформуються обробкою) і ливарні. Межа між деформованими та ливарними сплавами – максимальна розчинність легуючого елемента та поява у структурі евтектики. Наявність евтектики помітно знижує пластичність, але водночас суттєво підвищує текучість.

Деформовані сплави. Вони поділяються на зміцнювальні та не зміцнювальні термічною обробкою. До деформованих сплавів, які не зміцнюються термічною обробкою, відносять сплави систем Al-Mn (АМц) і Al-Mg (АМГ₁, АМГ₂, АМГ₃, АМГ₄, АМГ₅, АМГ₆). Дані сплави характеризуються порівняно невисокою міцністю, гарною пластичністю та корозійною стійкістю, тому вони використовуються головним чином для виробів, які отримують глибокою витяжкою.

Деформовані сплави, які зміцнюються термічною обробкою, можна розділити на високоміцні (В95, ВАД23), середньоміцні (Д1, Д16, Д19), жароміцні (АК4-1, Д20, Д21), корозійностійкі (АМц, АМГ, АД31, АД33). Сплави системи Al-Mg-Si, незалежно від стану матеріалу, не схильні до корозійного розтріскування під напругою. Вони задовільно обробляються різанням у загартованому та зістареному стані, а також зварюються. Найбільшу корозійну стійкість мають сплави АД31 і АД33, які працюють в інтервалі температур 203-323 К.

Непоганим поєднанням пластичності та міцності вирізняються сплави системи Al-Cu-Mg, дюралюміни Д1, Д16, Д18, Д19, ВД17 тощо. Після термічної обробки вони зміцнюються, добре зварюються точковим зварюванням, задовільно обробляються різанням, дещо схильні до міжкристалічної корозії після нагрівання (особливо Д1, Д16 та В65) [2].

Сплави високої міцності системи Al-Zn-Mg-Cu (В93, В95, В96Ц) характеризуються великими значеннями часового опору (до 700 МПа). При цьому достатня пластичність, тріщиностійкість і опір корозії досягаються відповідною термообробкою, а також застосуванням сплавів підвищеної (В95пч) і особливої (В95оч) чистоти. Робоча температура високоміцних сплавів не перевищує 393 К. Сплави використовують для виготовлення виробів, які працюють в умовах стискування. Високу пластичність при гарячій обробці тиском мають ковани сплави АК6 і АК8 (система Al-Mg-Si-Cu). Вони задовільно зварюються, добре обробляються різанням, проте схильні до корозії під напругою.

Жароміцні алюмінієві сплави системи Al-Cu-Mn (Д20, Д21) і Al-Cu-Mg-

Fe-Ni (AK4-1) застосовуються для виготовлення деталей, які працюють при температурах до 573 К. Жароміцність досягається за рахунок легування сплавів нікелем, залізом і титаном, які гальмують дифузійні процеси і утворюють зміцнюючі дрібнодисперсні фази складного складу. Сплави мають високу пластичність і технологічність у гарячому стані, добре (Д20) або задовільно (Д21, АК-1) зварюються, проте відрізняються зниженою корозійною стійкістю. При температурі 523 К більшу жароміцності мають сплави Д20 і Д21 порівняно зі сплавом АК4-1.

Ливарні алюмінієві метали. Основні вимоги – поєднання добрих ливарних властивостей з оптимальними механічними та хімічними (опір корозії) властивостями. Кращі ливарні властивості мають евтектичні або близькі до них за складом сплави (Al-Si, Al-Cu, Al-Mg, Al-Cu-Mn, Al-Cu-Mn-Mg тощо). Найбільш поширені сплави на основі систем Al-Si, Al-Cu, Al-Mg.

До групи високоміцних і жароміцних ливарних сплавів відносять сплави систем Al-Cu-Mn (АЛ19), Al-Cu-Mn-Ni (АЛ33) та Al-Si-Cu-Mg (АЛ3, АЛ5). Легування сплаву АЛ19 титаном надає йому високих механічних властивостей при кімнатній і низьких температурах, а додаткове легування церієм і цирконієм – жароміцність при температурах до 573 К. Сплав відрізняється гарною оброблюваністю різанням і зварюваністю, але зниженою корозійною стійкістю.

Сплав АЛ33 характеризується високою жароміцністю, гарною оброблюваністю різанням, проте має знижені ливарні властивості та корозійну стійкість. Температура роботи сплаву АЛ33 – до 623 К. Сплави АЛ3 і АЛ5 відрізняються підвищеною жароміцністю при температурах до 523-543 К, зниженою корозійною стійкістю.

Сплави систем Al-Mg (АЛ8, АЛ27) і Al-Mg-Zn (АЛ24) мають високу корозійну стійкість у багатьох агресивних середовищах, обробляються різанням і зварюються. Додаткове легування сплавів системи Al-Mg берилієм, титаном та цирконієм викликає подрібнення зерна та гальмування процесу природного старіння, що призводить до зниження пластичності та корозійної стійкості. Сплави АЛ8, АЛ27 та АЛ27-1 характеризуються невисокими ливарними

властивостями та низькою жароміцністю (робочі температури до 353 К). Сплави системи Al-Mg-Zn (АЛ24) мають стабільні механічні властивості, хорошу жароміцність (до 423 К) і задовільні ливарні властивості.

У табл. 1.1 наведено основні групи та хімічний склад деяких алюмінієвих сплавів [2].

Таблиця 1.1

Основні групи та хімічний склад деяких алюмінієвих сплавів

За технологією отримання заготовок	Основні характеристики (властивості) сплавів	Склад	Марки
Деформовані	Корозійностійкі підвищеної щільності	Al-Mn Al-Mg Al-Mg-Si	АМц АМг АВ, АД33
	Середньоміцні	Al-Cu-Mg	Д1, Д16
	Високоміцні	Al-Zn-Mg-Cu	В95
	Жароміцні	Al-Cu-Mg-Fe-M-Ni Al-Cu-Mg	АК4-1 Д20, Д21
Ливарні	Герметичні	Al-Si Al-Si-Cu-Mg	АЛ2, АЛ4, АЛ9, АЛ4М, АЛ32
	Високоміцні та жароміцні	Al-Cr-Mn Al-Si-Cu-Mg	АЛ19, АЛ3, АЛ5
	Корозійностійкі	Al-Mg Al-Mg-Zn	АЛ8, АЛ27 АЛ24

1.1.2. Берилій

Хороші ядерні та фізичні характеристики – малий переріз захоплення нейтронів, висока здатність уповільнювати і відбивати нейтрони, низька щільність, висока міцність і теплопровідність, відносно висока температура плавлення, невеликий коефіцієнт термічного розширення – дозволяють вважати берилій найціннішим реакторним матеріалом, зокрема хорошим контактним матеріалом дисперсійних твелів [2].

Металевий берилій у даний час широко використовують як матеріал деталей і вузлів відбивача і сповільнювача дослідницьких реакторів типів СМ-2, ВВР, а також енергетичних реакторів на важкій воді.

На повітрі до температури 873 К швидкість корозії берилію незначна, оскільки на ньому формується тонка, міцна плівка оксиду BeO. При нагріванні вище 1073 К берилій швидко окислюється. При кімнатній температурі реагує з

фтором, а за підвищених – з іншими галогенами. Взаємодіє з азотом при температурі вище 923 К, а в очищеному від кисню азоті нітрид берилію утворюється при температурі вище 973 К. З воднем практично не реагує у всьому діапазоні температур. Корозійна стійкість берилію в середовищі CO_2 при температурах від 773 до 1273 К досить висока, що може бути пов'язано з утворенням оксидної плівки на поверхні матеріалу. За наявності в СО вологи спостерігаються пошкодження плівки і втрата її захисних властивостей [2].

З водою до температури 373 К берилій практично не взаємодіє. Його корозійна стійкість у воді залежить від чистоти металу, в першу чергу від вмісту в ньому карбідів, інтерметалідів та інших включень, наявність яких призводить до появи виразкової корозії. Причому присутність у воді іонів хлоридів, сульфатів, заліза та міді посилює корозійне пошкодження матеріалу. Наявність розчиненого у воді кисню значно зменшує як місцеву, так і загальну корозію.

При підвищених температурах берилій реагує з більшістю металів, утворюючи бериліди; з алюмінієм та кремнієм утворює евтектичні сплави. Наприклад, при температурі 773 К він не сумісний з залізом, нікелем та цирконієм, але сумісний з алюмінієм та магнієм.

1.1.3. Графіт

Графіт – сіро-чорна, непрозора, м'яка речовина з металевим блиском, одна з алотропних форм вуглецю. Його властивості залежать від походження або способу одержання.

Графіт широко застосовується в атомній промисловості та ядерній енергетиці. Він використовувався в реакторах як сповільнювач, конструкційний матеріал активної зони, а також як матриця ядерного палива. Основне призначення графітової кладки реактора на теплових нейтронах полягає у уповільненні швидких нейтронів, які народжуються при ланцюговій реакції поділу ядер важких елементів [3].

Характеристиками графіту, який застосовується в теплових реакторах, є малий перетин поглинання нейтронів, великий перетин розсіювання нейтронів і

низьке масове число, необхідне для хорошого уповільнення. Крім того, графіт має відмінні теплофізичні характеристики, хорошу механічну міцність при високих температурах і відносно легко обробляється. Графіт є потенційним матеріалом для виготовлення карбідних ядерних палив.

«Забруднений» графіт зустрічається в природі у великих кількостях. Реакторний графіт одержують штучно за допомогою процесу графітації нафтового коксу. Основними стадіями процесу є: нагрівання коксу (або наповнювача) видалення летких газів; подрібнення нагрітого коксу та його змішування з в'язучою смолою; продавлювання суміші в брикети з подальшим спіканням при температурі до 1500°C в газополум'яній печі для карбонізації смоли; збільшення об'ємної щільності продукту шляхом просочення смолою у вакуумі з подальшим повторним спіканням; нагрівання або графітації утвореного продукту в електричній печі при 2700-3000°C впродовж кількох днів. Фізичні, теплофізичні та механічні властивості кінцевого продукту коливаються в залежності від ступеня помелу коксу, типу та кількості смоли, яка застосовується для просочення, температури та тривалості процесу графітації.

Графіт є хорошим уповільнювач нейтронів для використання в атомних реакторах, а уран-графітовий реактор є широко використовуваним атомним реактором. Уповільнюючий матеріал у ядерному реакторі як джерело енергії повинен мати високу температуру плавлення, стабільні та корозійностійкі властивості, і графіт може повністю задовольняти вищевказаним вимогам. Чистота графіту, який використовується в атомному реакторі, дуже висока, і вміст домішок не повинен перевищувати десятків частин на мільйон. Зокрема, вміст бору має становити менше 0,5 ч/млн. В оборонній промисловості графіт також використовується для виготовлення сопел ракетних двигунів на твердому паливі, носових конусів ракет, частин космічного навігаційного обладнання, ізоляційних матеріалів та матеріалів радіаційного захисту.

1.1.4. Магній та його сплави

Магній – легкий срібно-білий блискучий метал, який тьмяніє на повітрі через утворення на його поверхні плівки оксиду. Він вважається найлегшим

конструкційним матеріалом з густиною меншою від густини алюмінію. Магній добре обробляється будь-якими стандартними методами. Через це його найчастіше застосують в якості конструкційного матеріалу. Широко застосування набули сплави магнію з марганцем, цинком та алюмінієм. Кожен із цих компонентів робить свій внесок у загальні властивості магнію: марганець підвищує антикорозійні властивості, цинк та алюміній – збільшують міцність сплаву. У результаті – деталі з магнієвого сплаву на 50-75% легші від сталевих і чавунних та 20-30% – від алюмінієвих [2, 3].

Як конструкційний матеріал магній повністю сумісний з урановим паливом та CO_2 як теплоносієм у газоохолоджуваних реакторах з графітовим сповільнювачем. Сплави магнію, зокрема марок А-12 і ЗА-сплави, широко використовуються як оболонкові матеріали, починаючи з газоохолоджуваного реактора. Температура магнію плавлення 650°C . Він корозійностійкий проти окислення на повітрі, а також в CO_2 до температур близько 400°C . Тому зазвичай більшість газоохолоджуваних реакторів працюють при низьких температурах і малому питомому тепловиділенні.

До недоліків можна віднести:

- низьку температуру плавлення;
- низький опір корозії у H_2O , Na, NaK;
- недостатність металевого зв'язку для зниження теплового опору.

До переваг належать:

- низький переріз поглинання теплових нейтронів;
- сумісність з паливом та теплоносієм (CO_2 або 4He);
- відсутність істотних змін механічної міцності та пластичності під опроміненням.

1.1.5. Титан та його сплави

Титан – матеріал срібло-білого кольору, належить до перехідних металів, за поширенням займає 4 місце після заліза, алюмінію і магнію.

Відмінними рисами титану та його сплавів є хороші механічні властивості, мала щільність, висока питома міцність, непогані технологічні

властивості та корозійна стійкість. До недоліків слід зарахувати низький модуль пружності; взаємодія при високих температурах з атмосферними газами внаслідок великої спорідненості до водню, кисню, азоту та вуглецю; технічний титан вже при кімнатній температурі схильний до повзучості, яка може виявлятися навіть при напругах, що становлять приблизно 60% межі плинності.

Незважаючи на свою високу хімічну активність, титан у багатьох агресивних середовищах має гарну корозійну стійкість, що пов'язано з утворенням оксидної захисної плівки на його поверхні.

Істотним недоліком титану є водневе окрихчення, в результаті якого можливе руйнування виробу. У зв'язку з цим у техніці зазвичай використовуються сплави титану. Введення до нього легуючих елементів призводить до підвищення технологічних характеристик (рис. 1.1) [2].

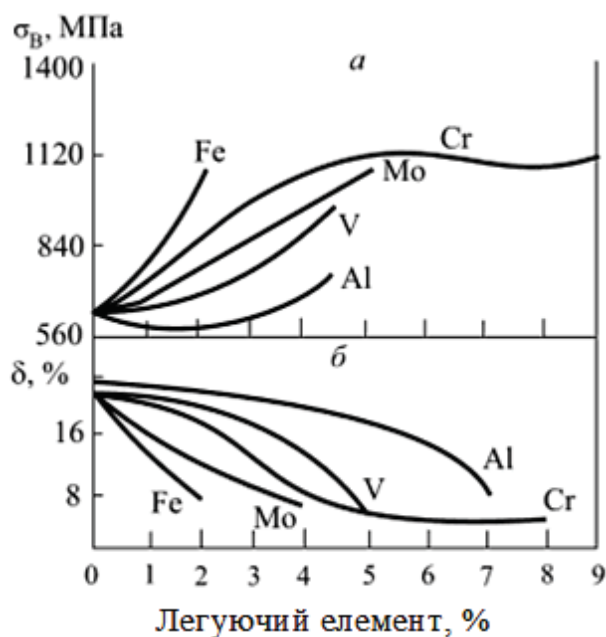


Рис. 1.1. Вплив легуючих елементів на міцність (а) та пластичність (б) титану

В енергетиці важко знайти надійніший матеріал, ніж титан. Негативний вплив корозійних процесів, що неминуче виникають у процесі роботи конденсаторів, може бути небезпечним для пристроїв, які використовують інші метали та сплави в трубопроводах, але це не стосується титану. Цей матеріал покращує властивості конденсаторного обладнання при початковому проектуванні, що призвело до його масового розповсюдження по всьому світу.

Титан не боїться корозійних процесів, на відміну інших сплавів, які можуть значно знижувати продуктивність пристроїв, де використовуються трубопроводи з цих матеріалів. Для обладнання краще, якщо використання титану буде закладено при проектуванні спочатку, оскільки модифікація діючого обладнання з метою заміни труб на титанові зобов'язує враховувати деякі особливості титану, зокрема його щільність і пружність. Досвід експлуатації модифікованого обладнання за різних умов свідчить про шкоду подібної практики. Виходячи з цього, широкого поширення набули відносно недорогі зварні труби з титану, що входять до проекту обладнання спочатку. Завдяки їм проблема конденсаторів економіки електростанцій практично зникла.

В енергетиці титан, через його стійкість до корозії, застосовується в устаткуванні, робота якого неминуче викликає ці процеси – йдеться про десульфурізацію топкових газів. Цей процес супроводжується виникненням зольних відкладень, кислотних конденсатів, сухих та вологих середовищ.

Лопаті сучасних парових турбін також не обходяться без титану, оскільки, крім стійкості до корозії, титан характеризується своєю легкістю. Відзначається стійкість до ураження при відновленні хлоридів у конденсаті, що утворюється на лінії Вільсона, стійкість до корозійного розтріскування та корозійної втоми. Титанові лопаті захищені від ерозії спеціальними щитами, які встановлюються на краю.

У нафтовій промисловості титан знайшов своє застосування для підйомних трубопроводів, які використовуються на глибоководних родовищах. Морська вода не завдає титану шкоди, відповідно, цей матеріал застосовується і на діючих платформах, і на майбутніх. Також титан використовується при опрісненні води.

1.1.6. Цирконій та його сплави

Цирконій – метал срібно-сірого кольору з температурою плавлення 2128 К. Природний цирконій складається із п'яти стабільних ізотопів ^{90}Zr (51,46%), ^{91}Zr (11,23%), ^{92}Zr (17,11%), ^{94}Zr (17,40%) і ^{96}Zr (2,80%). Він має

високу пластичність, добре піддається всім видам механічної обробки, в атмосфері інертних газів легко зварюється. Однак, механічні властивості цирконію дуже чутливі до вмісту домішок впровадження. Цирконій та його сплави широко використовуються в атомній енергетиці. З них виготовляються оболонки твелів, деталі тепловиділяючих збірок, каналні труби для реакторів на теплових нейтронах тощо.

Цирконій утворює сполуки більше ніж 20 хімічними елементами, в тому числі з елементами, які застосовують при легуванні: алюміній, залізо, бор, вуглець, олово, берилій, ванадій, хром, молібден, марганець, нікель, мідь, кремній. Елементи, які зміцнюють цирконій розташовуються за спаданням у такому порядку: вольфрам, тантал, молібден, ніобій, хром, алюміній, олово, залізо, титан при 293 К, а також вольфрам, молібден, тантал, ніобій, хром, залізо, алюміній, олово, титан при 773 К [2].

Базою для реакторних цирконієвих сплавів, які застосовуються в активній зоні реакторів на теплових нейтронах є діаграма стану Zr-Nb.

Сплав Zr-1%Nb (E110) – основний елемент для оболонок твелів реакторів. Сплав Zr-2,5%Nb (E125) використовується в реакторах як матеріал технологічних каналів.

Хімічний склад деяких сплавів цирконію приведено в табл. 1.2 [2].

Таблиця 1.2

Склад сплавів цирконію

Марка	E100 (КТЦ100)	E110 (КПЦ 110)	E125 (КТЦ125)
Zr + Hf	99,7	99,5	99,5
Hf	0,01	0,01	0,01
Nb	–	0,9-1,1	2,4-2,7
Be	0,0005	0,003	0,003
Ni	0,01	0,02	0,02
Al	0,005	0,008	0,008
Ti	0,007	0,007	0,007
Cr	0,005	0,02	0,02
Pb	0,005	0,005	0,005
O ₂	0,14	0,10	0,06-0,1

Основні зміни механічних характеристик спостерігаються в області до 5% цирконію. Помітний зміцнюючий ефект при кімнатній температурі мають

також елементи, які утворюють з цирконієм тверді розчини впровадження: кисень і азот, причому зміцнення у випадку азоту вище. Підвищення температури викликає швидке зниження зміцнювального впливу кисню та азоту.

В атомній енергетиці широкого поширення набули сплави системи цирконій-ніобій (E110 і E125) та сплави на основі системи цирконій-олово (циркалой-2 і циркалой-4, який містить ті ж елементи, що і циркалой-2, але з обмеженим вмістом нікелю). Однак останнім часом з'явилася необхідність у розробці нових сплавів, які мають кращий комплекс властивостей, ніж існуючі. Основою таких сплавів є система цирконій-ніобій-олово. Вже розроблено новий сплав E635 з покращеними механічними властивостями, жароміцністю та радіаційною стійкістю.

Чистий цирконій має високий опір окисленню в сухому кисні, проте в області температур 473-673 К він починає окислюватися з утворенням плівки оксиду цирконію ZrO_2 ; вище за температуру 1073 К швидкість окислення збільшується. Присутність азоту суттєво зменшує корозійну стійкість цирконію та його сплавів. З азотом цирконій утворює при температурі 973-1073 К нітрид ZrN . До домішок, які негативно впливають на корозійну стійкість цирконію, слід віднести і вуглець, з яким при температурі вище 1173 К він утворює карбід ZrC . З фтором цирконій вступає в реакцію при звичайній температурі, з хлором, бромом і йодом – при температурі вище 473 К. Стійкий у воді та водяних парах до 573 К, не реагує з соляною та сірчаною (до 50%) кислотами, а також з розчинами лугів. З азотною кислотою та царською горілкою взаємодіє при температурі вище 373 К. Розчиняється у плавиковій та гарячій концентрованій (вище 50%) сірчаній кислотах.

У воді та парі домішки і легуючі елементи впливають на корозійну стійкість цирконію таким чином:

- H, N, C, O, Ti, U, Al, Ca, Mg, Cl, Si, Pb, Mo, Zn, La, Ce, Ga, V, Be, Ta – прискорюють корозію;
- Sn, Sb, Fe, Cr, Ni – послаблюють шкідливу дію елементів I групи;
- Hf, Cu, W – нейтральні.

Вибір легуючих елементів залежить від комплексу властивостей сплаву,

необхідного для виконання свого функціонального призначення (наприклад, оболонки твелів або каналні труби).

Ніобій не тільки підвищує характеристики цирконієвих сплавів, але і в невеликих кількостях надає стабілізуючу дію на їхню корозійну стійкість у воді, нейтралізуючи вплив шкідливих домішок. З підвищенням вмісту ніобію корозійна стійкість сплавів цирконій-ніобій знижується, у зв'язку з цим сплав Zr-2,5%Nb, володіючи підвищеними властивостями міцності, менш корозійностійкий, ніж сплав Zr-1%Nb.

1.1.7. Конструкційні сталі в енергетиці

Удосконалені теплостійкі радіаційностійкі сталі марок 15X2МФА-А мод. А та 15X2МФА-А мод. Б призначені для виготовлення корпусів водо-водяних реакторів покоління III⁺, суднових атомних енергетичних установок (АЕУ) блочного та інтегрального типу, реакторів малої та середньої потужності, а також периферійних посудин тиску АЕУ [4].

Сталі мають високу стабільність вихідних механічних характеристик в умовах експлуатації при впливі робочої температури та опромінення нейтронним потоком. Удосконалені теплостійкі радіаційностійкі сталі марок 15X2МФА-А мод. А та 15X2МФА-А мод. Б мають конкурентні переваги:

- забезпечення категорії міцності КП45 у великогабаритних заготовках з товщиною стінки під термічну обробку до 660 мм при вихідному значенні критичної температури крихкості $T_{к0}$ не вище мінус 35°C - мінус 45°C;
- високий опір радіаційному та тепловому окрихченню в процесі експлуатації, що забезпечує проектний ресурс корпусу реактора не менше 60-80 років з можливістю його пролонгації;
- забезпечення стабільності робочих характеристик впродовж тривалого терміну експлуатації.

Сталі марок 10X18Н9 (09X18Н9), 08X16Н11М3 призначаються для корпусних та внутрішньокорпусних конструкцій, трубопроводів реакторних установок на швидких нейтронах, які працюють у контакті з натрієвим теплоносієм. Вони мають підвищений опір локальному руйнуванню в

навколошовній зоні. Допускається застосування без термічної обробки після зварювання у товщинах більше 10 мм при температурі експлуатації 500 і 560°C відповідно. Матеріали характеризуються стабільністю механічних властивостей та допускаються до застосування при температурах до 600°C.

Теплостійка зварна сталь 10X2M призначена для виготовлення парогенераторів стаціонарних АЕУ на швидких нейтронах, які працюють при підвищених (до 510°C) температурах в контакт з рідким натрієм, водою, парою і для теплообмінного обладнання теплових електростанцій, а також пропонується для нафтохімічної промисловості [5].

Сталь марки 10X2M має стійкий рівень механічних властивостей. Вона має високу корозійну стійкість при експлуатації в робочих середовищах (рідкий натрій, пара, вода). Сталь має задовільну зварюваність: зварюється ручним дуговим, аргонодуговим, автоматичним зварюванням під флюсом.

Жароміцні корозійностійкі хромисті сталі марок 05X12H2M, 07X12HMФБ призначені для високотемпературного обладнання атомних енергетичних установок із рідкометалевим натрієвим теплоносієм, трубних систем судових котлів, теплообмінних пристроїв теплових електростанцій, обладнання для нафтохімічної промисловості. Вони застосовуються до температури 550°C та 600°C відповідно і забезпечують [5]:

- високий рівень та стабільність механічних властивостей основного металу та зварних з'єднань;
- відсутність схильності до міжкристалітної корозії та корозійного розтріскування у воді, у тому числі при накопиченні хлоридів;
- високу корозійну стійкість у натрії, воді, парі, пароводяному середовищі, продуктах згоряння мазуту при температурах до 550°C;
- підвищену радіаційну стійкість.

Стали технологічні при зварюванні, куванні, штампуванні, холодному та гарячому згинанні, розвальцюванні, механічній обробці.

Жароміцний сплав марки ХН55МВЦ призначений для високотемпературних енергетичних установок з газовими теплоносіями та іншого обладнання, яке тривалий час експлуатується при температурі до 950°C.

Даний сплав характеризується твердорозчинним механізмом зміцнення, що забезпечує високу технологічну пластичність, високий рівень жароміцності, хорошу зварюваність і стабільність структури та властивостей при тривалій високотемпературній експлуатації.

Режим термічної обробки сплаву марки ХН55МВЦ полягає в аустенізації з охолодженням на повітрі. Сплав завдяки гарній технологічності при гарячій та холодній пластичній деформації освоєно у широкому сортаменті.

Для зварювання жароміцного сплаву ХН55МВЦ розроблено зварювальний дріт Св-ХН50МГВ та освоєно технологію аргонодугового зварювання в широкому діапазоні товщин заготовок.

Сплав марки 03Х21Н32М3Б-ВІ (ЧС33-ВІ) призначається для високотемпературного обладнання атомних енергетичних установок з рідкометалевим натрієвим теплоносієм, а також для теплової енергетики, суднобудування та нафтохімічної промисловості.

Сплав 03Х21Н32М3Б-ВІ (ЧС33-ВІ) – аустенітний залізонікелевий сплав з високим опором корозійному розтріскуванню та виразковій корозії в пароводяних середовищах з підвищеним вмістом хлоридів та сірководню.

Області застосування:

- парогенератори та теплообмінне обладнання для роботи при температурах до 750°C;
- нафтопереробне обладнання, яке працює в середовищах із підвищеним вмістом сірководню та хлоридів при температурах до 200°C;
- трубопроводи для морської води;
- обсадні та компресорні труби для свердловин видобутку нафти та газу з підвищеним вмістом сірководню.

Сплав виплавляється вакуумно-індукційним чи вакуумно-дуговим способом.

Сталі марок 03Х22Н5АМ3 та 03Х25Н7АМ4 призначаються для виготовлення теплообмінного обладнання АЕУ, в тому числі зі зварними сполуками, з підвищеними вимогами по корозійній стійкості та рівню міцності, для трубопроводів навантаження-розвантаження та ємностей танкерів (сталь

03X2X різного призначення, відповідальних трубних систем морських нафтовидобувних платформ (сталі 03X25H7AM4) [6].

Сталі марок 03X22H5AM3, 03X25H7AM4 добре зварюються.

При використанні сталі марок 03X22H5AM3 та 03X25H7AM4 у 2-3 рази збільшується термін служби обладнання, підвищуються надійність та економічність виробів порівняно з аустенітною сталлю 08X18H9 за рахунок підвищення корозійної стійкості та високого рівня механічних властивостей.

Сталь марки 09Г2СА-А призначена для виготовлення транспортного пакувального комплексу на основі метало-бетонного контейнера, який використовується для транспортування та тривалого зберігання відпрацьованого ядерного палива, а також для транспортно-технічного обладнання, яке використовується на об'єктах ядерно-паливного циклу та елементів водяної камери підігрівачів високого тиску для АЕС.

Феритно-перлітна сталь марки 09Г2СА-А може забезпечувати стабільно високі значення механічних властивостей та ударної в'язкості при температурах від 250 до -50°C .

Сталь марки 08X18H10ТУ з підвищеною межею плинності за температури 350°C призначена для виготовлення зварних корпусів основного обладнання атомних енергетичних установок, обладнання хімічного, нафтохімічного та нафтопереробного виробництва.

Підвищення гарантованого значення межі плинності при 350°C аустенітної сталі дозволяє на 20-30% скоротити витрати високолегованої аустенітної сталі та зменшує масогабаритні характеристики обладнання. Оптимізація хімічного складу та режимів термічної обробки, а також удосконалення технологічного процесу пластичної обробки дозволили освоїти виробництво для АЕС з водо-водяним реактором циліндричних заготовок для перфорованої частини парогенератора колектора з гарантованою межею плинності при 350°C .

Сталь зварюється усіма видами зварювання.

Сталь типу 08X18H10Т призначена для внутрішньокорпусних пристроїв та теплообмінного обладнання АЕС зі зниженою схильністю до зростання

зерна. Обмеження величини зерна є однією з важливих вимог, які висуваються до якості поковок з аустенітної сталі для виготовлення внутрішньокорпусних пристроїв АЕУ, оскільки збільшення розміру зерна підвищує ризик виникнення міжкристалітної корозії [6].

Розроблено корозійностійку сталь на базі 08X18H10T із введенням легуючих та модифікуючих добавок, які сприяють отриманню покращеного комплексу основних фізико-механічних властивостей, меншої схильності до росту зерна при термічній обробці та зварювальних нагріваннях. Для гарантованого отримання однорідної дрібнозернистої структури проведено оптимізацію існуючих технологій пластичної деформації та термічної обробки.

Високоміцна корозійностійка зварювана сталь марки 07X16H4Б призначена для виготовлення навантажених деталей і зварних посудин тиску, які працюють в контакті з хлоридовмісними і лужними середовищами (дистилат, пара, морська атмосфера тощо) в умовах статичного і циклічного навантаження до 350°C. Застосовується в атомному енергетичному та судновому машинобудуванні. Рекомендується також при застосуванні в хімічній та нафтопереробній промисловості.

При використанні сталі марки 07X16H4Б підвищуються експлуатаційна надійність та безпека, а також ресурс роботи створюваних судин тиску.

Переваги:

- поєднання високої міцності та технологічності при металургійному переділі та зварюванні;
- високі міцнісні та в'язкопластичні властивості;
- стійкість проти теплового окрихчення;
- відсутність схильності до корозійного розтріскування в умовах накопичення хлоридів та лугів із води контурів реактора.

Високоміцні сталі марок 20X2H4MBΦA, 20X3HMBΦA, 24X3MΦA призначені для виготовлення роторів та валів парових турбін з робочою температурою 300-500°C стаціонарних та транспортних енергоустановок малої та середньої потужності. Сталі мають широкий діапазон міцності при високих значеннях пластичності, ударної в'язкості та критичної температури крихкості

($T_{50}, ^\circ\text{C}$). При досить низькій нормативній критичній температурі крихкості T_{50} (0-20 $^\circ\text{C}$) забезпечують високий опір тепловому окрихченню при робочих температурах [6].

Сталі підвищеної міцності марок 10X26H5M та 03X22H5M3AG призначаються для виготовлення виробів відповідального призначення, які працюють при підвищених температурах та високих тисках, при впливі агресивних середовищ, зокрема основних деталей барабанів відцентрових сепараторів для очищення масел та палива. Сталі технологічні при виготовленні прокату, поковок і штампувань, мають високу стійкість проти корозійного розтріскування під напругою і водневого окрихчення в середовищах, які містять хлор, а також високою конструкційною міцністю.

1.2. Загальні вимоги до матеріалів ядерної енергетики

До основних фізичних властивостей, які зумовлюють можливість використання того чи іншого матеріалу в ядерній техніці відносять переріз захоплення нейтронів, а також теплофізичні характеристики (коефіцієнт термічного розширення, теплопровідність, теплоємність, температуропровідність, температура плавлення, густина тиску парів і наявність фазових перетворень). Особливі вимоги висуваються до радіаційної стійкості матеріалів [2, 7].

Теплофізичні характеристики багато в чому визначають вибір матеріалу для використання в реакторобудуванні, де необхідно домагатися низьких значень теплоємності, коефіцієнта термічного розширення, щільності та високих значень температури плавлення, теплопровідності. Так, низький коефіцієнт теплопровідності призводить до появи великих перепадів температури в об'ємі матеріалу, що, у свою чергу, може створити термічні напруги, які загрожують цілісності деталі.

У процесі роботи матеріали, які застосовуються в активній зоні реактора, піддаються інтенсивному опроміненню високими флюенсами нейтронів, що суттєво змінює їх експлуатаційні характеристики. Звідси випливає, що реакторні матеріали повинні мати високу радіаційну стійкість.

Механічні властивості визначають поведінку елементів конструкції ядерних енергетичних установок – міцність, працездатність, довговічність та надійність в умовах високих температур та напруг. У випадку тривалої експлуатації при досить високих температурах (вище 473 К – для сплавів цирконію, 473-573 К – для сплавів алюмінію, 723 К – для корозійностійкої сталі) і внаслідок повзучості матеріал буде деформуватися при напругах менших за межу плинності. При режимах експлуатації матеріалу, пов'язаних з циклічністю механічних навантажень, працездатність залежатиме від циклічної міцності, яка визначається межею витривалості матеріалу.

Висока корозійна стійкість реакторних матеріалів є необхідною вимогою, оскільки в процесі експлуатації вони стикаються з теплоносієм (водою, газами, рідкими металами, солями металів) та ядерним паливом, які є корозійно-активними. Корозійні процеси можуть призвести до руйнування матеріалу, наприклад, водень, що виділяється в процесі корозії, викликає водневе окрихчення і розтріскування деталі. Інтенсивне опромінення, яке має місце в реакторі, призводить до зростання швидкості корозії та пов'язаних з нею ефектів.

Важлива характеристика реакторних матеріалів – сумісність. Матеріали вважаються сумісними в конкретних умовах, якщо хімічна взаємодія між ними або відсутня, або настільки мала, що не змінює їх складу, структури та властивостей. Підібрати сумісні матеріали часто буває важко, наприклад, матеріал оболонки твела. У водо-водяному енергетичному реакторі (ВВЕР) оболонка твела зовні контактує з водою та парою, а зсередини – з ядерним паливом та продуктами його поділу. Ядерне паливо, у свою чергу, повинно мати високу радіаційну стійкість, теплопровідність та температуру плавлення, забезпечувати високе тепловиділення та вигоряння; в ньому повинні бути відсутні фазові переходи в області робочих температур.

Основною вимогою до матеріалу сповільнювача та відбивача нейтронів є чистота (особливо для елементів із високим перерізом захоплення нейтронів). Для графітових сповільнювачів також важливі чистота та щільність.

Серед вимог, які висуваються до поглинаючих матеріалів системи

управління та захисту, можна виділити такі: великий переріз захоплення нейтронів, висока радіаційна стійкість, добра корозійна стійкість, хороші жароміцність і жаростійкість, високі характеристики міцності.

До матеріалів, які працюють поза активною зоною реактора, також висуваються певні вимоги – хороші характеристики міцності, здатність протистояти крихкому руйнуванню, висока стійкість до корозії, ерозії та малоциклічної втоми.

1.3. Конструкційні матеріали для елементів ядерних установок

Проаналізувавши умови роботи та основні властивості перспективних ядерно-енергетичних установок [8, 9], можна зрозуміти, що намагання до максимального підвищення їх ефективності передбачає перехід до все більш жорстких умов експлуатації, що потребує розробки нових конструкційних матеріалів.

Матеріали для нових ядерних енергетичних установок повинні відповідати особливим вимогам, які випливають з конструкції високотемпературних систем, а це потребує врахування впливу опромінення, теплоносія, а також статичного та динамічного навантаження. Функціональність та надійність матеріалів визначаються взаємодією різних факторів, таких як зміни параметрів та умов роботи реактора, у поєднанні з різноманітними явищами, які виникають у полі опромінення [8].

Авторами [9], показано, що використання малоактивованої сталі для виготовлення корпусу реакторів і внутрішньокорпусного обладнання призводить до зниження дозових навантажень на обслуговуючий персонал у 5 разів і в 20 разів зменшує характерний час спадання наведеної активності у порівнянні з іншими матеріалами.

Як показано в роботах [10, 11] високий вміст домішкових елементів і газів у сталях і сплавах значно погіршує їхні механічні властивості, корозійну та радіаційну стійкість, обмежуючи їх застосування в діючих та проєктованих реакторах. Автори вважають, що використання високочистих металів як основних компонентів нових конструкційних матеріалів повинно забезпечити

необхідний рівень експлуатаційних характеристик виробів з таких матеріалів. У табл. 1.3 наведені метали, які застосовують для створення деяких конструкційних матеріалів ядерних енергетичних установок.

Таблиця 1.3

Метали, які застосовують для створення конструкційних матеріалів ЯЕУ

Метал	Застосування	Робоча температура, °С
Zr, Hf, Nb, Fe, Sn	Сплави активної зони реакторів на теплових нейтронах, які поглинають елементи системи керування і захисту	до 350
Fe, Ni, Cr, Mo, Mn	Сталі і сплави різного типу (аустенітні та феритно-мартенситні сталі; хромонікелеві, нікелеві та інші сплави)	до 700
V, Cr, Ti	Малоактивовані сплави	
Ni, Mo, Cr	Жароміцні та корозійно-стійкі сплави	до 850
Nb, Ta, Mo, W, C	Сучасні жароміцні сплави, композиційні матеріали	вище 700

1.4. Використання нанопорошків металів у водневій енергетиці

1.4.1. Унікальні властивості нанопорошків алюмінію

Відомо, що активні метали (Mg, Be і Al) є носіями запасеної хімічної енергії, яка може бути витягнута при їх спалюванні. У той же час, при взаємодії з H_2O і водними розчинами багато металів окислюються протонами і дають H_2 . Мольна маса Mg становить 24 г/моль, при його окисленні на отримання 22,4 л H_2 витрачається 24 г Mg. При окисленні в H_2O з 27 г Al утворюється 33,6 л H_2 , тобто в 1,5 рази більше. Порошки Al, які випускаються промисловістю взаємодіють з H_2O повільно, причому реагує лише 20,30 мас.%, після чого процес сповільнюється. Якісний стрибок відбувся в середині 80-х рр. минулого століття. Вже перші дослідження показали, що отриманий за допомогою електричного вибуху провідників у середовищі аргону нанопорошок (НП) Al (рис. 1.2) реагує з водою за кілька секунд. З появою нанопорошків з високою реакційною здатністю значно розширилися можливості і технологічність отримання H_2 . У процесі дослідження реакції НП Al з H_2O були встановлені нові, раніше невідомі закономірності [12].

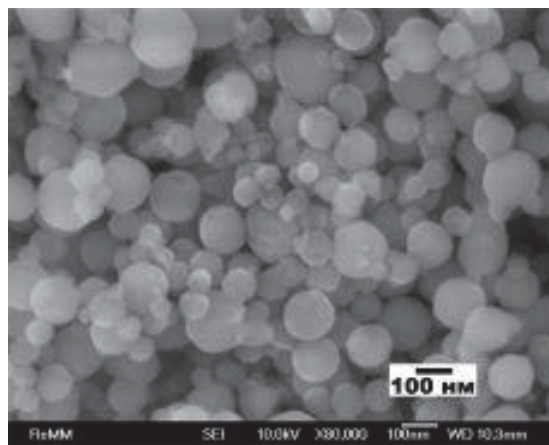


Рис. 1.2. Мікрофотографія нанопорошку алюмінію

Ще з 80-х рр. минулого століття високі швидкості взаємодії отриманого в умовах електричного вибуху НП Al з O_2 і H_2O спонукали думку про накопичену енергію в НП. Методами спалювання в кисні під тиском 2 МПа і розчинення в ізотермічних умовах вдалося заміряти теплові ефекти. Їх перевищення (тобто накопичена енергія) склала до 80 кДж на моль початкового нанопорошку. При перерахунку на вміст металевого Al в НП (92,94 мас. %) ця величина становить приблизно 100 кДж на моль НП. Щоб оцінити неординарність цього ефекту, достатньо пригадати, що теплота плавлення Al в масивному стані рівна 13,6 кДж/моль. З погляду термодинаміки цей результат не має пояснення: якщо в 1 моль Al закачати таку енергію – 100 кДж, то він повинен розплавитися. Дослідження показали, що, дійсно, для такого стану НП вивченого розмірного діапазону діаметром частинок від 60 до 150 нм це можливо. Енергія накопичується у вигляді подвійного електричного шару, який сформувався в умовах електричного вибуху і посилювався при пасивації. Необхідно підкреслити, що накопичена енергія не пов'язана з енергією поверхні: для частинок такого діаметру вона не перевищує 4 кДж/моль. При спалюванні і при протіканні хімічних реакцій накопичена енергія виступає в ролі «стартового допінгу» (спускового механізму), знижуючи температурні пороги процесів [13].

Особливості теплового режиму процесу взаємодії НП Al з H_2O приводять до появи нових ефектів, які не були відомі для реакції з участю крупних порошків Al. В першу чергу – це ефект саморозігрівання наночастинок до

температур, що перевищують температуру навколишньої води на сотні градусів. Розглянемо причини прояву даного ефекту. При використуванні промислового порошку Al АСД-1 швидкість виділення H_2 становить лише $1,38 \cdot 10^{-4}$ л/(с·г) (0,138 мл за секунду на 1 г порошку). При цьому в кінцевий продукт – суміш оксидів і гідрооксидів Al – перетворюється тільки 20,30% початкового Al. Проведені дослідження показали, що НП Al за своєю реакційною здатністю перевершує звичайні промислові порошки типу АСД-1. У той же час, швидкість виділення H_2 при взаємодії НП Al з дистильованою водою при 60°C становить 3 мл/(с·г), при 80°C – 9,5 мл/(с·г), що перевищує швидкість виділення H_2 при гідротермальному синтезі приблизно в 70 разів. Іншою перевагою використання НП у даній реакції є те, що ступінь перетворення Al становить 98,100% (залежно від температури). Більше того, введення у дистильовану воду навіть незначних кількостей лугу приводить до значного зростання швидкості реакції: при збільшенні рН розчину до 12 швидкість виділення H_2 зростає до 18 мл/(с·г) при 25°C. Швидкість виділення H_2 при розчиненні АСД-1 у розчині, який містить 8 г/л NaOH, при цій же температурі, становить лише 1 мл/(с·г). Приведені дані показують, що НП Al, на відміну від компактного Al і крупних промислових порошків, взаємодіє з H_2O з великою швидкістю і ступенем перетворення $\sim 100\%$ і саме їх застосування дозволить одержувати H_2 з достатньою швидкістю за звичайних умов.

Реакція Al з H_2O є екзотермічною, тобто в ході взаємодії виділяється теплота. Розрахунки показують, що при повній взаємодії 27 г Al (1 моль) з H_2O з утворенням аморфного $Al(OH)_3$ і H_2 виділяється 418 кДж теплоти. Така ж кількість теплоти виділяється при згорянні ~ 13 г вуглецю. Очевидно, що залежно від співвідношення взятих мас Al і H_2O , а також швидкості реакції (іншими словами – швидкості вироблення теплоти) і швидкості відведення теплоти у навколишнє середовище, реакційна суміш може мати відносно постійну температуру, а може і поступово нагріватися, що, у свою чергу, приводить до зростання швидкості реакції.

Оцінімо температуру, до якої може нагрітися суміш НП Al з H_2O в ході

реакції. Мінімальна маса H_2O , необхідна для повного витрачання 27 г Al з утворенням продуктів, згідно зі стехіометрією реакції становить 54 г. Кількість теплоти, яка при цьому виділяється, за умови відсутності її відведення у навколишнє середовище, достатня для нагрівання продуктів реакції до температури $\sim 2300^\circ\text{C}$. Природно, що на практиці реакцію в такому режимі (адіабатичному) не проводять. Невеликий надлишок води, що перевищує стехіометрично необхідну її кількість, наприклад, у 2 рази, приводить до різкого пониження температури за рахунок нагрівання цієї надмірної кількості води [14].

Був знайдений та експериментально обґрунтований «ефект саморозігрівання»: це перевищення температури всередині наночастинок порівняно з температурою навколишнього середовища, в якому або з яким протікає хімічна реакція. Цей ефект пояснюється наявністю значної частки атомів на поверхні наночастинок, порівнянної з часткою атомів в об'ємі частинки. Теплота, яка виділяється в реакції, акумулюється у металевій складовій наночастинок. Проте, був знайдений непрямий спосіб визначення максимальної температури саморозігрівання.

Наслідком саморозігрівання частинок НП Al є різний хімічний і фазовий стан твердих продуктів взаємодії його з H_2O . Одночасно склад продуктів відображає значення температури всередині частинки: це своєрідний тест на температуру. В даний час прямих методів визначення температури всередині нанооб'єктів не розроблено.

Наявність саморозігрівання наночастинок Al і висока швидкість утворення H_2 приводять до його накопичення на межі поділу метал-оксид (гідроксид) металу і до розриву оксидно-гідроксидної оболонки. В результаті даних процесів тверді продукти реакції утворюють наноструктури, які до використання НП отримати не вдавалося. Найдивнішим фактом є те, що розміри структурних елементів – пор, шарів – не перевищують 100 нм, а у ряді випадків – і десятків нм (рис. 1.3).

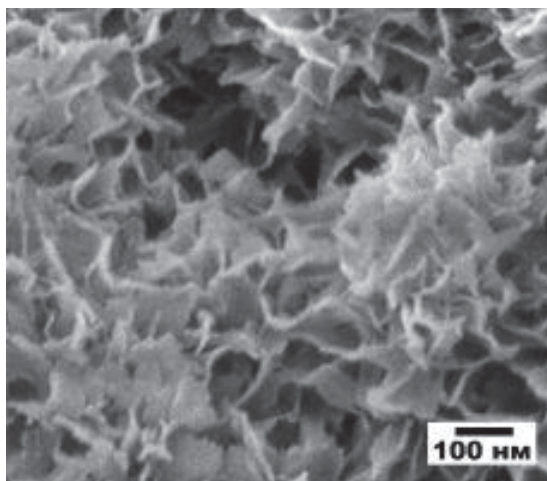


Рис. 1.3. Мікрофотографія продуктів взаємодії нанопорошку алюмінію з водою

Окрім продуктів з такою морфологією залежно від температурного і гідродинамічного режимів реакції вдається отримати ще декілька типів продуктів, що розрізняються за структурою та хімічним складом. Найдивнішими за своєю морфологією є продукти, які складаються з порожнистих сфер або їх фрагментів розмірами, що не перевищують 100-200 нм. Утворення таких «шкаралуп» – досить цікавий прояв так званого хіміко-механічного ефекту, який також є наслідком саморозігрівання наночастинок Al в ході їх взаємодії з H_2O . Тобто, на відміну від механо-хімічного ефекту, в якому хімічні реакції протікають під дією механічних навантажень, в даному випадку, навпаки, хімічна реакція приводить до механічного руйнування.

Факт утворення порожнистих сфер, які складаються з гідроксидів Al різних модифікацій, можна пояснити таким чином. Товщина оксидної оболонки на поверхні наночастинок Al нерівномірна, і очевидно, взаємодія Al з H_2O починається у тих місцях, де ця оболонка тонша. Оскільки на такій ділянці поверхні частинки дифузійні утруднення в ході взаємодії мінімальні, фронт реакції розвивається нерівномірно і частинка більшою мірою «витравляється» саме із сторони вказаної ділянки. У результаті при витраченні Al від наночастинок залишається лише її оболонка – «шкаралупа». Було встановлено, що продукти з такою морфологією утворюються у відносно м'яких умовах – при відносно великому надлишку H_2O і температурі реакційної суміші, що не

перевищує 70°C. Підвищення температури суміші сприяє, мабуть, руйнуванню таких порожнистих утворень і формуванню продуктів з комірчастою структурою. Осколки окисдно-гідроксидної оболонки, що утворюються, мають вигляд шкаралуп (рис. 1.3).

З погляду генерації H_2 , хімікомеханічний ефект сприяє різкому збільшенню швидкості реакції: розрив окисдно-гідроксидної оболонки приводить до проникнення H_2O безпосередньо до поверхні металу. H_2 утворюється на межі поділу метал-оксид (гідроксид) металу і має високу температуру – температуру саморозігрівання, а вона становить сотні градусів. При 400°C H_2 ефективно дифундує через пластину нікелю завтовшки 10 см.

Чи може вода кипіти при атмосферному тиску та температурі нижче 100°C? Виявилось, що додавання НП Al в H_2O приводить до пониження температури кипіння води. Величина цього пониження залежить від активності нанопорошку. Якби пониження температури кипіння було пов'язано із законом Рауля, то воно залежало б від вмісту НП Al у воді, а не від активності НП. Бульбашки H_2 , які утворюються в результаті реакція Al з H_2O насичуються парами H_2O , спливають до поверхні, де лопаються, викидаючи в атмосферу пару H_2O . Вимірювання температури киплячої води проводили за допомогою термопар і зразкових ртутних термометрів. Пояснення цьому ефекту було дано із залученням моделі «гарячого» H_2 . Бульбашка H_2 , сформована на поверхні наночастинки Al, всередині містить молекули H_2 з великою кінетичною енергією, яка передається молекулам H_2O при зіткненні з молекулами H_2 , викликаючи тим самим паротворення на внутрішній поверхні газової бульбашки. Просуваючись до поверхні води, бульбашка поступово насичується парами H_2O , а досягши поверхні – руйнується, викидаючи пару H_2O в атмосферу.

Одним зі способів вирішення проблем транспортування і зберігання H_2 може стати використання генераторів H_2 на основі НП Al. При взаємодії з H_2O одного кілограма НП Al виділяється 1244,5 л H_2 , які при спалюванні дають 13,43 МДж теплоти. Ефективність такого процесу отримання H_2 вища, ніж у

випадку електролізу – окислення НП Al протікає на 100%, тобто матеріал використовується повністю.

При взаємодії НП Al з H_2O виділяється H_2 , теплота і утворюються тверді продукти, які можуть бути використані як функціональні матеріали, або можуть бути направлені на переробку в металевий Al з подальшою переробкою в НП, замикаючи енергетичний цикл. Для функціонування такої схеми необхідне зовнішнє джерело енергії, яким може служити АЕС, ГЕС, а також будь-яке з нетрадиційних джерел енергії.

Комплексне використання продуктів взаємодії НП Al з H_2O , утилізація теплоти та ефективне функціонування енергетичного циклу на основі НП Al – це реальна технологія газоподібного H_2 для відновлюваної енергетики зовсім недалекого майбутнього. Застосування НП Al дає незаперечні переваги: зникає необхідність у зберіганні і транспортуванні газоподібного H_2 , що істотно підвищує пожежо- і вибухобезпечність цього фрагменту ВЕ. При промисловому виробництві НП Al, у тому числі і для інших напрямів його застосування собівартість його знизиться у декілька разів. Вже в даний час доцільно застосування НП Al в мобільних малогабаритних джерелах H_2 , наприклад, для гібридних автомобільних двигунів, для використання в труднодоступних районах. НП Al може бути основою ВЕ для поселень на Місяці, а також – джерелом H_2 у паливних елементах для експедицій, що направляються на Марс. Тому на порядку денному стоїть проблема технічного характеру – розробка мобільних джерел H_2 , суміщених з паливними елементами, які необхідні для вироблення електричної енергії [12-14].

1.4.2. Перспективи використання магнію як відновлюваного джерела енергії

1.4.2.1. Перспективи використання магнію для акумулювання енергії

Серед багатьох методів генерації водню відомі реакції металів (Na, K, Al, Mg, Zn, Fe тощо) з водою та водними розчинами. Існує безліч різних методів виробництва водню та водневої енергії, заснованих на фізичних та хімічних властивостях магнію. На їх основі розроблені різні системи, призначені для

використання у транспорті та в стаціонарних системах (паливні елементи, двигуни внутрішнього згоряння та стаціонарні силові агрегати). Крім того, деякі сполуки магнію можуть використовуватися для зберігання водню. Існує безліч способів використання металевого магнію в електрохімічних системах як джерело електричної енергії. Крім того, спалювання магнію може забезпечити велику кількість теплової енергії та світла. Як відходи різних реакцій за участю магнію утворюються оксид або гідроксид магнію. Це екологічно безпечні речовини, які використовуються у медицині та для інших цілей. Але їхня недорога утилізація з перетворенням на металевий магній – важке завдання. Саме тому магній широко не використовується [15, 16].

В останні кілька десятиліть є кілька інтересних розробок у галузі літій-іонних акумуляторів: від невеликих портативних пристроїв до великих енергосистем, таких як електромобілі. Однак максимальна щільність енергії літій-іонних акумуляторів є недостатньою для пробігу електромобілів на великі відстані без заправки. З іншого боку, метало-повітряні батареї на основі Zn, Mg, Al мають велику ємність зберігання енергії, в кілька разів більшу, ніж літій-іонні батареї.

Акумуляторні батареї на основі літію (Li), цинку (Zn), магнію (Mg) та алюмінію (Al) привертають все більше уваги завдяки використанню безпечних та недорогих матеріалів. Якщо вони будуть успішно розроблені, ці батареї можуть конкурувати з бензином із погляду корисної щільності енергії. Але поки що існують численні науково-технічні проблеми, які необхідно подолати, щоб перетворити це на реальність.

Властивості та переваги магнію:

- Енергетичність у два рази більша, ніж у водню, і в півтора рази більша, ніж у вуглецю;

- Магнієве паливо може бути у вигляді порошку, брикетів або суспензії магнію та/або гідриду магнію. Порошок може бути дуже високодисперсним (нанодисперсним), що дозволяє дозовано вводити у водний розчин і вдувати його в будь-яку топку. Брикет просто закидаються або закладаються в топку з регульованим напуском повітря або кисню.

- Електричну енергію можна отримати і прямим перетворенням хімічної енергії магнієвого палива за допомогою так званих напівпаливних елементів (повітряно-магнієвих та водно-магнієвих елементів).

- За вмістом у земній корі запаси магнію практично невичерпні і набагато більші за вуглець. Основним твердим сировинним матеріалом магнію є доломіт та ультраосновні породи, такі як олівін та серпентиніт. Тільки в океанах, морях та солоних озерах міститься 10^{17} тонн магнію.

- Використання магнію в автомобілебудуванні та авіакосмічній промисловості, як найлегшого металу, істотно відбивається на економії енергії, оскільки зниження ваги транспортних засобів призводить до прямої економії палива.

- Відходи від використання магнію – окис та гідроксид магнію є не лише екологічно нешкідливими, а й корисними з погляду медицини речовинами. Вони власними силами є цінними продуктами, наприклад, оксид магнію є основною сировиною для вогнетривких матеріалів (які підвищують енергоефективність за допомогою зниження втрат тепла в печах), спеціальних цементів, наповнювачів полімерів, фарб тощо.

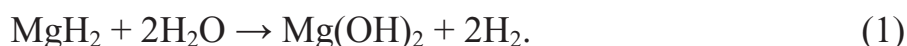
- Спалювання магнію дає у 4,6 рази більше енергії, ніж витрачається на їх одержання.

1.4.2.2. Використання магнію для отримання та акумуляція водню

Проблема акумулювання водню може бути вирішена водневмісними сполуками для поступової генерації водню. Прикладом таких сполук є водневонакопичувальні та водневмісні матеріали на основі MgH_2 або гідридів бору натрію ($NaBH_4$), літію ($LiBH_4$), які містять достатньо водню у своїй структурі. На основі гідридів магнію створені ефективні акумулятори-генератори водню [17], [18]. Серед гідридформуючих металів магній заслуговує на особливу увагу, оскільки його гідрид характеризується високою масою (7,65 мас.) і об'ємним ($0,11 \text{ г/см}^3$) вмістом водню. Гідрид магнію (MgH_2) можна отримати прямим синтезом. Однак кінетичні проблеми гідрування та дегідрування магнію також суттєві для матеріалу, який накопичує водень.

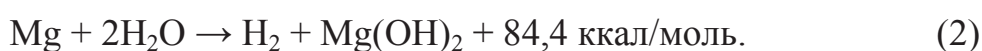
Останнім часом було виконано кілька досліджень [19], [20] у сфері нових технічних рішень для подолання цих недоліків. Вони долаються з урахуванням створення нанокомпозитних матеріалів. Перевагою використання цих матеріалів є безпечне зберігання, але їх недоліком є висока вартість, а також складність їхньої регенерації.

Однією з найперспективніших реакцій є взаємодія гідриду магнію з водою, в результаті чого більше ніж 15 мас.% водню (відносно гідридної маси) виділяється відповідно до реакції



На відміну від складних алюмогідридів і гідридів бору, лужних металів, гідрид магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$ є екологічно безпечним. Тим не менш, гідрид-магнієва система є найпоширенішим джерелом водню. Одне з розв'язань цієї проблеми було зроблено в роботі [20], згідно з якою при механічній активації з додаванням вуглецю при взаємодії з водою виділення водню збільшується у 10-15 разів. При такій активації з MgH_2 -графітових композитів спостерігається виділення 1280 мл водню з 1 г композиту без додаткової зміни кислотності водного розчину.

Для отримання водню може бути використана наступна екзотермічна реакція взаємодії металевого магнію з водою за помірних температур:

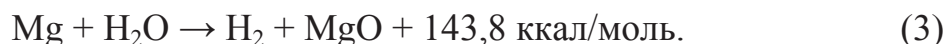


Цій реакції передують іонізації магнію, $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$, з наступним розкладанням води, $2\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ та утворенням гідроксиду, $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$. На поверхні магнію утворюється шар гідроксиду магнію. Для подолання цього чинника використовуються добавки магнію, такі як залізо, нікель, кобальт тощо [21], [22]. Вони сприяють інтенсивному розчиненню магнію. Іншим методом ефективного виділення водню є збільшення поверхні магнію, наприклад використання суспензії або магнієвого порошку в будь-якому середовищі [23]. Дуже ефективний метод генерації водню розроблено авторами патенту [24]. Вони винайшли гранули на основі мікронного розміру магнію з невеликою кількістю Fe і Si. Ця суміш була занурена в 11% розчин NaCl, що призводило до різкого збільшення виходу

водню і швидкості, з якої генерувався водень (до 350 см^3 за хвилину для 1 г гранули).

Аналогічний метод описаний [25] з іншою активною сумішшю, що забезпечує 1013,33 мл/г водню з максимальною швидкістю генерації водню $499,50 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}/\text{г}$.

Іншим способом отримання водню магнієм є використання високотемпературної реакції



Необоротний процес виділення водню з допомогою магнію протікає з масовим вмістом водню 8,3%. З іншого боку, теплота окислення магнію може бути перетворена на електричну, але не безпосередньо, а за допомогою термоелектричного перетворення. Існує два способи прямого перетворення:

- 1) за допомогою термогенераторів із термоелементів;
- 2) за допомогою термoeмісійних перетворювачів (ТЕП), які дуже перспективні. Їхня ефективність може бути порівнянна з ефективністю сонячних елементів.

З вищесказаного випливає, що виробництво магнієвої термоелектричної енергії є перспективним напрямом.

1.4.2.3. Магній в електрохімічних джерелах живлення

Магній має негативний нормальний електродний потенціал $-2,37 \text{ В}$ (відносно стандартного водневого електрода), який є негативнішим, ніж у алюмінію ($-2,31 \text{ В}$) і цинку ($-1,25 \text{ В}$) [26, 27]. Таким чином, магнієвий анод може теоретично демонструвати високу активність та потужність розряду. У той же час магній має фарадеївську потужність $2,205 \text{ А} \cdot \text{год/г}$, яка нижча, ніж у літію ($3,862 \text{ А} \cdot \text{год/г}$) і алюмінію ($2,980 \text{ А} \cdot \text{год/г}$) [26], але значно вища ніж у цинку ($0,820 \text{ А} \cdot \text{год/г}$) [27]. Низька питома вага магнію забезпечує високу об'ємну та вагову потужність та щільність енергії в електрохімічних пристроях. Якщо в розчині разом з магнієм є якийсь інший метал з більш позитивним електрохімічним потенціалом, то при генерації водню між електродами утворюється різниця електричних потенціалів та генерується струм. Перші

батареї на основі магнію були розроблені у 1940-х роках для задоволення потреб оборонної промисловості. Існують такі активні системи: Mg/AgCl , Mg/CuCl , $\text{Mg}/\text{Cu}_2\text{I}_2$, Mg/PbCl_2 , Mg/AgCl .

На рис. 1.4 представлений варіант електрохімічного генератора водню за патентом болівійського винахідника Пачеко [27]. Резервуар 1 заповнений сольовим розчином, анодом магнію 4 і інертним катодом 5 (наприклад, з вуглецю, сталі тощо). Бак закривається щільним затвором 2, електроди 4 і 5 з'єднані через змінний резистор 6. Таким чином, генерується як водень, так і електричний струм. Швидкість генерації водню обернено пропорційна навантаженню і може контролюватись. Електрохімічний процес супроводжується утворенням та осадженням гідроксиду магнію на дні резервуару. Для видалення електроліту циклування забезпечується трубою 7, в якій встановлені фільтр 8, насос 9, теплообмінник 10 і регулюючий клапан 11. Насос 9 може працювати від електричної енергії, створюваної електродами. Вторинні батареї, які перезаряджаються, на основі магнію перебувають на початковій стадії розробки. Такі системи мають анод з магнію або магнієвих сплавів, а також сульфід, оксиди або органічні сполуки інших металів в якості катода. Відновлення магнію також пов'язане з його нестабільністю у водних розчинах, тому електроліт додаються органічні комплекси або іонні рідини [28]. Використання цих органічних розчинників уможливорює перебіг окислювально-відновних реакцій з низькою перенапругою і збільшує їх робочі характеристики.

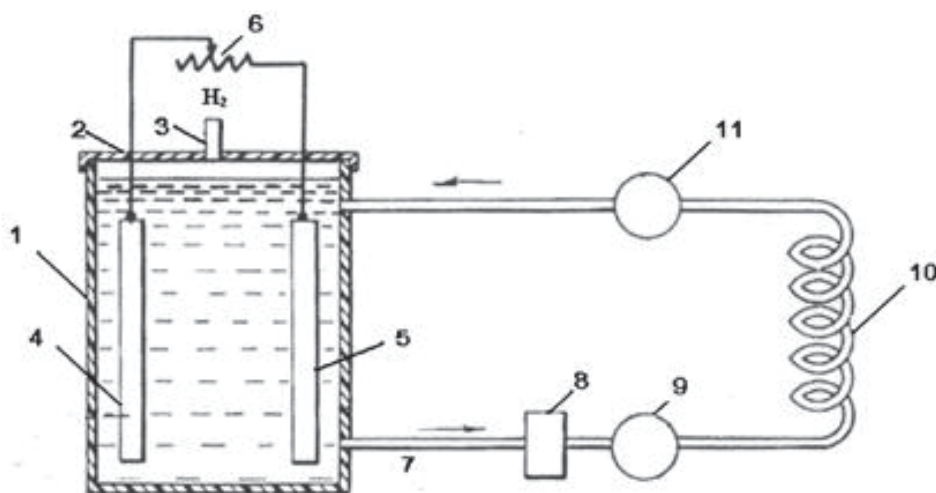


Рис. 1.4. Генератор Пачеко

1.4.2.4. Метало-повітряні паливні елементи

Метало-повітряні батареї – це компактні та потенційно недорогі джерела струму. Їх також називають напівпаливними елементами, за аналогією з водень-кисневими паливними елементами, в яких струмоутворюючими агентами є електрон і протон, які генеруються при дисоціації молекули водню на аноді за реакцією $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{e} + 2\text{H}^+$. Тут матеріалом, що витрачається, є газоподібний водень. Струмоутворюючою реакцією є, наприклад, $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$. При цьому матеріалом, що витрачається, є металевий магній, а продуктами реакції – гідроксид магнію.

Оскільки сучасне електронне обладнання інтенсивно впроваджується в техніку, це призводить до попиту, що постійно зростає, на джерела з високою щільністю енергії і потужності. В результаті дослідники великою мірою сфокусували увагу на метало-повітряних батареях, хоча вони поки що на стадії розвитку. Деякі метали суттєво впливають на водяний електроліт, а інші ні. Такі метали, як Cd, Al, кальцій, залізо, Mg і Zn, найбільше підходять для водних електролітичних систем. Зіставлення характеристик різних метало-повітряних батарей показано у табл. 1.4 [29].

Таблиця 1.4

Характеристики різних метало-повітряних батарей

Батареї	Напруга, В	Теоретична питома енергія (кВт·год/кг)
Li-іон	3,8	0,387
Li-повітря	2,91	13,0
Li-сірка	2,2	2,6
Zn-повітря	1,65	1,3
Mg-повітря	3,1	6,8

Як видно з таблиці, система магній-повітря має гарну продуктивність. Хоча літій-повітряні батареї мають кращі властивості, вони нестабільні у водних розчинах, але в той же час магній присутній удосталь у природі, він має

високу реакційну активність, має низьку вагу і недорогий, а також має низьку токсичність і відносно високу безпеку.

Серед різних металевих акумуляторів перезарядні магній-повітряні батареї показують високу теоретичну напругу (3,09 В), теоретичну питому ємність (2205 мА/год), щільність енергії (3910 Вт·год/кг), низьку вартість, низьку вагу, екологічність, і велику присутність як в земній корі, так і в морській воді [30].

Магній-повітряна батарея складається з магнію як анода, електроліту і катода, як джерело кисню з повітря [31, 32].

Великою науковою та технологічною задачею є покращення властивостей магнієвого електрода для підвищення характеристик магній-повітряних батарей. У більшості полярних органічних електролітах об'ємний магнієвий анод не функціонує як оборотний електрод через утворення пасивуючого бар'єру при електрохімічному осадженні магнію та розчинення. Однак були синтезовані графеноподібні наночастки, такі як MoS_2 (G- MoS_2) та нанорозмірні магнієві наночастинки [33]. Комбінація G- MoS_2 в якості катодних і ультрамалих наночастинок магнію (N-Mg) у вигляді анода привели до досягнення високого потенціалу 1,8 В та початкової розрядної ємності 170 мА·год/г, 95% якої зберігалася після 50 циклів C-D. Були синтезовані сплави Mg з іншими металами, такими як Al, Zn, Li та церій (Ce), щоб знизити швидкість самокорозії та покращити електрохімічні властивості. Були зіставлені корозійна поведінка та розряд сплавів Mg, AZ31 та Mg-Li-Al-Ce у 3,5%-ному розчині NaCl, і результати показали, що Mg-Li-Al-Ce має вищу електрохімічну активність та нижчу швидкість корозії [33].

Правильний вибір електроліту є серйозною проблемою для магнієво-повітряних батарей. Цілі, які мають бути задоволені: 1) забезпечення низької та однорідної швидкості корозії магнієвого анода; 2) низька анодна поляризація магнію при використовуваних щільностях струму; 3) швидке осадження анодного продукту $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в електролітах. У літературі згадується електроліти, для магній-повітряних батарей, таких як NaCl, KHCO_3 , NH_4NO_3 , NaNO_3 , розчин NaNO_3 з HNO_3 , NaNO_2 , Na_2SO_4 , MgCl_2 , MgBr_2 і $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ [34].

Надмірна пасивація магнієвого анода та випаровування електроліту є основним недоліком.

Поки що немає суттєвого прогресу щодо поліпшення властивостей катода для магній-повітряних елементів. Зазвичай повітряний катод складається з активного вуглецю (з додаванням або без додавання каталізаторів), що містить тонкоподрібнений гідрофобний полімерний матеріал і металеву сітку в якості колектора струму.

Система магній-повітря (кисень) є первинною батареєю і в той же час є напівпаливним елементом в якому замість водню металевий магній використовується як джерело електронів (рис. 1.5). Такі аноди мають необмежений термін служби і дають майже 100% внутрішньої ємності після десяти років зберігання, на базі цієї системи розроблені системи, в яких як електроліт використовується розчин солі або води з сухим компонентом NaCl попередньо поміщеного в матрицю целюлози. Перевагою такого електроліту є доступність та хімічна неагресивність.

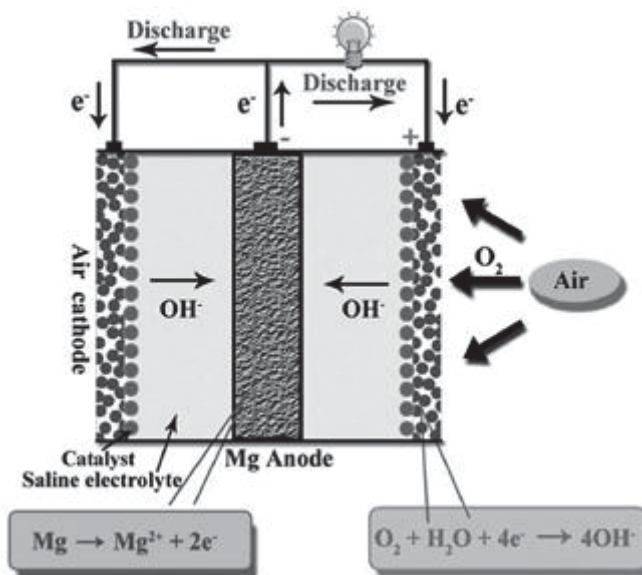


Рис. 1.5. Структура та принцип роботи магній-повітряної батареї

Катодом зазвичай є шар активного вуглецю, який містить каталізатор та гідрофобні добавки (від 10 до 25%), що контактують з вільним електролітом. Водонепроникний шар катода (зовнішній шар) являє собою гідрофобну ацетиленову сажу, проникну для повітря та непроникну для електроліту. Для

надання механічної міцності електрод зміцнюється металевою сіткою, яка також служить як струмознімач. Після розрядки комірки гідроксид магнію виливається, а анод замінюється новим. Катод може витримувати багато циклів.

Хоча магній-повітряні батареї мають відносно високу теоретичну напругу та щільність енергії, їхня продуктивність у реальних умовах не така висока. Недоліком магній-повітряних батарей є висока поляризація та низький кулонівський ККД. Крім цього, властивості системи деградують через корозію магнієвого анода. Щоб подолати існуючі проблеми з батареями магній-повітря, необхідно вивчити та покращити характеристики анода, катода та електроліту. Недавні дослідження показали, що магнієві аноди з наноструктурами сприяють реакційній активності. В якості електролітів деякі успіхи досягаються за рахунок використання деяких інгібіторів виділення водню, таких як станати, солі четвертинного амонію, дітіобурета та їх суміші, які можуть бути додані в електроліт для придушення виділення водню.

РОЗДІЛ II.

МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВИВЧЕННЯ СУЧАСНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕНЕРГЕТИКИ НА ЗАНЯТТЯХ ІЗ ТЕХНОЛОГІЙ

2.1. Розробка календарно-тематичного планування

Метою вивчення розділу «Сучасних матеріалів для енергетики» на заняттях із технологій є формування в учнів загальнотехнічних та спеціальних знань і умінь у галузі сучасного матеріалознавства в процесі їх трудової підготовки.

Вивчення цієї тематики створює сприятливі умови для технічного розвитку особистості дитини, розвитку пізнавальної активності та професійного самовизначення.

Теми занять, кількість відведених годин та очікувані результати при вивченні розділу наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Календарно-тематичне планування занять із технологій
при вивченні розділу «Сучасних матеріалів для енергетики»

Дата проведення заняття	К-сть годин	Зміст навчального матеріалу	Вимоги до рівня загальноосвітньої підготовки учнів
	2	Загальні вимоги до матеріалів ядерної енергетики	<i>Називає</i> загальні вимоги до матеріалів ядерної енергетики, основні способи одержання сучасних конструкційних матеріалів для енергетики. <i>Пояснює</i> особливості застосування конструкційних та функціональних матеріалів в енергетичній галузі. <i>Наводить</i> приклади практичного застосування металічних, неметалічних, та спеціальних матеріалів в енергетичній галузі. <i>Порівнює</i> властивості спеціальних матеріалів для
	2	Сучасні конструкційні матеріали для енергетики	
	4	Конструкційні матеріали для ядерної енергетики: сталі, алюміній, берилій графіт, магній, титан, цирконій та їх сплави	
	2	Металічні матеріали для теплоенергетики та енергозберігання: зносостійкі, жаростійкі та жароміцні	
	2	Корозійностійкі матеріали та матеріали з особливими теплофізичними, магнітними і електричними властивостями	
	2	Неметалічні матеріали для теплоенергетики та	

		енергозберігання: неорганічне скло та склокераміка, керамічні матеріали,	енергетики з властивостями традиційних матеріалів. <i>Знає</i> основні напрямки застосування конструкційних та функціональних матеріалів в енергетиці. <i>Обґрунтовує</i> перспективність практичного застосування сучасних термоелектричних матеріалів, матеріалів для перетворення сонячної енергії, для водневої енергетики, для акумуляторів. <i>Вміє</i> пояснити особливості проведення металографічних, мікромеханічних, теплофізичних та термоелектричних досліджень сучасних матеріалів для енергетики.
	2	Органічні та композиційні матеріали	
	2	Спеціальні матеріали для теплоенергетики та енергозберігання: матеріали фотовольтаїки	
	2	Матеріали для перетворення сонячної енергії	
	2	Термоелектричні матеріали	
	2	Матеріали водневої енергетики	
	2	Матеріали для акумуляторів	
	2	Матеріали для одержання ядерного палива	
	8	Лабораторно-практичні роботи. Вивчення структурних властивостей конструкційних матеріалів для енергетики. Дослідження мікротвердості металічних матеріалів для енергетики. Вивчення теплофізичних властивостей матеріалів для енергетик. Вивчення термоелектричних властивостей матеріалів для енергетик.	

2.2. Розробка розширених конспектів уроків

Тема уроку 1: Матеріали для одержання ядерної та водневої енергії.

Мета уроку: а) *навчальна:* ознайомити учнів із сучасними матеріалами, які використовують для одержання ядерної та водневої енергії; б) *розвиваюча:* розвивати пізнавальний інтерес до сучасного матеріалознавства в енергетичній галузі; в) *виховна:* формування творчого начала та технологічної культури.

Методи навчання: розповідь, бесіда, демонстрація наочних посібників, мультимедійна презентація, демонстрація фільмів.

Тип уроку: комбінований.

Структура заняття

1. Організаційна частина (1 хв)
2. Актуалізація опорних знань (5 хв)

3. Повідомлення теми та мети уроку (1 хв)
4. Виклад нового матеріалу (20 хв)
5. Практична частина (12 хв)
6. Підсумок заняття (5 хв)
7. Домашнє завдання (1 хв)

Хід заняття

1. Організаційна частина

Перевірка присутності учнів та готовності до уроку.

2. Актуалізація опорних знань

1. Назвіть конструкційні матеріали, які використовуються в енергетиці?
2. Наведіть приклади неметалічних матеріалів, які можуть використовуватися в енергетиці.
3. Які ви знаєте матеріали для перетворення сонячної енергії?
4. Які ви знаєте матеріали для акумуляторів?
5. Які матеріали використовують для одержання ядерної енергії?

3. Повідомлення теми та мети уроку

Отже, тема уроку «Матеріали для ядерного палива». Сьогодні ми ознайомимось із сучасними матеріалами для одержання ядерної енергії.

4. Виклад нового матеріалу

Матеріали для ядерної енергетики

Ядерна енергія є різновидом енергії, яка вивільняється з ядра – центральної частини атомів, що складається з протонів і нейтронів. Джерелом цієї енергії можуть бути два фізичні процеси: поділ, коли ядра атомів розпадаються на кілька частин, і синтез, коли ядра зливаються разом [2].

Ядерна енергія, яка використовується сьогодні у всьому світі для виробництва електроенергії, виробляється за допомогою поділу ядра, тоді як технологія виробництва електроенергії на основі синтезу поки що знаходиться

на етапі досліджень та експериментальних розробок.

Під ядерним паливом розуміють речовину, в якій протікають ядерні реакції поділу з виділенням енергії. Це ізомери ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu , які здатні ділитися при взаємодії з нейтронами будь-яких енергій (безпороговий поділ) і, отже, здатні підтримувати ланцюгову реакцію поділу, а також ізомери ^{232}Th та ^{238}U , які поділяються під дією швидких нейтронів (пороговий поділ) [2].

До природних ізомерів відносять ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , до штучних – ^{233}U , ^{239}Pu та ^{241}Pu . Єдиний природний ізомер, який поділяється під впливом нейтронів будь-яких енергій, – ^{235}U – називається первинним ядерним паливом, решта п'ять ізомерів є вторинними. Самопідтримувана реакція поділу відбувається лише на ^{235}U .

Залежно від виду подільних і відтворюваних нуклідів ядерне паливо можна розділити:

- на паливо на основі урану природного ізомерного складу – використовується рідко, оскільки не дозволяє досягати глибокого вигорання;
- паливо на збагаченому урані – основний вид ядерного палива, звичайний рівень збагачення для реакторів на теплових нейтронах становить 1,8-4,2 мас.%, а для реакторів на швидких нейтронах – 15-30 мас.%;
- уран-плутонієве паливо (ізомером, який поділяється є ^{239}Pu , його вміст становить 15-30 мас.%) – основне паливо для реакторів на швидких нейтронах, оскільки в такому випадку відбувається розширене відтворення ядерного палива;
- уран-торієве паливо (нуклід, який поділяється ^{233}U або ^{235}U для напрацювання ^{233}U на початку паливного циклу, відтворюваний нуклід ^{232}Th) – у зв'язку з жорстким γ -випромінюванням продуктів розпаду ^{232}U використовується рідко.

За хімічним складом ядерне паливо може бути металевим (включаючи сплави), оксидним, карбідним, нітридним, силіцидним тощо; за агрегатним станом – твердим, рідким, газоподібним, дисперсним та мікротвельним. Ядерне паливо для гетерогенних атомних реакторів виготовляється у вигляді порошку, сфер чи таблеток.

Уран

Уран – метал сріблястого кольору, тьмяніє на повітрі, впродовж кількох годин стаючи спочатку золотистим із синюватим відтінком, а потім темно-сірим (рис 2/1). Температура плавлення урану становить 1402 К, а температура кипіння – 4091 К [2]. Уран широко поширений у великій кількості природних об'єктів, його вміст у земній корі становить $(2-4) \cdot 10^{-4}$ мас.%. Усього відомо близько 200 міне-ралів урану, близько 100 з них містять уран у значних кількостях (понад 1%). Уран має 14 ізоотопів, при цьому лише три з них зустрічаються у природі. Природний уран складається з суміші трьох ізоотопів – ^{238}U (99,28%), ^{235}U (0,7%) та ^{234}U (0,006%).



Рис. 2.1. Уран

Схема одержання енергії при поділі ядра урану представлена на рис. 2.2. Нейтрон, який потрапив у ядро ^{235}U , ділить його в дві частинки. Внаслідок одного розпаду вивільняється 2-3 нейтрони та виділяється близько 200 MeV енергії. При розпаді 1 кг 235-го ізоотопу урану вивільняється $80 \cdot 10^{12}$ Дж енергії – у мільйони більше, ніж 1 кг спаленого кам'яного вугілля.

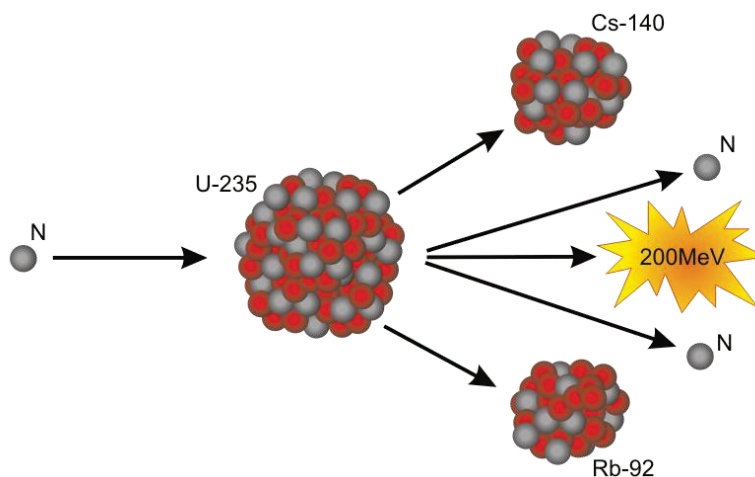


Рис. 2.2. Одержання енергії при поділі ядра урану

Торій

Торій – метал сріблясто-білого кольору, проте при витримуванні на повітрі стає темно-сірим (рис. 2.3). За поширеністю (за різними даними, від $8 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^{-3}$ мас.%) торій займає 35 місце серед елементів; його вміст можна порівняти із змістом берилію та свинцю і майже в 3 рази більший, ніж урану [2].



Рис. 2.3. Торій

Природний торій містить два ізотопи: перший – Th – довгоживучий з періодом напіврозпаду $T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$ років; другий – який перебуває у рівновазі з $T=1,91$ року. Чотири ізотопи торію входять до сімейства ^{238}U і ^{233}U , тому вони завжди у незначних кількостях присутні в уранових рудах. Крім того, на цей час синтезовано 19 штучних ізоотопів торію з масовими числами від 212 до 236.

Чистий торій пластичний та легко деформується у холодному стані. Наявність невелика кількостей домішок суттєво впливає на його механічні властивості. Залежно від способу отримання межа міцності варіює в межах (140-220 МПа), межа плинності (80-130 МПа), відносне видовження (20-50%).

Домішки більшості елементів, особливо вуглецю, помітно зміцнюють торій, а домішки кисню та азоту майже не впливають на його механічні характеристики. Міцність торію швидко падає зі зростанням температури.

Сам торій не є ядерним паливом. Але при поміщенні торію в нейтронне поле навіть у реакторі типу ВВЕР можна отримати уран-233. Далі отриманий уран можна використовувати у реакторі для реалізації реакції поділу та вивільнення величезної енергії.

Торій було відкрито у 1828 році шведським хіміком Йенсом Якобом Берцеліусом. Вже із середини XX століття торій став розглядатись як перспективний елемент для ядерної зброї, за допомогою якого можна отримати необхідний уран. Якщо розглядати торій як замітник урану, то можна виділити такі переваги цього елемента: у земній корі торію в кілька разів більше, ніж урану; паливо на основі торієвого циклу стає не радіоактивним вже через кілька сотень років проти сотень тисяч уранового циклу; немає необхідності у поділі ізотопів; за рахунок короткоживучого ізотопу радону радіоактивне забруднення при видобутку торію значно менше, ніж при видобутку урану; у торієвому паливному циклі немає необхідності побудови нових реакторів, можна використовувати вже існуючі; торій має кращі термомеханічні властивості, ніж уран; торій менш токсичний [35].

Плутоній

Плутоній – срібно-білий радіоактивний метал (рис. 2.4). Хоча нуклід ^{239}Pu і міститься в урановій руді (урановій смолці або ураніті), його концентрація в руді не перевищує 10^{-11} мас.%. Тому плутоній слід розглядати як штучний нуклід, який отримують при опроміненні нейтронами в ядерному реакторі природного або збідненого урану. В результаті реакцій, що відбуваються в реакторах, утворюються вищі нукліди плутонію ^{239}Pu , ^{241}Pu [2].



Рис. 2.4. Плутоній

Плутоній, витягнутий з тепловиділяючих елементів, схильних до

короткочасного опромінення, майже повністю складається з нукліду ^{239}Pu . При більш тривалому опроміненні цей нуклід поглинає нейтрони і поступово перетворюється на більш менш стабільні нукліди з масовими числами до 246.

З механічної та технологічної точки зору плутоній є відносно крихким матеріалом. Його механічні властивості сильно залежать від вмісту домішок, ефективної щільності, температури, дефектів кристалічної структури, анізотропії та фазових перетворень.

Основна галузь застосування – виготовлення ядерної зброї. Є можливість застосовувати ^{239}Pu як паливо у ядерних реакторах, але він суттєво поступається урановому паливу за економічними показниками. Ціна переробки ядерного палива для одержання плутонію є набагато більшою, ніж вартість низькозбагаченого ($\sim 5\% \text{ } ^{235}\text{U}$) урану. Плутоній для енергетичних цілей використовує лише Японія [36].

Матеріали для водневої енергетики

Загальновідомо, що початок XXI століття для індустріально розвинених країн ознаменувався зростанням науково-технічного прогресу, що в першу чергу пов'язано з глобальною енергетичною революцією – переходом від викопного палива до водневої енергетики.

У 80-х роках було деталізовано концепцію водневої енергетики та розроблено її структуру. Вона включає:

1. Виробництво водню з води з використанням невідновлюваних джерел енергії (вугілля, атомна енергія, термоядерна енергія) та відновлюваних джерел енергії (сонце, вітер, енергія морських припливів, біомаса тощо);
2. Транспортування та зберігання водню;
3. Використання водню в промисловості, на транспорті (наземному, повітряному, водному та підводному), у побуті;
4. Проблеми надійності матеріалів та безпеки водневих енергетичних систем.

Водень взагалі можна вважати універсальним паливом, оскільки він має абсолютну екологічну чистоту, може замінити бензин, дизельне паливо та мазут, придатний для всіх видів теплових двигунів: поршневих із запаленням

від іскри та стиснення, поршнетурбінних, у всіх типах турбоустановок, двигуні Стерлінга, двигунів прямої реакції, для побутових потреб.

Роботи з водневої енергетики у багатьох країнах належать до пріоритетних напрямів соціально-економічного розвитку та знаходять все більшу підтримку з боку як держави, так і приватного бізнесу. Найбільш динамічно розвиваються ці роботи у США, Канаді та Японії.

Головним бар'єром для широкого впровадження водневих паливних елементів є їх висока вартість у порівнянні з іншими пристроями, що генерують електроенергію або приводять у рух транспортні засоби. В останньому випадку це пов'язано насамперед зі складностями акумуляування великої кількості водню в транспортному засобі. В даний час інтенсивно ведуться роботи з розробки речовин, здатних до акумуляування (накопичення) водню, на основі яких можуть бути створені накопичувачі низького тиску.

Хоча водень енергоємний та екологічно чистий енергоносіє, його використання становить значні незручності, пов'язані з надзвичайно низькою густиною ($0,09 \text{ кг/м}^3$). Наприклад, для забезпечення 100-кілометрового пробігу автомобіля на паливних елементах необхідно на борту мати $\sim 11 \text{ м}^3$ водню. Тому, щоб збільшити густину водню, його необхідно: 1) стиснути до сотень атмосфер, 2) охолодити нижче за температуру кипіння (20 К), або 3) перевести у зв'язаний стан.

Основна вимога до матеріалів, здатних акумуляувати водень, та придатних для практичного використання така: у випадку мобільних систем зберігання вмісту водню за масою має бути не менше 6,5% (мас.).

Відомими матеріалами-адсорбентами водню є цеоліти. Їх характерні низькі значення водневої ємності – до 0,3% (мас.) при кімнатної температурі, що ставить під сумнів конкурентність цеолітів у системах зберігання водню. Дещо кращі показники має інший традиційний матеріал для зберігання водню – це активоване вугілля низької густини, яке здатне поглинати до $\sim 6\%$ (мас.) водню при тиску 4 МПа та температурі 65-78 К. Істотним недоліком є низька температура сорбції (кріогенні умови). Однак, вуглецеві матеріали як адсорбенти водню продовжують привертати увагу дослідників. Наприкінці 90-х

років з'явилися роботи, в яких зазначалося, що висока ємність H_2 може бути реалізована на вуглецевих нанотрубках (ВНТ) та нановолокнах.

В ідеалі адсорбент повинен мати високу ємність водню при кімнатній температурі, а також здатність швидко поглинати і виділяти водень.

Таким вимогам можуть задовольняти вуглецеві нанотрубки (згорнуті листи графену), які є системами з високою густиною мікропор. Сьогодні для адсорбції водню використовують одностінкові та багатостінкові вуглецеві нанотрубки. Однак, основним недоліком їх застосування є забезпечення криогенних умов при фізичній сорбції. В одностінкових нанотрубках досягнуто $\sim 5\%$ (мас.) ємності водню при атмосферному тиску та температурі 77 К, а при кімнатній температурі і високому тиску $< 1\%$ (мас.). При застосуванні багатостінкових нанотрубок результати становлять 2,27% (мас.) при 77 К і 0,3% (мас.) за кімнатної температури. Для вуглецевих нанотрубок, які мали питому поверхню 2560 m^2/g експериментально було досягнуто ємності водню 4,5% (мас.) при 77 К. Варто зауважити, що максимальна питома поверхня ВНТ становить 2630 m^2/g , що відповідає покриттю поверхні листа графену з обох сторін [37].

На основі аналізу великої кількості експериментальних матеріалів при тисках до 11 МПа в роботі [38] було зроблено висновок, що можливість адсорбції водню за кімнатної температури, що перевищує 1%, є сумнівною.

Порівняння характеристик деяких вуглецевих матеріалів наведено у табл. 2.1 [39].

Таблиця 2.1

Адсорбція водню вуглецевими наноматеріалами

Матеріал	Питома поверхні, m^2/g	Поглинання H_2 , % (мас)	Умови адсорбції
ВНТ	—	0,7	20°C; 10 МПа
ВНТ + рідкі кристали	1758	3,5	77,3 К; 0,8 МПа
Одностінкові нанотрубки	2560	4,5	77 К; 0,1 МПа
	2560	0,5	25°C; 0,1 МПа
Багатостінкові нанотрубки	—	2,27	77 К; 10,3 МПа
	—	0,3	25°C; 10,6 МПа

До класу кристалічних мікропористих металорганічних каркасів (metal-organic framework, аббревіатура MOFs) відносять гібридні структури – це координаційні полімери, які складаються з іонів металів, зв'язаних з органічними містковими лігандами. Такі системи характеризуються низькою густиною, високою пористістю та ступенем кристалічності та великою питомою поверхнею (500-4500 м²/г). Структура таких сполук є жорсткими органічними фрагментами, які з'єднують неорганічні кластери, розташовані у вузлах решітки. Останнім часом було синтезовано близько 11 000 MOFs з різноманітними органічними фрагментами (рис. 2.5) [40, 41].

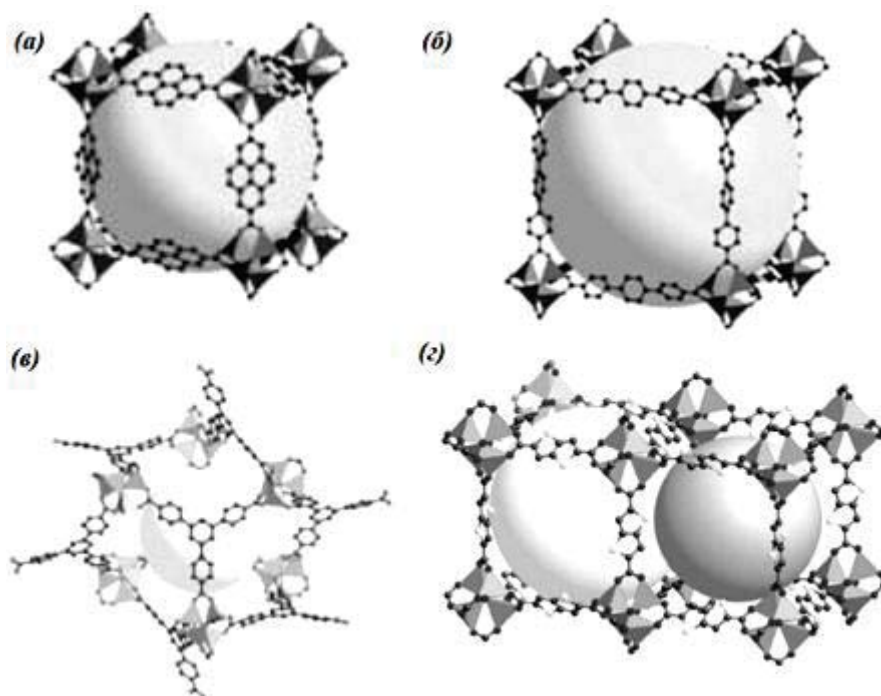


Рис. 2.5. Кристалічні структури серії IRMOFs

Як іони металів найчастіше використовуються Cu^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} .

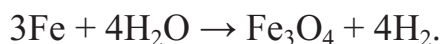
Величина адсорбційної ємності водню для MOFs в середньому займає проміжне положення між нановуглецевими матеріалами і цеолітами, 1-2% (мас.).

Усі матеріали для зберігання хімічно зв'язаного водню можна поділити на дві групи. До першої відносяться речовини, які містять у своєму складі водень і здатні за певних умов (підвищення температури, дія каталізатора) виділяти його. Прикладами є каталітичні реакції розкладання аміаку при 800-

900°C та реакції гідрування-дегідрування ненасичених вуглеводнів [42]:



До другої групи відносять енергоакумуючі речовини, які не завжди містять хімічно зв'язаний водень у своєму складі, але здатні генерувати його в процесі окислення водою. Наприклад, губчасте залізо, яке взаємодіє з водяною парою при 550-600°C [43]:



Інші речовини (алюміній, кремній) виділяють водень із води при більш м'яких умовах. Найбільш перспективними є сплави Al-Ga, варіюючи його склад та умови, можна досягти досить швидкого і легко керованого виділення водню при м'яких умовах. Даний метод є перспективним для автономних генераторів водню.

Основний недолік зберігання водню в хімічно пов'язаному стані – труднощі багаторазового використання середовища зберігання водню.

Особливий інтерес викликають аморфні, плівкові та нанокристалічні матеріали. В останні роки стали використовувати вуглецеві наноструктури як гідридоутворюючі матеріали. Серед вуглецевих матеріалів були випробувані фулерени. Наприклад, каталітичне гідрування/дегідрування подвійних зв'язків у фулеренах дозволяє оборотно зв'язувати до 6,3% (мас.) водню. Однак процеси гідрування/дегідрування можуть бути реалізовані тільки при підвищених температурах ~400°C та тиску водню 10 МПа, що пов'язано з високими енерговитратами.

Розглянемо основні види матеріалів, які можна використовувати як накопичувачі водню.

Коли у 1866 р. Грем відкрив поглинання паладієм значної кількості водню з утворенням $\text{PdH}_{0,6}$, з того часу система Pd-H незмінно залишалася об'єктом вивчення фахівців.

Ідея використання металів (гідридів) як середовища зберігання водню проста: під тиском захоплюється водень, а при нагріванні H_2 віддається у водневий двигун. Однак, як середовище для зберігання водню Pd не може

розглядатися через високу вартість. Крім того, через 20-30 циклів він розсипається (проблема водневого окрихчення). Однак, Pd і сполуки на його основі становлять інтерес в інших областях водневої енергетики, наприклад, як каталізatori багатьох хімічних реакцій, використовуються як мембранний матеріал для тонкого очищення водню до вмісту домішок, що забезпечують стійку роботу паливних елементів [2].

Нині описано дуже багато матеріалів, які сорбують водень. Відомо, що в принципі сорбують водень біля 50 металів (багато лише у високодисперсному стані). Дуже високу гравіметричну ємність має магній – 2200 мА·год/г за масової щільності водню 7,6% (мас.). Проте через високу температуру десорбції водню його неможливо використання у пристроях.

Практичне застосування знаходять багатокомпонентні мультифазні та/або композитні системами. Пошук матеріалів має в основному емпіричний характер. Рекордним за кількістю компонентів є метал, який містить дев'ять елементів: V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Mn, Al, Sn.

У табл. 2.2 наведено основні характеристики ряду матеріалів, які можуть бути використані для зберігання водню [2].

Таблиця 2.2

Результати вимірювання сорбційних властивостей різних матеріалів

Матеріал	Маса, г	Кількість поглиненого (десорбованого) H ₂ , л/г	Кількість поглиненого (десорбованого) H ₂ , мас.%
Pd	0,223	0,24 (0,15)	2,07 (0,66)
LaNi ₅	1,058	0,05 (0,03)	0,44 (0,13)
MnNi _{4,5} Al _{0,5}	0,742	0,38 (0,28)	3,33 (1,27)
Активоване вугілля	0,898	0,18	1,63
Графіт	0,243	0,53	4,52
Нановолокна трубчастої структури	0,121	1,42	11,3
Нановолокна структури «рибна кістка»	0,319	13,4	62 ± 4,2
Нановолокна пластинчастої структури	0,103	12,98	53,7 ± 4

5. Практична частина

Завдання 1. Поставити у відповідність матеріалів і його опис або практичне застосування в енергетиці

застосування в енергетиці / матеріал	^{235}U	Уран	^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th	^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu	Торій	^{239}Pu	NH_3	Фулерен, нановолокна
Одержання водню								
Виготовлення ядерної зброї, ядерне паливо								
Зберігання водню								
Штучні ізотопи								
При поділі 1 ядра виділяється 200 MeV енергії								
Одержують ^{233}U								
Природні ізотопи								
Має 14 ізотопів								
Первинне ядерне паливо								

Завдання 2. Завершити речення

1. Джерелом ядерної енергії можуть бути два фізичні процеси: ... і ...
2. Єдиним природнім ізотопом, який поділяється під впливом нейтронів будь-яких енергій є ^{235}U .
3. Штучний нуклід, який отримують при опроміненні нейтронами в ядерному реакторі природного або збідненого урану – це
4. При розміщенні ... в нейтронне поле можна отримати ^{233}U .
5. Доповнити реакцію: $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \dots$

6. Підсумок заняття

1. Що нового ви дізналися на сьогоднішньому уроці?
2. Які матеріали сьогодні є перспективними в енергетиці?
3. Назвіть основні проблеми зберігання водню.

7. Домашнє завдання

Підготувати реферати з теми «Сучасні матеріали в енергетиці».

Тема уроку 2: Перспективи використання алюмінію та магнію у відновлюваній енергетиці.

Мета уроку: а) *навчальна:* ознайомити учнів із технологічними особливостями використання алюмінію та магнію у відновлюваній енергетиці; б) *розвиваюча:* розвивати пізнавальний інтерес до сучасного матеріалознавства в енергетичній галузі; *виховна:* формування творчого начала та технологічної культури.

Методи навчання: розповідь, бесіда, демонстрація наочних посібників, мультимедійна презентація, демонстрація фільмів.

Тип уроку: комбінований.

Структура заняття

1. Організаційна частина (1 хв)
2. Актуалізація опорних знань (5 хв)
3. Повідомлення теми та мети уроку (1 хв)
4. Виклад нового матеріалу (20 хв)
5. Практична частина (12 хв)
6. Підсумок заняття (5 хв)
7. Домашнє завдання (1 хв)

Хід заняття

1. Організаційна частина

Перевірка присутності учнів та готовності до уроку.

2. Актуалізація опорних знань

1. Які матеріали використовуються у відновлюваній енергетиці?
2. Наведіть приклади матеріалів, які використовують в акумуляторах?
3. Які перспективи та проблеми водневої енергетики?

3. Повідомлення теми та мети уроку

Отже, тема уроку «Перспективи використання алюмінію та магнію у

відновлюваній енергетиці». Сьогодні ми ознайомимось з технологічними особливостями одержання порошкового алюмінію та магнію та перспективами їх використання у відновлюваній енергетиці.

4. Виклад нового матеріалу

За поширеністю у природі алюміній посідає перше місце серед металів, його вміст у земній корі становить 8,8%. У вільному стані в природі не зустрічається через високу хімічну активність. Головна маса алюмінію зосереджена в бокситах, нефелінах, алунітах, каолінах тощо. Найціннішою є алюмінієва руда – боксити, де міститься близько 50% оксиду алюмінію. Виробництво алюмінію полягає в отриманні оксиду алюмінію із алюмінієвих руд лужним, кислотним, електротермічним або комбінованими способами; одержання первинного металу електролізом оксиду алюмінію (у спеціальних апаратах – електролізерах), розчиненого в розплавленому кріоліті при температурі близько 950°C, та рафінуванні цього металу [14, 15].

Особливий інтерес представляє порошкоподібний алюміній, який одержують у промислових масштабах для різних галузей промисловості, у тому числі як компонент у виробництві піротехнічних складів, вибухових речовин та палив. Основним промисловим способом виробництва алюмінієвого порошку є розпилення рідкого алюмінію.

Алюмоводневі технології є складовою алюмоенергетики і належать до процесів з використанням відновлюваних ресурсів. Замкнений цикл руху алюмінію як енергоносія включає спалювання його у водних середовищах до оксиду алюмінію, відновлення оксиду алюмінію електролізом до алюмінію та подальше його використання як енергоносія.

Застосування алюмінію як енергетичної сировини забезпечує можливість створення необхідних енергоресурсів, оскільки для його транспортування та зберігання не потрібні спеціальні ємності та заправні системи. Термін зберігання алюмінію практично необмежений, і його запаси в порівнянні з вуглеводневими паливами є компактними (густина алюмінію – 2,7 г/см³; густина вуглеводневих горючих – менша 0,8 г/см³).

Відомі в даний час способи не забезпечують повноту окислення алюмінію водою та є малопродуктивними. Крім того, у цих способах використовуються дорогі порошки ультрадисперсного алюмінію та активовані сплави алюмінію.

Для забезпечення спалювання алюмінію у водних середовищах пропонується збільшити швидкість дифузії за рахунок активації порошоків алюмінію шляхом заміни міцної оксидної плівки на полімерну водорозчинну і застосування води при надкритичних параметрах її стану. Активація алюмінію може здійснюватися, наприклад, за технологією попереднього подрібнення алюмінієвих порошоків, які випускаються промисловістю, в середовищі водорозчинного полімеру, що забезпечує заміну оксидної плівки на полімерну, яка добре захищає поверхню алюмінію від окислення киснем повітря. При попаданні водного середовища на полімерну плівку остання розчиняється і частинки алюмінію вступають у реакцію з молекулами води.

При надкритичних параметрах води ($T_{кр} = 374,2^{\circ}\text{C}$; $p_{кр} = 217,6$ атм.) майже повністю руйнуються водневі зв'язки, і молекули води не виявляють взаємопов'язаності. З полярної рідини вода перетворюється на неполярне середовище, швидкість дифузії зростає, а її окислювальна здатність різко збільшується. У водних середовищах при надкритичних параметрах стану коефіцієнти дифузії дуже великі, а опір масообміну практично відсутній, тому забезпечуються всі умови для швидкого перебігу реакцій.

Запропоновані два напрями активації процесу окиснення алюмінію у водних середовищах можуть бути реалізовані як незалежно, так і спільно.

У результаті теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень встановлено, що при спалюванні 1 кг алюмінію у водних середовищах, поряд з тепловою енергією (17,1 МДж), виділяється велика кількість високочистого водню ($1,2 \text{ нм}^3$) та утворюється понад 2 кг особливо чистих нанокристалічних оксидів та гідроксидів алюмінію, ринкова вартість яких – 50-400 дол. за кг.

Таким чином, спалювання алюмінію в до- та надкритичних водних середовищах можна розглядати як ефективний спосіб отримання водню, що забезпечує виділення як побічних продуктів особливо чистих нанокристалічних гідроксидів (беміт) та оксидів (корунд) алюмінію. За умови реалізації оксидів та

гідроксидів алюмінію як товарних продуктів сама технологія отримання водню стає не витратною, а високорентабельною.

На думку науковців Токійського технологічного інституту магній може стати ідеальним варіантом альтернативного джерела енергії. Ця речовина дуже добре горить, а оксид магнію, що отримується при його спалюванні, можна переробляти назад у магній в умовах надзвичайно високої температури і у вакуумі. Знайдено спосіб утилізації Mg з $Mg(OH)_2$ або MgO за допомогою лазерного накачування з використанням сонячної енергії. Розрахункова вартість виробленого магнію становить близько 1\$/кг. У цьому випадку ціна на водень становитиме 12 дол./кг. Для цього процесу потрібний сонячний лазер, який потрібно вдосконалити, щоб процес переробки оксиду магнію став рентабельним.

Традиційним способом одержання реактивних металів є електроліз розплавів солей металів, що споживає величезну кількість енергії. Процес, розроблений Підженом, є енергоємним та трудомістким. За останні 20 років цей найменш ефективний та «брудний» Метод виробництва магнію став найпоширенішим у Китаї (80-85% світового виробництва магнію).

Собівартість продукту при традиційних методах виробництва магнію становить мінімум 1600-1800 \$/тонна при нерозв'язних екологічних проблемах. Магній з такою собівартістю економічно неефективний для розвитку виробництва енергії та водню.

Згідно з прогновною оцінкою світового ринку магнію в найближчі роки, загальне виробництво магнію збільшиться з нинішніх 1 млн. до 1,5 млн. тонн на рік.

Альтернативна технологія отримання магнію заснована на ефективному вилученні та виробництві великих об'ємів металів з водних розчинів електроліту і дозволяє отримувати активні метали з більшим негативним електрохімічним потенціалом, ніж потенціал виділення водню через розщеплення води. Серед таких металів – лужні метали (Li, Na, K, Rb), лужноземельні метали (Mg, Ca, Ba) та інші метали, такі як Al, Mo, Ti, W тощо.

Переваги нової технології порівняно з традиційними:

- Відсутність необхідності зневоднення хлориду магнію, який використовується як сировина в традиційних технологіях електролізу.
- Відсутність високотемпературного процесу електролізу розплаву хлориду магнію.
- Безпосереднє отримання внаслідок одностадійного електроємбранного технологічного процесу кінцевого продукту у вигляді порошкового магнію.
- Високий рівень безпеки технологічних процесів.
- Технологія піддається автоматизації, що знижує суб'єктивний фактор ризику, пов'язаний із обслуговуючим персоналом.
- Промислове виробництво необхідної потужності організується шляхом набору відповідної кількості компактних виробничих модулів, що забезпечує гнучкість і зручність експлуатації.

Технологія є унікальною з точки зору екології та безпеки виробництва, а також має виняткові техніко-економічні параметри, що значно перевершують традиційні технології виробництва порошкового металевих магнію.

Всі способи застосування магнію супроводжуються утворенням гідроксиду або оксиду магнію. Для їх перетворення на металевий магній необхідно розчинити магній у соляній кислоті з отриманням водного розчину $MgCl_2$. Потім, згідно з традиційним методом, $MgCl_2$ слід зневоднювати для одержання розплаву з наступним високотемпературним електролізом. Це дуже енергоємний процес (18-20кВт на 1кг магнію). Іншим методом є карботермічне відновлення MgO , яке також пов'язане із значними енергетичними витратами. Для покриття цих витрат пропонується використати альтернативні джерела енергії (гідроенергія, сонячна енергія, вітер). Зараз ціна на металевий магній становить близько 2,2-2,5 дол./кг, тому ціна на водень, отримана з магнію відповідно до реакції, становить близько 30 дол./кг. Тому необхідно значно зменшити вартість отримання металевих магнію шляхом пошуку нових технологій його виробництва.

Одним з таких методів є низькотемпературний метод заснований на електродіалізі. Тут використовується практично інертне середовище, в якому металевий елемент M регенерується (відновлюється) з іону металу M^{z+} ,

причому інертне середовище є провідним, але хімічно нейтральним розчином, який циркулює в нейтральній катодній камері. Екстрактор металу включає іонообмінну систему, розділену на одну або кілька катіонних іонообмінних осередків та іонно-обмінний блок.

Крім використання електродіалізних камер, ноу-хау методу полягає у використанні металів (які є рідкими при кімнатній температурі, наприклад, Hg, Ga та їх сплави) як провідне середовище в екстракторі металів, а також для промивання отриманих металів з катоду органічними сполуками (силіконове масло, чотирихлористий вуглець, гас, бензол тощо), які не реагують з металом. Газоподібний хлор, який утворюється у процесі, може бути вилучений або використаний у вигляді соляної кислоти. Замість зберігання водню у важких резервуарах або холодильниках магній можна безпечно зберігати на борту транспортних систем і подавати в сольову форму порошку, брикетів або суспензії. Принципову схему отримання магнію з водного розчину хлориду магнію приведено на рис. 2.6.

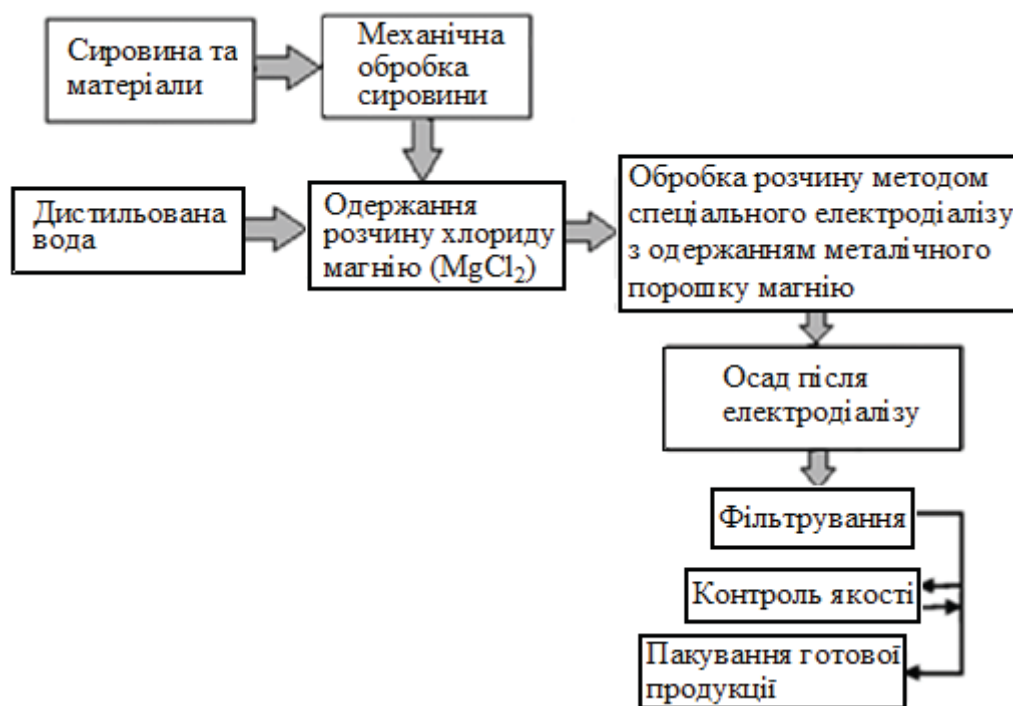


Рис. 2.6. Блок-схема технологічного процесу

На рис. 2.7 приведено принципову схему отримання магнію з водного

розчину хлориду магнію.

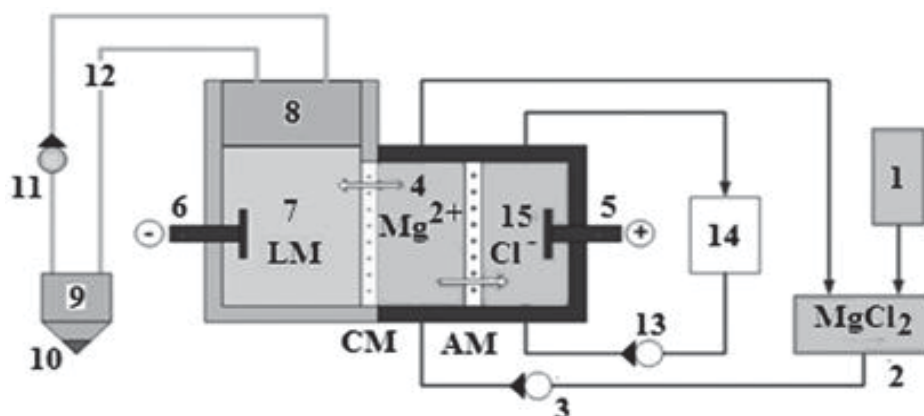


Рис. 2.7. 1 – резервуар для водного розчину $MgCl_2$; 2 – бак циркуляції водного розчину $MgCl_2$; 3, 11, 13 – насоси; 4 – камера електродіалізатора для водного розчину $MgCl_2$; 5, 6 – електроди; 7 – катод із рідкого металу; 8 – нейтральний розчин, що змиває з поверхні рідкометалевого катода дрібнодисперсний магній; 9 – бак циркуляції нейтрального розчину; 10 – відкладений порошок магнію; 12 – замкнений контур циркуляції нейтрального розчину; 14 – бак циркуляції аноліту; 15 – анодний відсік

Порівняємо використання магнію та бензину. Ціна бензину становить 3 дол./галон (1,1 дол./кг), а для пробігу на 100 км потрібно 4 кг. Загальна вартість бензину на 100 км становить близько 4,4 доларів США. 1 кг H_2 достатній для пробігу 100 км. 12 кг металевого магнію генерують 1 кг H_2 та пробіг у 100 км, а ціна на цю кількість магнію, виробленого за новою технологією, становить 6 доларів. Таким чином, застосування магнію як паливо для руху може бути конкурентоспроможним з бензином, не кажучи вже про інші переваги, пов'язані з безпекою та екологічністю.

Варто зазначити, що нещодавно Корейський інститут науки та техніки (KIST) розробив електричний автомобіль з паливним елементом з використанням магнію, який проїхав 800 км.

Магній має інші істотні переваги в порівнянні з іншими речовинами, а саме:

1. Використання магнію в автомобільній та аерокосмічній промисловості

як одного з найлегших металів для зниження ваги та економії енергії.

2. Відходи від використання магнію, оксиду магнію і гідроксиду є екологічно безпечними та представляють корисні речовини з погляду медицини. Також оксид магнію є основною сировиною для вогнетривких матеріалів, спеціальних цементів, наповнювачів для полімерів, фарб тощо.

3. Ресурси магнію в земній корі практично невичерпні (набагато більші, ніж вуглецю). Основними твердими джерелами магнію є доломіт та ультраосновні породи, такі як олівін та серпентин. Тільки океани, моря та солоні озера містять близько 10^{17} тонн магнію (4 кг магнію в одному кубометрі морської води).

У зв'язку з тим, що нова технологія не енергоємна, з'являється можливість використання її при акумулюванні сонячної енергії способом отримання металевого магнію або оксиду магнію. Нижче приведено схему реалізації цієї ідеї (рис. 2.8).

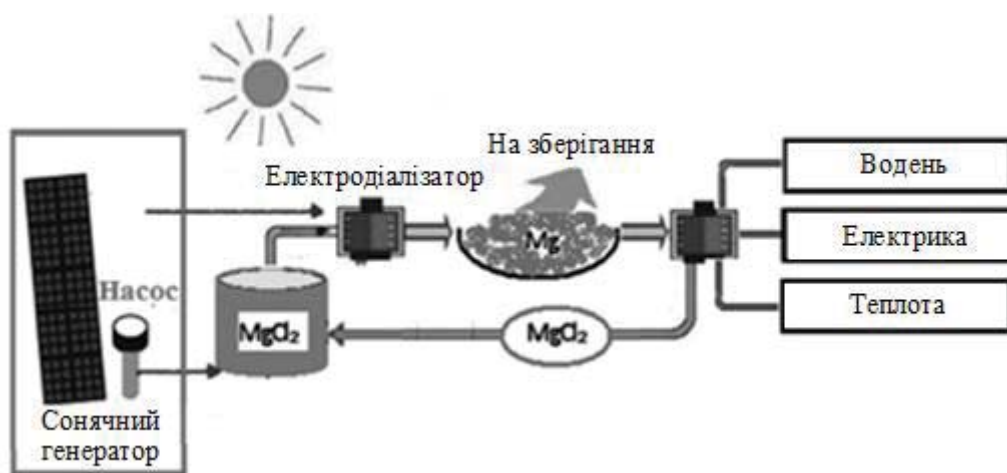


Рис. 2.8. Схема накопичення та використання сонячної енергії

Як було зазначено, при використанні магнію для енергетичних потреб завжди утворюються окис або гідроксид магнію. Для організації безперервного енергетичного циклу виникає необхідність регенерації цих вторинних продуктів із отриманням металевого магнію. Нижче приведено схему такої реалізації (рис. 2.9).

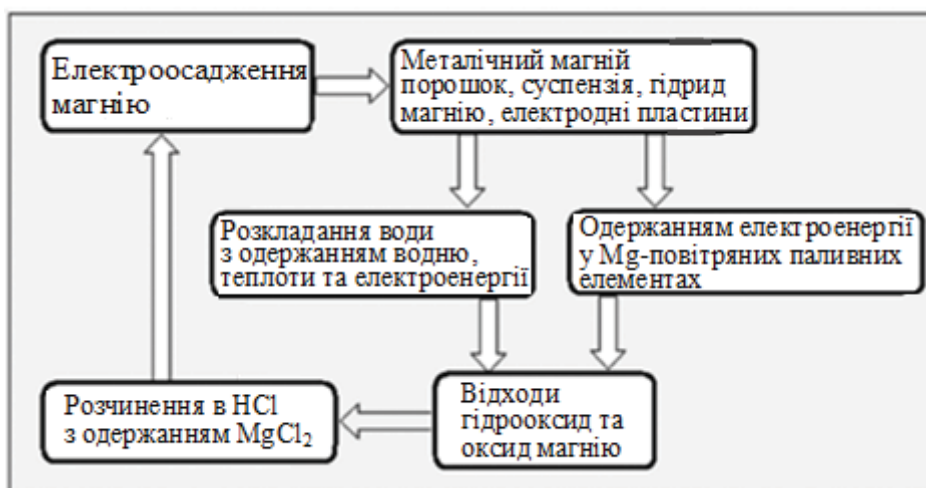
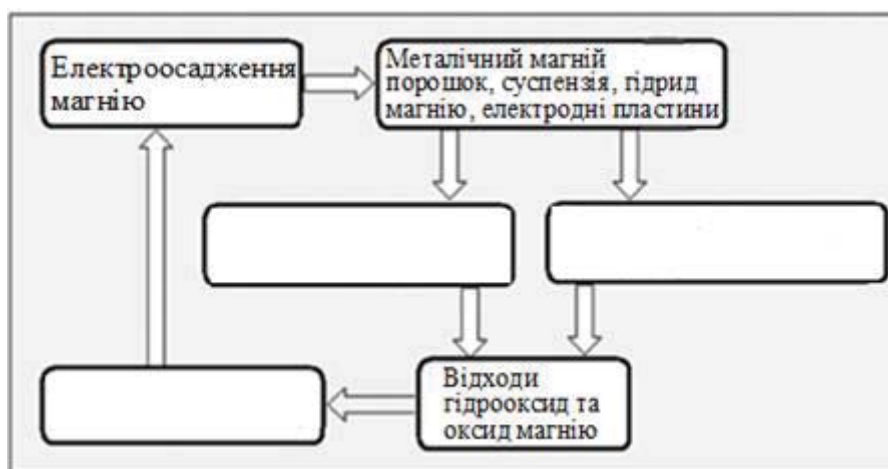


Рис. 2.9. Магнієвий енергетичний цикл

5. Практична частина

Завдання 1. Описати основні переваги нової технології одержання порошкового магнію у порівнянні з традиційними.

Завдання 2. Доповнити схему магнієвого енергетичного циклу



6. Підсумок заняття

1. Що нового ви дізналися на сьогоднішньому уроці?
2. Які метали сьогодні є перспективними в енергетиці?
3. Назвіть основні переваги використання порошкового алюмінію та магнію в енергетиці.

7. Домашнє завдання

Підготувати реферати з теми «Сучасні порошкові металічні матеріали у відновлюваній енергетиці».

2.3. Розробка тестових завдань

1. Якому металу притаманні такі властивості: малий переріз захоплення нейтронів, висока здатність уповільнювати і відбивати нейтрони, низька щільність, висока міцність і теплопровідність?

- а) магнію;
- б) берилію;
- в) алюмінію.

2. Легкий срібно-білий блискучий метал, який тьмяніє на повітрі через утворення на його поверхні плівки оксиду, вважається найлегшим конструкційним матеріалом?

- а) магній;
- б) алюміній;
- в) цирконій.

3. Метал з якого виготовляють оболонки твелів, деталі тепловиділяючих збірок, каналні труби для реакторів на теплових нейтронах?

- а) титан;
- б) алюміній;
- в) цирконій.

4. Які елементи відносять до природних ізотопів?

- а) ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th ;
- б) ^{233}U , ^{239}Pu та ^{241}Pu ;
- в) ^{235}U , ^{238}Pu та ^{241}Pu .

4. Які елементи відносять до штучних ізотопів?

- а) ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th ;
- б) ^{233}U , ^{239}Pu та ^{241}Pu ;
- в) ^{235}U , ^{238}Pu та ^{241}Pu .

5. Який природний ізотоп називають первинним ядерним паливом?

- а) ^{238}U ;
- б) ^{239}Pu ;
- в) ^{235}U .

6. Що становить значні незручності для широкого застосування водню в енергетиці?

- а) низька густина;
- б) малі запаси;
- в) низька енергетична здатність.

7. Для підвищення реакції алюмінію та магнію з водою з метою отримання H_2 здійснюють його

- а) пресування;
- б) подрібнення до нанорозмірів;
- в) підігрівання.

8. Особливості теплового режиму процесу взаємодії нанопорошків Al з H_2O приводять до

- а) ефекту саморозігрівання наночастинок до температур, що перевищують температуру навколишньої води; зростання швидкості виділення H_2 ; зростання ступеня перетворення Al до $\sim 100\%$;
- б) сповільнення ефекту саморозігрівання наночастинок алюмінію у воді; зростання швидкості виділення H_2 ; зменшення ступеня перетворення Al ;
- в) сповільнення ефекту саморозігрівання наночастинок алюмінію у воді; зменшення швидкості виділення H_2 ; зростання ступеня перетворення Al до $\sim 100\%$.

9. При взаємодії нанопорошку Al з H_2O відбувається:

- а) його окислення, нагрівання та руйнування поверхні;
- б) його окислення, саморозігрівання, накопичення енергії, руйнування

наночастинок;

в) виділення H_2 , теплоти та утворюються твердих продуктів, які можуть бути використані як функціональні матеріали, або можуть бути направлені на переробку в металевий Al з подальшою переробкою в нанопорошок.

10. Енергетичність магнію є

а) у два рази більшою, ніж у водню, і в півтора рази більшою, ніж у вуглецю;

б) майже такою як у водню, і в два рази більшою, ніж у вуглецю;

в) майже такою як у водню, і в півтора рази більшою, ніж у вуглецю.

11. Магнієве паливо може бути у вигляді?

а) порошку, оксиду магнію, гідриду магнію;

б) нанопорошку, брикетів, суспензії магнію або гідриду магнію.

в) суспензії магнію або гідриду магнію, розчинів магнію, брикетів.

12. Розставте у порядку спадання за теоретичною питомою енергією метало-повітряних батарей:

Mg-повітря
Li-повітря
Zn-повітря

ВИСНОВОК

При написанні магістерської роботи встановлено, що розвиток енергетики у значній мірі залежить від розробок перспективних конструкційних та функціональних матеріалів для удосконалення енергогенеруючих установок, вироблення, зберігання та раціонального використання енергії.

З'ясовано, що в ядерній енергетиці дуже важливою є проблема модернізації паливних та конструкційних матеріалів. Сьогодні ведуться дослідження щодо використання більш ефективних паливних циклів, таких як уран-трійоксид або уран-молібден, які можуть забезпечити вищу енергетичну видачу та зменшити кількість радіоактивних відходів. Щодо конструкційних матеріалів, то важливою є їх стійкість до корозії та високих температур, а також здатність утримувати радіаційне навантаження. Серед цих матеріалів можна виділити композитні структури, керамічні матеріали та продукти нанотехнологій.

Встановлено, що сьогодні універсальним видом палива можна вважати водень, оскільки він є екологічно чистим, може замінити дизельне паливо, бензин, мазут і придатний для всіх видів теплових двигунів. У водневій енергетиці перспективними є нанопорошки алюмінію та магнію, з яких можна добути водень при їх спалюванні у водних середовищах, що забезпечує виділення, як побічних продуктів, особливо чистих нанокристалічних гідроксидів та оксидів цих металів. За умови реалізації оксидів та гідроксидів алюмінію і магнію як товарних продуктів, сама технологія отримання водню стає не витратною, а високорентабельною.

Розроблено календарно-тематичне планування з технологій при вивченні розділу «Сучасні матеріали для енергетики», розширенні конспекти уроків «Матеріали для одержання ядерної та водневої енергії», «Перспективи використання алюмінію та магнію у відновлюваній енергетиці» та тестові завдання, що сприятиме ефективному засвоєнню знань про сучасні матеріалами, які використовують в ядерній та відновлюваній енергетиці, розвитку пізнавального інтересу до сучасного матеріалознавства в енергетичній галузі, формуванню творчого начала та технологічної культури учнів.

Список використаних літературних джерел

1. Шнайдерман Ю.М., Саранцев В.В., Олейникова М.В. Основи сучасної енергетики. Харків: ХПІ, 2016. 115 с.
2. Федотов А.К., Аніщук В.М., Тіванов М.С. Фізичне матеріалознавство: навч. посібн. В 3 ч. Ч. 3. Матеріали енергетики та енергозбереження. Київ: Вища школа, 2015. 463 с.
3. Перспективи використання магнію як відновлюваного джерела енергії / Р.К. Костанян та ін. Харків: ХПІ, 2017. 28 с.
4. Воєводін В.Н., Неклюдов І.М. Еволюція структурно-фазового стану і радіаційна стійкість конструкційних матеріалів. Київ: «Наукова думка», 2006. 378 с.
5. Теплухін Г.Н., Гропянов А.В., Жукова М.Н. Високотемпературні матеріали в енергетиці: навч. посіб. 2-е вид. попр. і доп. Київ: НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», 2011. 125 с.
6. Мелехов Р.К., Похмурський В.І. Конструкційні матеріали енергетичного обладнання. Київ: Наукова думка, 2003. 182 с.
7. Воєводін В.Н. Конструкційні матеріали ядерної енергетики – виклик 21 століття. *Питання атомної науки і техніки*. 2007. № 2. С. 10-22.
8. Матеріалознавчі проблеми ядерної енергетики. URL: http://www.visnyk-nanu.org.ua/sites/default/files/files/Visn%202017/10/Visn_10-2017%2B5_Voevodin.pdf
9. Матеріали ядерних енергетичних установок. URL: <https://leg.co.ua/arhiv/generaciya/materialy-yadernyh-energeticheskikh-ustanovok.html>
10. Пилипенко Н.Н. Роль високочистих металів у створенні нових матеріалів для елементів конструкцій АЕС. *Питання атомної науки і техніки. Сер. Вакуум, чисті матеріали, надпровідники*. 2008. № 1. С. 10-17.
11. Ажажа В.М., Лавриненко С.Д., Пилипенко Н.Н. Чисті та особливочисті метали в атомній енергетиці. *Питання атомної науки і техніки. Сер. Вакуум, чисті матеріали, надпровідники*. 2007. № 4. С. 3-12.
12. Mohammad Tariq Yaseen, Abdalem A. Rasheed. Aluminum based

nanostructures for energy applications. *Telecommunication, Computing, Electronics and Control*. 2021. Vol. 19, No. 2. P. 683-689.

13. Hydrogen production by oxidation of aluminum nanopowder in water under the action of laser pulses / Boris P. Aduiev et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. Vol. 48, Iss. 59. P. 22484-22494.

14. Characterization and Combustion of Aluminum Nanopowders in Energetic Systems / Luigi T. DeLuca et al. *Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications*. 2014. P. 301-410.

15. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій: навч. посіб. КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: В.І. Бudyko., М.О. Бudyko, О.В. Козачук. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 150 с.

16. Бudyko В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій: Навч. посіб. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. 148 с.

17. Williams T. Reaction and Thermal Modeling of a Packed Bed Reactor for Hydrogen Storage. In Proc. of the COMSOL Conference. Boston, 2007.

18. Du A., Smith S.C., Lu G.Q. First-principle studies of the formation and diffusion of hydrogen vacancies in magnesium hydride. *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111. P. 8360-8365.

19. Nanostructured Mg-Mm-Ni hydrogen storage alloy: structure-properties relationship / J. Solberg et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 446-447. P. 114-120.

20. Role of catalysts in dehydrogenation of MgH_2 nanoclusters / P. Larsson et al. In Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2008. Vol. 105 No. 24. P. 8227-8231.

21. Fidelman M. Galvanic Hydrogen Producer. US Patent 3256504, 1966.

22. Kirillov V.I., Yastrebov A.N. Magnesium Alloy for Hydrogen Production. US Patent 5494538, 1996.

23. Cheng C.T. Portable Hydrogen Generation Using Metal Emulsion. US Patent 6834623, 2004.

24. Hydrogen Generation Using Compositions Including Magnesium and Silicon / T. Wang, W. Scrivan, J. Zimmerman, S. Seaman. US Patent 8808663 B2, Aug. 2014.

25. Hydrogen generation by the hydrolysis of magnesium–aluminum–iron material in aqueous solutions / C. Wang et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, No. 21. P. 10843-10852.
26. Electrochemical behavior of Mg-Li, Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Ce in sodium chloride solution / D. Cao, L. Wu, Y. Sun, G. Wang, Y. Lu. *Journal of Power Sources*. 2008. Vol. 177, No. 2. P. 624-630.
27. Corrosion and anodic behaviour of zinc and its ternary alloys in alkaline battery electrolytes / A.R. Suresh Kannan. *Journal of Power Sources*. 1995. Vol. 57, No. 1. P. 93-98.
28. Pacheco F. Hydrogen Generator. US Patent 6834623, Dec. 2004.
29. Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air / J.S Lee, S Tai Kim, R Cao, NS Choi, M Liu, KT Lee, J Cho. *Advanced Energy Materials*. Vol. 1, No. 1. P. 34-50.
30. Zhang T., Tao Z. and Chen J. Magnesium-air batteries: from principle to application. *Mater. Horiz*. 2014. Vol. 1. P. 196-206.
31. Chen J. and Cheng F. Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials. *Acc. Chem. Res*. 2009. Vol. 42, No. 6. P. 713-721.
32. Weidenkaff A., Ebbinghaus S.G., Lippert T. $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ (Ln = Er, La; A = Ca, Sr)/Carbon Nanotube Composite Materials Applied for Rechargeable Zn/Air Batteries. *Chem. Mater*. 2002. Vol. 14, No. 4. P. 1797-1805.
33. Li W., Li C., Zhou C., Ma H. and Chen J. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2006. Vol. 118, No. 36. P. 6155-6163.
34. Performance of Mg-14Li-1Al-0.1Ce as anode for Mg-air battery / Y. Ma et al. *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196, No. 4. P. 1677-2432.
35. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Торій в ядерній енергетиці. Київ: Техносфера, 2014. 288 с.
36. Плутоній. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/Плутоній>
37. Наноструктурні матеріали в ядерній енергетиці / М.О. Азаренков, В.Н. Воеводін, В.Г. Кіріченко, Г.П. Ковтун. *Вісник Харківського університету*. 2010. №887. С. 4-24.

38. Tibbets G.G., Meisner G.P., Olk C.H. Carbon, 2001. Vol. 39. P. 2291-2301.
39. Ісаєва В.І., Кустов Л.М. Металорганічні каркаси – нові матеріали для зберігання водню. *Український хімічний журнал*. 2006. Т. L, №6. С. 56-72.
40. Радченко Р.В., Мокрушин А.С., Тюльпа В.В. Водень в енергетиці: навч. посібн. Київ: КАУ, 2014. 229 с.
41. Манаков А.Ю., Скиба С.С. Використання клатратних сполук для зберігання водню. *Український хімічний журнал*. Т. L, №6. С. 73-82.
42. Тарасов Б.П., Лотоцький М.В., Яртись В.А. Проблема зберігання водню та перспективи використання гідридів для акумулювання водню. *Відновлювана енергетика*. 2008. №3. С. 34-48.
43. Петрій О.А., Левін Е.Є. Водневоакумулюючі матеріали в електрохімічних системах. *Відновлювана енергетика*. 2006. №6. С. 115-119.