

КОНТРОЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ТИТАНА ПРИ ЕГО НАВОДОРОЖИВАНИИ

© 2019 г. А.М. Лидер^{1,*}, В.В. Ларионов^{1,**}, Шупэн Сюй^{1,***}, Р.С. Лаптев^{1,****}

¹Томский политехнический университет, Россия 634050 Томск, пр-т Ленина, 30
E-mail: * lider@tpu.ru 1; **lvv@tpu.ru; ***isxusp@qq.com; ****laptev@tpu.ru

Поступила в редакцию 13.05.2019; после доработки 15.07.2019

Принята к публикации 20.09.2019

Наводороженные образцы технического титана исследовали методом электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА) в сочетании с измерением термоэдс в этих же образцах, насыщенных различным количеством водорода. Структура наводороженных образцов дополнительно исследовалась рентгеноструктурным методом. Установлено полное совпадение момента наступления изменения структуры наводороженного титана в зависимости от количества введенного водорода. Интенсивность процесса аннигиляции позитронов уменьшается с увеличением концентрации водорода в α -титане до значений 0,04 вес. %, и не изменяется до значений 0,05 вес. % ($\alpha+\delta$)-титан, после чего наблюдается рост значений интенсивности. В то же время в этом диапазоне происходит резкое изменение значений термоэдс. В области 0,05 % интенсивность аннигиляции стабилизируется и начинает возрастать, а значение термоэдс начинает медленно уменьшаться. Точка перегиба кривой зависимости термоэдс от концентрации водорода соответствует началу образования δ -гидридов титана. Рост времени жизни позитронов наблюдается в интервале концентраций 0,05—0,08 вес. %, затем переходит на стабильный уровень вплоть до концентраций 0,08—0,12 вес. %. В этом диапазоне формируется переход от ($\alpha+\beta$) к ($\alpha+\delta$)-фазе. Далее происходит увеличение времени жизни позитронов, увеличение числа дефектов, плавное снижение значения термоэдс (до концентрации 0,24 вес. %), после чего наступает режим стабилизации всех перечисленных параметров до значений 0,35 вес. %.

Ключевые слова: дефекты в титане, водород, электронно-позитронная аннигиляция, термоэдс.

DOI: 10.1134/S0130308219120042

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка и усовершенствование материалов, применяемых в атомной промышленности, требует осуществление контроля в этих условиях. Как правило, такие материалы поглощают водород, то есть являются гидридообразующими [1—3]. При этом водород играет как негативную, так и позитивную роль [2—5]. Для контроля материалов, работающих в таких условиях, необходимо применение способов, обеспечивающих минимум радиации, токсичных веществ, широту температурного интервала. Вместе с тем разработка новых методов контроля материалов тесно связана с исследованием физических процессов в них [5—11], в том числе сопровождающихся наводороживанием металлов [4—6]. Многие из них (ЯМР, квазиупругое рассеяние нейтронов, эффекты Мессбауера и Горского) отличаются сложностью аппаратуры, а получаемые результаты существенно зависят от градиента концентрации внедренного водорода, способа наводороживания и формы исследуемых образцов. Известно, что водород в металлах и сплавах обладает высокой диффузионной подвижностью, способен образовывать сложные комплексы, в которые входят дефекты вакансионного типа, примесные атомы, дислокации, собственные междоузельные атомы, а также границы зерен [1—4]. Водород не только активно взаимодействует с существующими структурными дефектами [1, 5], но и вызывает образование большого количества новых дефектов [10—15]. Изменение наводороженности титана приводит к изменению концентрации дефектов, характера прохождения вихревых токов [15] в зависимости от их частоты. Это свидетельствует об изменении концентрации водорода по толщине образца. Исследование процессов дегазации [4, 5, 12], природы водородных дефектов и механизм их образования [5, 6, 13—15] необходимо для создания оперативных методов контроля изделий из исследуемого металла [4—8, 11].

В данной работе одновременно использовались как классические методы контроля методом измерения термоэдс и электросопротивления [8, 9, 11, 12—15], так и на основе анализа процессов образования дефектов, каким является метод электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА) [16—23]. Метод ЭПА достаточно эффективен для исследования динамики возникновения, превращения и исчезновения дефектов в металлах, определения их концентрации и размеров непосредственно в процессе насыщения водородом [19, 20, 24], включая высокие температуры [25]. Одновременное использование различных экспериментальных методик позволяет получить наиболее полные качественные и количественные данные о структуре и модификации исследуемого материала и

позволяет определять дефектность при любом способе наводороживания в широком интервале температур. Такое сочетание полезно не только при наводороживании, но и исследования дегазации наводороженных образцов. Целью работы является исследование дефектности структуры наводороженного титана комбинированными методами для создания оперативной методики неразрушающего контроля материалов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Подготовка образцов

Использован технически чистый титан следующего состава, вес. %: 0,18 Fe; 0,1 Si; 0,07 C; 0,12 O; 0,01 H; 0,04 N. Исследованы образцы с линейными размерами 30×30×1 мм. Они были отполированы механическим путем и отожжены в вакууме при температуре 650 °С в течение 1 ч. Затем их насыщали водородом из газовой фазы при давлении 0,66 атм. постепенно нагревая, до температуры 600 °С со скоростью нагрева 4 °С/с по методу Сиверта на автоматизированном комплексе ««Gas Reaction Controller» [26]. Время насыщения образцов водородом изменяли, чтобы получить различные концентрации водорода. Концентрацию водорода определяли объемным (в процессе гидрогенизации) и гравиметрическим методами. Значения концентрации водорода, полученные в этом эксперименте, лежат в диапазоне 0,9 — 25,1 атм. %. Это означает, что, в соответствии с диаграммой Ti—H, возможны новые процессы фазообразования во время наводороживания.

2.2. Методы исследования

Для исследования процессов аннигиляции использован цифровой спектрометр ТПУ, подробно описанного в [22] для исследования аннигиляции позитронов во времени жизни. Временное разрешение этого спектрометра составляет 240 пс. Для каждой концентрации водорода измеряли время жизни (τ) и интенсивность (I) позитронов [22—24]. Подготовленные образцы измеряли дополнительно постоянными токами. По рентгеновским спектрам на спектрометре Shimadzu найдена плотность дислокаций N_d как функция весовой концентрации водорода в образцах. Использован метод уширения рентгеновских линий [27]. Величина N_d сопоставлена с электросопротивлением ρ_d наводороженного титана. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+ и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5. Измерение сопротивления образцов титана на постоянном токе проводили 4-х зондовым методом с использованием программно-измерительного комплекса «KEINLEY INSTRUMENTS». Измерение величины термоэдс проводили на установке [28] с электродом из золота. Для калибровки установки изучена температурная зависимость термоэдс Cu (1,8 мкВ/К), Pt (–5,3 мкВ/К) относительно Ag (термоэдс 1,5 мкВ/К). Образцы представляли собой пластинки толщиной 1,0 мм и площадью 400 мм². Полученные значения термоэдс совпадают с известными данными с погрешностью, не превышающей 6 %. Все применяемые в исследованиях приборы калибровали на эталоне титана фирмы ARMI (эталон IARM 178B:Ti-6Al-6V-2Sn / UNSR56620), а также на образцах из меди.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С помощью цифрового комплекса ТПУ [22] измеряли интенсивность долгоживущей временной компоненты I_d процесса аннигиляции позитронов в титановом сплаве (рис. 1) и время жизни позитронов (рис. 2) в зависимости от концентрации водорода в техническом титане. Как видно из рис. 1, интенсивность аннигиляции позитронов на начальном этапе уменьшается с увеличением концентрации водорода в α -титане до значений 0,04 вес. %, стабилизируется до значений 0,05 вес. % ($\alpha+\delta$)-титан и возрастает в области 0,06 % — 0,08 % и в дальнейшем интенсивность аннигиляции стабилизируется. Рост времени жизни позитронов начинается в интервале концентраций 0,4 — 0,45 % (см. рис. 2), переходит на стабильный уровень вплоть до концентраций 0,54 %. В этом диапазоне формируется переход от ($\alpha+\beta$) к ($\alpha+\delta$)-фазе. Процесс формирования дефектов заканчивается выходом кривой I (Wt) на плато. Увеличение времени жизни позитронов, по-видимому, связано с увеличением числа дефектов образующихся в титане под действием введенного водорода. Этот процесс заканчивается и наступает режим стабилизации перечисленных параметров до концентраций водорода при 0,8 вес. %.

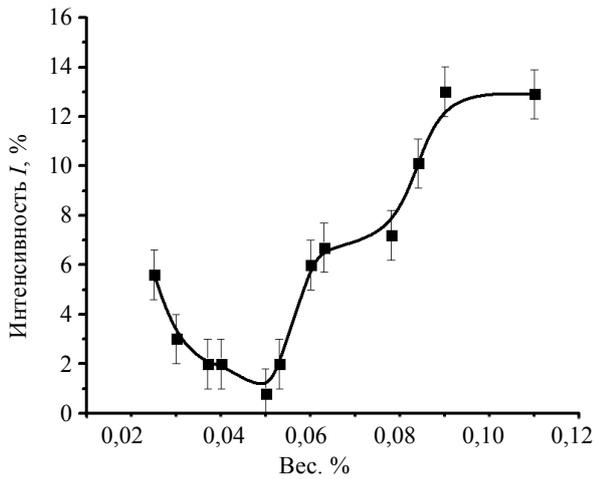


Рис. 1. Интенсивность ЭПА в зависимости от концентрации водорода в титане VT1-0.

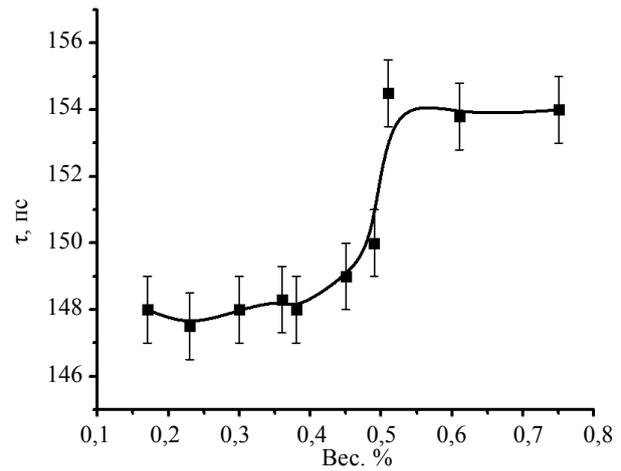


Рис. 2. Время жизни позитронов в титане VT1-0 в зависимости от концентрации водорода в титане VT1-0.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости величины термоэдс от концентрации водорода в титане. График зависимости термоэдс отмечен характерной точкой перегиба кривой. Данная точка соответствует концентрации водорода, равной 0,05 вес. %. Наблюдаемая точка на кривой выделена с помощью двух касательных линий. Точка пересечения данных линий позволяет дополнительно судить, сопоставляя ее значение с данными рис.1 и 2, о формировании перехода от $(\alpha+\beta)$ к $(\alpha+\delta)$ -фазе в титане VT1-0. Дальнейшее увеличение концентрации водорода практически не приводит к изменениям величины термоэдс. Известно, что относительное изменение величины термоэдс $\Delta S/S$ можно найти [13,14] по формуле

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{3\pi^2 h Q}{e^2 k_F^2 \rho} \left(\frac{\Delta x}{x} - 1 \right), \quad (1)$$

где

$$x = -\frac{k_F}{2} \left(\frac{d \ln \rho_0}{dk} \right)_{k=k_F}, \quad (2)$$

$$\Delta x = -\frac{k_F}{2Q} \left(\frac{dQ}{dk} \right)_{k=k_F} - 1.$$

В формулах (1), (2) Q — транспортное сечение рассеяния электронов на дефекте; k_F — волновой вектор на поверхности Ферми; ρ — удельное сопротивление металла; e — заряд электрона;

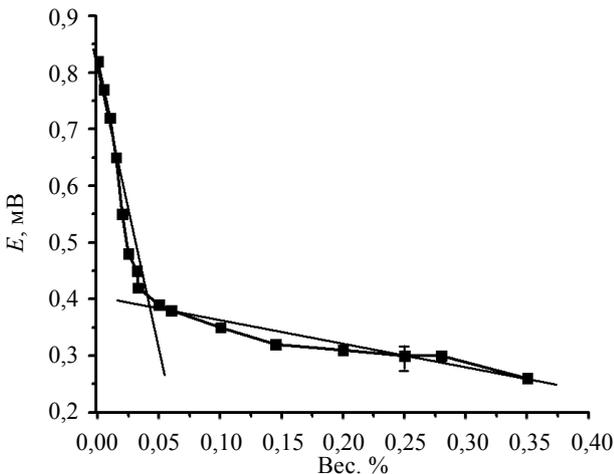


Рис. 3. Зависимость величины термоэдс ($t = 100$ °C) от концентрации водорода в титане VT1-0.

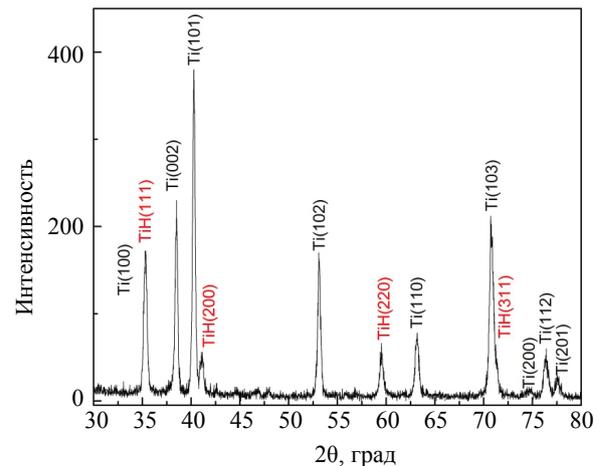


Рис. 4. Пример рентгеновской дифрактограммы VT1-0 для концентрации водорода 0,067 вес. %.

h — постоянная Планка. Как следует из (1), величина $\Delta S/S$ зависит от величины транспортного сечения рассеяния Q электронов на дефекте, удельного сопротивления наводороживаемого титана, то есть в данном случае от количества дефектов вносимых водородом и формы этого сечения и определяется как значением $\Delta x/x$, так и возможной сменой знака производной dQ/dk , вызванной наличием дефектов. Термоэдс зависит от количества дефектов и формы сечения рассеяния электронов проводимости на дефектах. Это характерно при изменении структуры титанового сплава. Резкое изменение термоэдс (см. рис. 3) можно объяснить образованием химического соединения водорода с титаном и наличием фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$, а также зеренностью и возможным отличием материала межкристаллитных зон. Если провести касательные (показано на рисунке) к данным областям графика и опустить перпендикуляр на ось концентраций, то полученное значение концентрации водорода в металле соответствует концентрации перехода титана в иное структурное состояние. Этот вывод соответствует измерениям по методу ЭПА (см. рис. 1 и 2).

О формировании дефектов в данной области свидетельствует зависимость относительного числа дефектов от весового содержания водорода в сплаве титана (рис. 5). Для оценки ее величины определяли плотность дислокаций N_d по методике, изложенной в [27]:

$$N_d = \pi\beta^2 \text{ctg}^2\Theta / 16b^2, \quad (3)$$

где β — уширение рентгеновских линий, обусловленное микродеформацией решетки; Θ — угол, соответствующий максимуму рентгеновской линии; b — вектор Бюргерса. Пример рентгеновской дифрактограммы для титана ВТ1-0 приведен на рис. 4. Измерение полуширины рентгеновской линии приведенной дифрактограммы проводили при $2\Theta = 40,2^\circ$.

График зависимости относительного числа дефектов ρ/N_d в титане от концентрации водорода представлен на рис. 5.

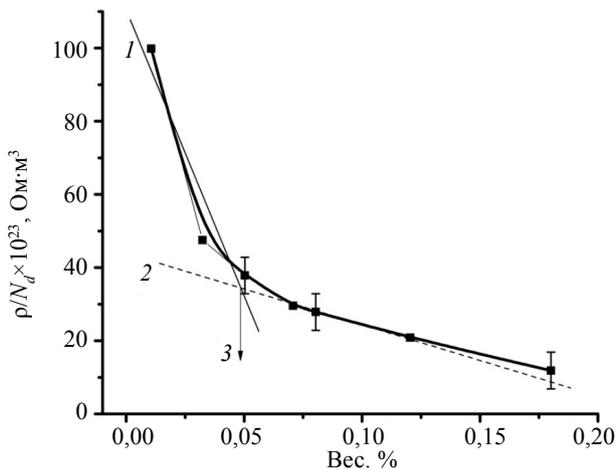


Рис. 5. Зависимость относительного числа дефектов от весового содержания водорода в титане ВТ1-0: 1, 2 — касательные к ветвям кривой; 3 — перпендикуляр, указывающий на точку перегиба кривой.

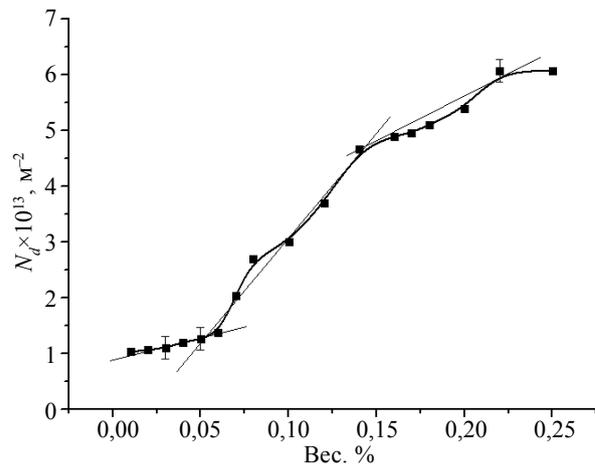


Рис. 6. Зависимость величины плотности дислокаций N_d от весового содержания водорода в техническом титане ВТ1-0.

Наблюдается соответствие полученных значений по изменению структуры титанового сплава по данным рис. 3 и рис. 1. На рис. 6 приведена зависимость плотности дислокаций от весового содержания водорода в титане (расчет по формуле (3)), видно три области (0,01—0,055) вес. %, (0,055—0,145) вес. % и (0,145—0,24) вес. %. Данные области практически повторяют результаты измерений по методу ЭПА (см. рис. 1 и 2). В диапазоне (0,14—0,24) вес. % формируется переход от $(\alpha+\beta)$ к $(\alpha+\delta)$ -фазе. Если к каждой из них провести касательные и из точки пересечения опустить перпендикуляр, то получим значение концентрации водорода в титане, при которой происходит изменение характера наводороженности образца. Из сопоставления графиков рис. 1, 2 и 3, 5 следует идентичный характер зависимостей с характерной точкой перегиба в области концентрации водорода, равной 0,05 вес. % для термоэдс и хорошее совпадение значений ЭПА (см. рис. 1) и N_d (см. рис. 6). Данный эффект может быть использован для оценки перехода титанового сплава из одного состояния

в другое в целях контроля состояния материала и позволяет внедрять данную методику для лабораторного и промышленного контроля.

ВЫВОДЫ

Предложенный метод контроля за изменением структуры титана в процессе его насыщения водородом основан на одновременном применении электронно-позитронной аннигиляции и измерении термоэдс, электросопротивления и рентгеновских дифрактограмм. Установлены две характерные области влияния водорода в титане на величину термоэдс. Обнаруженный характерный графический перегиб зависимости термоэдс от концентрации водорода позволяет установить концентрацию водорода в титане, при которой начинается процесс перестройки структуры титанового сплава. Показано, что переход из одной структуры в другую наблюдается уже при концентрациях водорода в титане около 0.05 % по массе. Сопоставление структурно-фазового состояния титанового сплава в виде TiH_2 : 4,04 мас. % TiH : 2,02 мас. % $\text{TiH}_{0,5}$: 1,01 мас. % позволяет осуществлять контроль вида соединений титана с водородом по измерению термоэдс на основе графика зависимости термоэдс от концентрации водорода в титане.

Исследование проводится в рамках гранта Программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. М.: Metallurgy, 1979. 221 с.
2. Eliezer D., Eliaz N., Senkov O. N., Froes F. H. Positive effects of hydrogen in metals // Materials Science and Engineering. 2000. A280. P. 220—224.
3. Thompson A.W., Moody N.R. (Eds.). Hydrogen Effects in Materials / TMS, Warrendale, PA, 1996. P. 787—799.
4. Ильин А.А., Колачёв Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / Справочник. М.: ВИЛС — МАТИ, 2009. 520 с.
5. Ильин А.А., Колачёв Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов / Под общ. ред. чл.-кор. РАН А.А. Ильина. М.: МИСИС, 2002. 392 с.
6. Овчинников А.В., Ильин А.А., Носов В.К., Щугорев Ю.Ю. Влияние фазового состава и условий деформирования на эффект «водородного пластифицирования» водородсодержащих титановых сплавов // Металлы. 2007. № 5. С. 69—76.
7. Gurevich S.Yu., Petrov Yu.V., Golubev E.V. Directional Characteristics of a Laser Pulsed Thermoacoustic Emitter in Nonmagnetic Metals // Russian Journal of Nondestructive Testing. 2017. V. 53. № 4. P. 260—264. [Гуревич С.Ю., Петров Ю.В., Голубев Е.В. Характеристики направленности лазерного импульсного термоакустического излучателя в немагнитных металлах // Дефектоскопия. 2017. № 4. С. 22—26.]
8. Щербинин В.Е., Горкунов Э.С. Магнитные методы структурного анализа и неразрушающего контроля. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1996. 206 с.
9. Дмитриев С.Ф., Катасонов А.О., Маликов В.Н., Сагалаков А.М. Дефектоскопия сплавов методом вихревых токов // Дефектоскопия. 2016. № 1. С. 41—46.
10. Wang P., Gao Y., Tian G., Wang H. Velocity effect analysis of dynamic magnetization in high speed magnetic flux leakage inspection // NDT & E International. 2014. V. 64. P. 7—12.
11. Шилов А.В., Кушнер А.В., Новиков В.А. Обнаружение реальных дефектов в ферромагнитных объектах с помощью визуализирующей магнитные поля пленки // Дефектоскопия. 2016. № 4. С. 41—47.
12. Wert C.A. Hydrogen in metals // Topics in applied physics. 1978. V. 29. P. 305—330.
13. Каролик А.С. Расчет вклада границ зерен в электросопротивление и термоэдс металлов (Cu, Ag, Au) // Физика металлов и металловедение. 1988. Т. 65. № 3. С. 463—469.
14. Каролик А.С. Электросопротивление и термоэдс субграниц в компактных субмикроструктурах. Медь // Материаловедение. 2011. № 4. С. 5—21.
15. Larionov V.V., Lider A.M., Garanin G.V. Eddy Current Analysis for Nuclear Power // Materials Adv. Mater. Res. 2015. V. 1085. P. 335—339.
16. Cizek J., Prochazka I., Becvar F., Kuzel R., Cieslar M., Brauer G., Anwand W., Kirchheim R., Pundt A. The effect of vacancies on the microwave surface resistance of niobium revealed by positron annihilation spectroscopy // Phys. Rev. 2004. B 69. P. 224106.
17. Socher S., Lavrov E.V., Weber J. Hydrogen-induced defects in ion-implanted Si // Phys. Rev. 2012. B 86. P. 125205.
18. Sakaki K., Yamada T., Mizuno M., Araki H. Hydrogen-Induced Vacancy Generation Phenomenon in Pure Pd // Mater. Trans. 2002. V. 43. № 11. P. 2652—2655.

19. *Cizek J.* Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy: A review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. V. 34.4. P. 577—598.
20. *Shirai Y., Araki H., Mori T., Nakamura W., Sakaki K.* Positron annihilation study of lattice defects induced by hydrogen absorption in some hydrogen storage materials // *J. Alloys Comp.* 2002. V. 330. P. 125—131.
21. *Cizek J., Prochazka I., Danis S., Cieslar M., Brauer G., Anwand W., Kirchheim R., Pundt A.* Hydrogen-induced defects in niobium // *J. Alloys Comp.* 2007. V. 446—447. P. 479—483.
22. *Бордуглев Ю.С., Лантев Р.С., Кудияров В.Н., Лидер А.М.* Исследование структуры титанового сплава VT1-0 при накоплении и термостимулированном выходе водорода методом спектрометрии по времени жизни позитронов // *Известия вузов. Физика.* 2013. Т. 56. № 11/3. С. 167—172.
23. *Laptev R. S., Lider A. M., Bordulev Y. S., Kudiyarov V. N., Garanin G. V., Wang W., Kuznetsov P. V.* Investigation of Defects in Hydrogen-Saturated Titanium by Means of Positron Annihilation Techniques // *Defect and Diffusion Forum.* 2015. V. 365. P. 232—236.
24. *Kuznetsov P.V., Mironov Y.P., Tolmachev A.I., Bordulev Y.S., Laptev R.S., Lider A.M., Korznikov A.V.* Positron Spectroscopy of Defects in Submicrocrystalline Nickel after LowTemperature Annealing // *Physics of the Solid State.* 2015. V. 57. № 2. P. 219—228.
25. *Chen Y., Wan X., Li F., Wang Q., Liu Y.* The behavior of hydrogen in high temperature titanium alloy Ti-60 // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2007. V. 466. P. 156—159.
26. *Kudiyarov V.N., Gulidova L.V., Pushilina N.S., Lider A.M.* Application of Automated Complex Gas Reaction Controller for Hydrogen Storage Materials Investigation // *Advanced Materials Research.* 2013. V. 740. P. 690—693.
27. *Мальхин Г.А., Корнеева В.В.* Расчет дифракции рентгеновских лучей искажения поля краевых дислокаций // *Вестник Харьковского университета. Серия физическая.* 2010. № 887. С. 115—119.
28. *Lider A., Larionov V., Kroening M., Kudiyarov V.* Thermo-Electromotive Force and Electrical Resistivity of Hydrogenated VT1-0 Titanium Alloy // *IOP Conference Series: Materials.* 2016. P. 012004.
-