

УДК 539.231

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВИХРЕВОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ И УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ДОПОРОГОВОЙ ОБЛАСТИ

© 2024 г. Ю. И. Тюрин^а, *, В. В. Ларионов^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Инженерная школа ядерных технологий, Томск, 634050 Россия

*e-mail: tyurin@tpu.ru

Поступила в редакцию 30.09.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 25.11.2023 г.

Исследована миграция водорода в неоднородно насыщенном водородом техническом титане VT1-0 с использованием высокочастотного электромагнитного поля и пучка ускоренных электронов. Применение высокочастотного (50–1000 кГц) электромагнитного поля, генерирующего в материале вихревые токи, позволило наблюдать процесс миграции водорода у поверхности и в глубине образца. Для ускорения миграции водорода в объеме образца использовано облучение электронами с энергией 30–45 кэВ. Процесс миграции исследован в неоднородно насыщенном водородом образце технического титана с нанесенной на его поверхность методом магнетронного напыления пленкой нитрида титана. Плоские образцы VT1-0 градиентно насыщали водородом по методу Сивертса. Коэффициент диффузии водорода в титане определяли по изменению величины сигнала от датчика вихревого тока по глубине и вдоль образца, по мере миграции водорода в образце. Получены значения коэффициентов диффузии водорода вдоль поверхности и в глубине образца в равновесных условиях и при стимуляции пучком ускоренных электронов.

Ключевые слова: технический титан, водород, тепловое и вихревое электромагнитное поле, облучение ускоренными электронами, миграция водорода, коэффициент диффузии, нитрид титана, неоднородное наводороживание.

DOI: 10.31857/S1028096024050068, EDN: FUGJGQ

ВВЕДЕНИЕ

Облучение насыщенных водородом металлов электронами, гамма- и рентгеновскими квантами сопровождается радиационно-стимулированным перераспределением и удалением водорода из металла вследствие генерации долгоживущих (в масштабе времени фоновой релаксации) высокочастотных колебаний водородной подсистемы [1–8]. Воздействие излучением позволяет управлять содержанием водорода в конденсированных средах и формировать неравновесные термодинамические системы, получение которых традиционными методами невозможно [4, 5].

При наводороживании и извлечении водорода из неравновесных металлгидридных систем особое значение приобретает возможность измерения скорости миграции водорода в таких материалах, при изменении концентрации введенного водорода в широких пределах, что важно

для технологических применений, когда образуются трудно извлекаемые по водороду гидриды. Насыщаемая водородом среда в таких случаях становится неоднородной [9] за счет образования металлгидридных фаз TiH_x ($0 \leq x \leq 2$).

Благодаря высокой диффузионной подвижности водород активно перераспределяется в объеме материала [10, 11]. Диффузионный перенос водорода в металлах оказывает влияние на их физические свойства, прочностные характеристики и играет существенную роль в технологиях обработки вновь создаваемых материалов [4, 5]. Особое значение приобретает изучение рассматриваемых процессов в условиях радиационного воздействия на материалы, насыщенные водородом [6, 7]. Внутренняя водородная подсистема в металлах также проявляет свои коллективные свойства, что отражается в разнообразных нелинейных эффектах, в частности связанных с зависимостью скорости выхода, коэффициентов

диффузии, частоты колебаний атомов водорода от концентрации и распределения атомов, водорода в объеме титана [12], интенсивности и энергии возбуждающего электронного пучка [6, 7]. Водородная подсистема металла, сохраняя подведенную энергию в течение времени, существенно превышающего время электронной релаксации и период колебаний атомов H в металлах, способна стимулировать процессы ускоренной миграции и неравновесного выхода водорода и легких примесных атомов [10, 11], приводить к смещению положения максимума термогазовыделения в низкотемпературную область под действием излучения [12, 13].

Водородная подсистема в кристаллических решетках твердых тел предоставляет также возможность генерации и переноса высокоэнергетических локализованных, нелинейных, колебательных мод – дискретных бризеров [14]. Дискретный бризер – нелинейный объект, имеющий конечное время жизни, нестрогую временную периодичность колебаний в котором энергия порядка 1 эВ локализуется на группе от одного до десяти атомов [14]. Локализованные колебательные моды могут обмениваться энергией друг с другом, передвигаться и переносить энергию по кристаллу на значительные расстояния [15]. Идея локализации нелинейных колебательных мод в кристалле и переноса ими энергии является весьма плодотворной при моделировании процессов рассеяния электронов, рентгеновских лучей, нейтронов в ионных кристаллах и металлах [16]. Особое место в исследовании наводороживания занимает анализ влияния нанесенных поверхностных пленок и покрытий на металлических образцах. Их присутствие в ряде случаев стимулирует накопление водорода, так как задерживает его выход [13, 17]. Анализ этого процесса актуален и весьма интересен.

Для изучения состояния наводороженного металла, процессов миграции и выделения водорода, диффузионных процессов в металлгидридах на основе титана используют разнообразные методы: масс-спектрометрию, электрофизические методы, нейтронную спектроскопию, анализ электромиграции и другие. Исследования проводятся в условиях градиентного распределения концентрации водорода по глубине и вдоль образца. Контроль изменения свойств материалов под воздействием водорода, используемых для целей ядерной, термоядерной и водородной энергетики, позволяет расширить область направленного поиска материалов с требуемыми свойствами. Многие процессы, сопровождающие накопление водорода, нуждаются в оперативном анализе их

влияния на свойства изделий, эксплуатируемых в условиях радиационного, электромагнитного, электронного, рентгеновского и гамма облучения с использованием неразрушающих методов контроля [18, 19]. Для послойного анализа водородосодержащих материалов – это метод вихревых токов [20, 21].

МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Взаимодействие атомов водорода с титаном энергетически выгодно, поскольку электронная оболочка водорода не заполнена полностью. В титане атом водорода приобретает частичный отрицательный заряд. Это приводит к тому, что энергия внедрения атомов H отрицательна [22]. Атомы водорода, имея малый размер, размещаются в титане в междоузельных положениях с различным расположением атомов матрицы [22–25]. Атомы водорода могут занимать следующие позиции в гексагональной плотноупакованной решетке Ti (в скобках указана энергия растворения и позиция атома H в α -Ti): октаэдрическую (O, $E = -0.62$ эВ), тетраэдрическую (T, $E = -0.56$ эВ), базальную тетраэдрическую (BT, $E = -0.50$ эВ), базальную октаэдрическую (BO, $E = -0.04$ эВ), базальную центральную (BC) позиции и выступает в качестве атома замещения (S, $E = -1.26$ эВ) [25, 26]. Энергетически самыми выгодными являются: октаэдрическое, тетраэдрическое, базальное тетраэдрическое и базальное октаэдрическое положение атома H. Энергия растворения водорода в α -фазе титана равна -0.55 эВ [25]. Возможные пути и энергетические барьеры диффузии H в α -Ti рассмотрены в работах [22, 26]: из тетраэдрического, через базальное тетраэдрическое, в новое тетраэдрическое (T \rightarrow BT \rightarrow T; энергия барьера 0.12 (*ab initio*), 0.21 эВ (согласно моделированию молекулярной динамики, МД)); из тетраэдрического через промежуточное положение I в октаэдрическое (T \rightarrow I \rightarrow O; 0.41 (*ab initio*), 0.32 эВ(МД)) и обратно (O \rightarrow I \rightarrow T; 0.48 (*ab initio*), 0.27 эВ(МД)); а также из октаэдрического, через базальное октаэдрическое, в другое октаэдрическое положение (O \rightarrow BO \rightarrow O; 0.66 (*ab initio*), 0.22 эВ (МД)).

Диффузия в гидриде титана δ -TiH_x происходит по междоузлиям при $x = 1$ (энергия барьера 0.37–0.55 (*ab initio*), 0.37–0.53 эВ (МД)), при $x = 2$ (0.57–1.25 (*ab initio*), 0.47–1.13 эВ (МД)) [26]. В работах [27–30] показано, что в α -фазе титана атомы водорода диффундируют по траектории O–T–T–O, а в решетке β -Ti диффузия происходит вдоль пути T–T. Атомы водорода легче диффундируют в решетке β -Ti, чем в решетке α -Ti. В междоузельном состоянии $\alpha + \beta$ атомы водорода,

занимающие тетраэдрическую пустоту β -фазы, будут доминировать в процессе диффузии. Для нестехиометрического дигидрида $\delta\text{-TiH}_{2-x}$ с гранецентрированной кубической (ГЦК) подсистемой Ti энергии активации диффузии водорода лежат в интервале 0.46–0.53 эВ, предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии $D_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ [27–30]. Согласно [31] для H в α -фазе титана коэффициент диффузии при 313 K $D = 2 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, в β -фазе титана при 303 K $D = 2 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

Расчет профилей барьеров диффузии и зависимости коэффициентов диффузии водорода от температуры в решетке твердых растворов Ti_{16}H и Ti_{16}H_2 проведен с использованием функционала электронной плотности методом псевдопотенциала. Минимальный диффузионный барьер соответствует переходу между тетраэдрическими междоузлиями вдоль гексагональной оси (барьер ~ 0.20 эВ). Для перемещения атома водорода по всему объему кристалла перехода $\text{T} \rightarrow \text{T}$ между различными тетраэдрическими положениями недостаточно. Его следует дополнить диффузионными скачками $\text{T} \rightarrow \text{O}$ и $\text{O} \rightarrow \text{O}$ (между различными октаэдрическими положениями) с активационным барьером в пределах 0.45–0.75 эВ. В α -титане коэффициенты диффузии водорода по направлениям [100] и [001] практически одинаковы $\sim 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ [32].

При нагреве ($kT \sim 0.025\text{--}0.1$ эВ (300–1200 K)) термическими методами, нагреве переменным электромагнитным полем, джоулевым теплом переменного и постоянного электрического тока передаваемая энергия не велика – несколько десятков мэВ. Но тем не менее при нагреве электрическим током никеля или палладия, содержащих водород, водород выходит из металлов при более низкой температуре, чем при термически равновесном нагреве [33]. Однако в случае Ti и Zr приложенное внешнее электрическое и магнитное поле существенно не влияют на низкотемпературный сдвиг положения максимума плотности потока термостимулированного выхода водорода, поскольку выход водорода требует преодоления существенно больших активационных барьеров, даже с учетом образования молекулярного водорода перед десорбцией атомов с поверхности. Для стимуляции выхода водорода из Ti и Zr кроме тепловой и электромагнитной энергии можно использовать пучок электронов, ускоренных до энергии $E = 30\text{--}45$ кэВ, с током 1–30 мкА, диаметром 0.5–15 мм. Длина волны де Бройля ускоренных электронов $\lambda \approx 0.3 \text{ \AA}$, а энергия, передаваемая при кинетическом ударе атому водорода $\Delta E = 4m_e m_p E / (m_e + m_p)^2 \approx 4Em_e / m_p \approx 76$ эВ,

(m_e, m_p – массы электрона и протона соответственно), что достаточно для стимуляции десорбции нейтральных атомов водорода и протонов [5, 13], энергии электронного пучка более ~ 12 кэВ. При радиационном нагреве и термическом нагреве с облучением электронным пучком выход водорода из металлов наблюдается при существенно более низких температурах образца, чем при термически равновесном нагреве металлов.

Облучение насыщенных водородом металлов (Pd, Nb, Ti, Zr) ускоренными электронами сопровождается радиационно-стимулированным выходом водорода вследствие возбуждения водородной подсистемы металла. Это актуально для управления выходом водорода из металлгидридных накопителей [1–7]. Таким образом, изотопы водорода, занимая регулярные эквивалентные положения в металле, формируют водородную подсистему с высокочастотным колебательным спектром относительно фононного спектра кристалла, поскольку масса атомов H много меньше массы ионов кристаллической решетки. В результате атомы изотопов водорода (H, D) приобретают в процессе радиационного воздействия на время, превосходящее время максвелловской релаксации, колебательную энергию, большую, чем атомы матрицы металла. Это проявляется в стимуляции диффузии водорода в металлах, в частности в Ni, Pd, Pt, Ti, Zr и других [33] под действием пучка ускоренных электронов с энергией ниже порога образования дефектов (< 45 кэВ) и в иных особенностях возбуждения коллективных состояний в системах металл–водород.

Частоту колебаний в водородной подрешетке металла можно оценить из условия сохранения энергии электронного пучка в объеме V . Энергия флуктуации электромагнитного поля вносимой пучком ускоренных электронов в объем V , содержащим атомы водорода с зарядом $+e^* = \pm eZ^*$, где Z^* – эффективная валентность водорода [19] и концентрацией n_p равна колебательной энергии протонов в V объеме, A – амплитуда колебаний:

$$2 \frac{E^2 \varepsilon_0 V}{2} = 2 \left(\frac{n_p e^* A}{\varepsilon_0} \right)^2 \frac{\varepsilon_0 V}{2} = \frac{n_p m_p (\omega A)^2 V}{2}, \quad (1)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2(e^*)^2 n_p}{\varepsilon_0 m_p}}.$$

При $n_p \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$ – примерно один ион водорода на один атом металла, $\hbar \omega_p \approx 0.1\text{--}0.2$ эВ, что близко к экспериментальным значениям энергии эффективной миграции водорода в Pd при облучении электронами [23] с эффективной температурой:

$$T_{ef} = T + \frac{\hbar}{k}\omega, \quad (2)$$

Зависимость частоты колебаний ω от концентрации водорода в кристаллической решетке, обеспечивает нелинейность этой колебательной подсистемы и возможность генерации в ней локализованных колебательных мод [14–16], стимулирующих ускоренную миграцию водорода в металле.

Коэффициент диффузии с использованием характеристического времени миграции оценивали по скорости смещения максимума сигнала вихретокового датчика [19] многопараметрического спектрометра вихревых токов ЗМА-II [20, 21] при термическом или радиационном воздействии:

$$t = h^2/6D. \quad (3)$$

Здесь h – расстояние перемещения пика; t – время перемещения максимума сигнала между данными точками образца.

Диффузия водорода в металле сопровождается его перераспределением в объеме, обусловленным неоднородностью структуры металла и градиентами физических полей в структуре образца. К фундаментальным неоднородностям можно отнести приповерхностную область и поверхностные покрытия, дислокации и их скопления, энергетические ловушки, сегрегационные полости с давлением водорода в десятки тысяч атмосфер [2], энергетические и термические, концентрационные, временные неоднородности [34–36].

При послойном анализе вихретоковым методом для определения концентрации водорода в слое металла толщиной y на требуемой глубине y_2 выбирается два последовательно расположенных металлических слоя – поверхностный толщиной y_1 , сопротивлением R_1 и внутренний, толщиной y , сопротивлением R_y ($y_2 = y_1 + y$, $1/R_2 = 1/R_1 + 1/R_y$, R_2 – сопротивление двух параллельных слоев толщиной y_1 и y). Разность сопротивлений определяет сопротивление слоя толщиной y на глубине y_2 и позволяет определить удельную электропроводность этого слоя [20]:

$$\sigma_y = \frac{l}{R_y y} = \frac{l(R_1 - R_2)}{y b R_1 R_2}. \quad (4)$$

Концентрация водорода на заданной глубине y образца шириной b и длиной l определяется установленной зависимостью удельной электропроводности $\sigma(x, y)$ от концентрации водорода $n_H(x, y)$ в металле [21]. Глубина проникновения вихревого тока в металл (толщина скин-слоя):

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \nu \mu \mu_0 \sigma}} \quad (5)$$

определяется частотой ν ; удельной электропроводностью σ ; магнитной проницаемостью μ ; $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная. В “обычном” выражении для удельной электропроводности:

$$\sigma(x, y) = \frac{e^2 n_e l_p}{P_F}, \quad (6)$$

где n_e – плотность электронов; $l_p = \tau_p \nu F$ – длина свободного пробега; τ_p – время релаксации; ν_F – скорость электрона на поверхности ферми. В величине l_p заложены все процессы рассеяния электронов, включая водородную подсистему металла, приводящие к конечной величине сопротивления. И по величине электропроводности слоя σ с помощью градуировочного графика $\sigma = \sigma(n_H)$ [21] можно определить концентрацию водорода в данном слое образца $n_H(x, y)$. Такая модель дает возможность получить концентрацию водорода на требуемой глубине. Глубина проникновения электромагнитного поля δ (5) задается его частотой ν и удельной электропроводностью слоя σ . Частоте вихревого тока 50–1000 кГц соответствуют глубина его проникновения в титан на 1.23–0.27 мм. Приповерхностный слой титана максимально насыщен водородом. Когда глубина скин-слоя δ (5) достигает примерно половины толщины образца (0.5 мм), влияние приповерхностного водородонасыщенного слоя ослабляется.

Величина сигнала вихретоковых датчиков коррелирует с изменением проводимости образцов титана, обусловленной присутствием водорода и с результатами измерения удельного сопротивления образцов полученных четырехзондовым методом [37]. Использование вихретокового метода может стать основой для получения картины распределения водорода в конденсированных средах на основе измерения распределения удельной электропроводности материала – вихретоковой томографии.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлся титан ВТ1-0 в виде пластин размером $1 \times 20 \times 100$ мм, неоднородно насыщенных водородом. Неоднородного насыщения образцов водородом достигали за счет нанесения на поверхность пластины ВТ1-0 пленки нитрида титана (TiN). Нитрид титана наносили методом магнетронного напыления на установке “Радуга-Спектр” ТПУ [38]. На большую часть

(9/10 поверхности) пластины наносили покрытия TiN толщиной от 1 до 2.6 мкм, а меньшую (1/10) оставляли без покрытия. Толщину наносимой поверхностной пленки TiN подбирали экспериментально так, чтобы водород не проникал сквозь пленку в объем пластины титана при насыщении титана водородом методом Сивертса: 1.5–2.6 мкм. Насыщение свободной от покрытия нитридом титана (1/10) части пластины проводили на установке Gas Reaction Controller (Advanced Materials Corporation, USA). Сразу после насыщения концентрация водорода в насыщенной части ВТ1-0, свободной от пленочного покрытия TiN составляла 0.12 мас. %. Пленка TiN имеют поликристаллическую структуру с выделенной текстурой вдоль кристаллографических направлений [111], [200] и [220]. Твердость покрытий составляет 9.7–22.6 ГПа, модуль упругости – 153.2–395.7 ГПа.

Концентрацию водорода в насыщенном титане определяли анализатором RHEN602 (LECO, США) и взвешиванием.

Для вихретокового исследования использовался INSPECTION SYSTEM ЗМА-II (Германия, Саарбрюккен) – микромагнитный многопараметрический спектрометр вихревых токов, использующий следующие технологии магнитного обнаружения: шум Баркгаузена, гармонический анализ тангенциальной составляющей напряженности магнитного поля, высокочастотный вихретоковый анализ и определение магнитной проницаемости [19, 39].

Для исследования структуры, концентрации и типа дефектов наводороживания титана ВТ1-0 в зависимости от распределения водорода при градиентном насыщении водородом материала с защитными покрытиями (TiN) также применяли и метод термоЭДС. ТермоЭДС чувствительна к структуре кристалла и изменениям его энергетического спектра. Небольшое количество примесей

сильно изменяет величину и даже знак термоЭДС [40, 41], но размеры и форма образца не влияют на результат тестирования.

Для измерения термоЭДС использовали электрод из золота. Для калибровки выбраны термоЭДС Cu (1.8 мкВ/К), Pt (–5.3 мкВ/К) относительно Ag (термоЭДС 1.5 мкВ/К). Величина термоЭДС существенно зависит от положения зонда. Зонд последовательно находился в контакте с титановой пластиной в точках с координатами $1 \leq x \leq 9$ см вдоль одного из ребер пластины, где положение $x = 1$ см означает контакт с поверхностью Ti, а при $x = 3, 5, 7$ и 9 см – контакт с покрытием TiN (табл. 1). Установлено, что нанесенное покрытие TiN слабо влияет на величину термоЭДС и удельное сопротивление. Полученные значения термоЭДС для образцов ВТ1-0 с пленкой TiN и без – практически одинаковы. В табл. 2 приведено распределение термоЭДС вдоль пластины ВТ1-0 после насыщения водородом.

Интересные возможности для управления распределением водорода в градиентно-насыщенных образцах с нанесенной на поверхности защитной пленкой нитрида титана представляют ускоренные электроны. Воздействие электронного пучка способствует перераспределению водорода в материале [42].

Экспериментальная установка для исследования стимуляции миграции водорода в насыщенных водородом образцах под действием электронного пучка состоит из вакуумной камеры с безмаслянной системой откачки (10^{-7} Торр), квадрупольного масс-спектрометра, электронной пушки с накальным катодом и электромагнитной системой фокусировки. Энергия пучка электронов $E_0 \leq 45$ кэВ, ток пучка 1–30 мкА, диаметр пучка 0.5–15 мм. Масс-спектрометр в режиме анализа линий водорода фиксирует спектр 10 масс остаточных газов в камере устройства, где распо-

Таблица 1. Значения термоЭДС и удельного сопротивления пластины ВТ1-0 без водорода

Положение x , см	1 (без TiN)	3	5	7	9
ТермоЭДС, мВ ($T = 62^\circ\text{C}$)	0.14	0.135	0.138	0.141	0.14
Удельное сопротивление, мОм·м ($T = 24^\circ\text{C}$)	0.315	0.316	0.318	0.313	0.312

Таблица 2. Распределение термоЭДС в пластине ВТ1-0 с водородом

Положение x , см ($T = 62^\circ\text{C}$)		1	3	5	7	9
E , мВ	Исходный образец	0.141	0.138	0.142	0.141	0.140
	Через 5 ч после наводороживания	0.188	0.156	0.139	0.142	0.138
	Через 2160 ч после наводороживания	0.155	0.153	0.150	0.145	0.143

ложен образец. Предусмотрен режим линейного нагрева облучаемых образцов со скоростями 1–10°C/с [42, 43]. Термопары расположены на лицевой и тыльной сторонах образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие высокочастотным электромагнитным полем на титан ВТ1-0, насыщенный водородом, позволяет определить удельную электропроводность требуемого слоя, согласно формуле (4) и с помощью полученных градуировочных графиков $\sigma = \sigma(n_H)$, и исследовать послойное содержание водорода в материале [21]. Каждый слой материала характеризуется своей оптимальной частотой, отвечающей положению максимума величины сигнала вихретокового датчика. Скорость перемещения положения максимума величины сигнала вихретокового датчика вдоль образца позволяет вычислить коэффициент диффузии водорода в зависимости от глубины залегания водорода в исследуемом слое образца ВТ1-0.

Присутствие водорода в титане изменяет длину свободного пробега электронов внутри материала, изменяя тем самым его удельную проводимость, глубину скин-слоя и величину сигнала U_e вихретокового датчика (рис. 1).

Измеренное максимальное значение величины термоЭДС при миграции водорода вдоль пластины ВТ1-0 смещается противоположно градиенту концентрации водорода в титане (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости величины сигнала вихретокового датчика от его положения вдоль образца ВТ1-0 в зависимости от времени, прошедшего с момента насыщения открытой части образца водородом.

При изучении миграции водорода по длине образца высокочастотное поле должно проникать на всю глубину образца ($\delta \approx 1$ мм, частоты вихревого тока 50–100 кГц). Обнаружить распределение водорода по глубине образца (рис. 4) возможно при разрешении по глубине в доли мм – частота вихревых токов 150–350 кГц. Для исключения погрешностей измерений перед гидрированием измеряли величину сигнала вихретокового датчика на образцах с покрытием и без покрытия нитридом титана. Концентрация водорода в насыщенной части образца составляла 0.12 мас. %.

С увеличением концентрации водорода в титане в интервале 0–15 мас. % удельная проводимость титана падает (удельное сопротивление растет) [20].

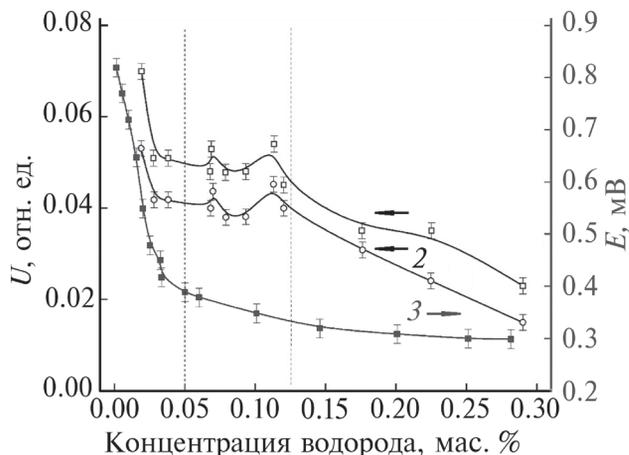


Рис. 1. Зависимость напряжения вихретокового датчика: 1 – $f = 550$ кГц, $\delta \approx 0.36$ мм; 2 – $f = 600$ кГц, $\delta \approx 0.35$ мм – и термоЭДС (3) от концентрации водорода в титане ВТ1-0 [21].

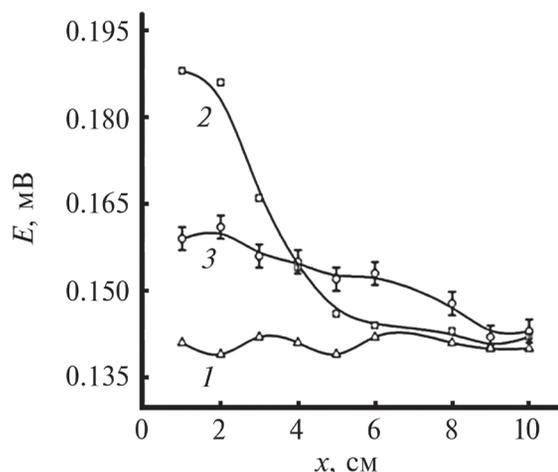


Рис. 2. Изменение термоЭДС по длине титановой пластины до наводороживания (1); через 1.5 (2) и 144 ч (3) после насыщения водородом. Температура зонда 62°C [44].

На зависимости удельной проводимости от концентрации введенного в титан водорода проявляется ряд экстремумов [20]. Поскольку при градиентном насыщении концентрация водорода изменяется вдоль образца (координата x), то будет происходить рост удельной проводимости при переходе от насыщенной к ненасыщенной части образца, что приведет к изменению плотности вихревого тока и величины сигнала индукционного датчика при движении вдоль x образца на глубине y от поверхности:

$$j(x, y) = \sigma(x, y) E \exp\left(-y \sqrt{\pi \sigma(x, y) \nu \mu_0 \mu}\right). \quad (7)$$

Экстремумы на графике $j(x, y)$ будут в точках, удовлетворяющих выражению:

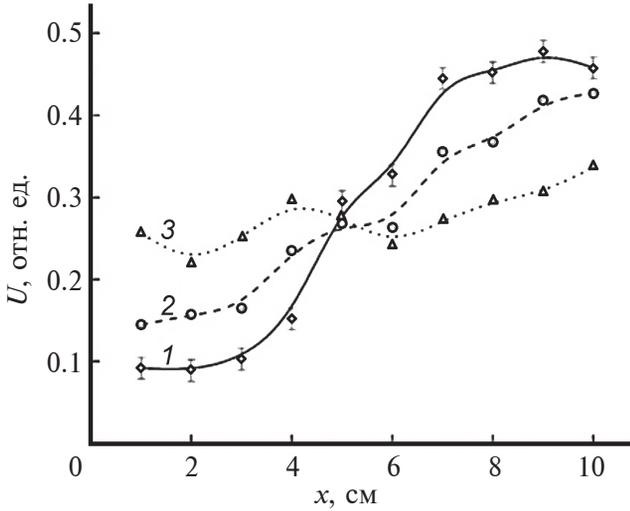


Рис. 3. Изменение напряжения вихретокового датчика ($f = 50$ кГц, $\delta \approx 1.23$ мм) вдоль титановой пластины через 1.5 (1), 48 (2) и 96 ч (3) после насыщения водородом [21].

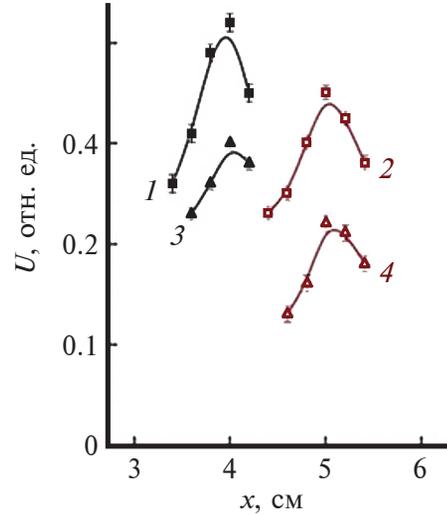


Рис. 4. Изменение сигнала на вихретоковом датчике по глубине и вдоль поверхности ВТ1-0: 1, 2 – $f = 150$ кГц, $\delta \approx 0.71$ мм, состояние 2 – через $\Delta t_1 = 96$ ч после 1; 3, 4 – $f = 350$ кГц, $\delta \approx 0.46$ мм, состояние 4 – через $\Delta t_2 = 144$ ч после 3.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{j}(x, y)}{\partial x} &= \frac{\partial \sigma(x, y)}{\partial x} \mathbf{E} \exp(-y \sqrt{\pi \sigma(x, y) \nu \mu_0 \mu}) - \\ &- \sigma(x, y) \frac{y}{2\sigma(x, y)^2} \sqrt{\pi \nu \mu_0 \mu} \mathbf{E} \exp(-y \sqrt{\pi \sigma(x, y) \nu \mu_0 \mu}) \times \\ &\times \frac{\partial \sigma(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial \sigma(x, y)}{\partial x} \left(1 - \frac{y}{2} \sqrt{\pi \sigma(x, y) \nu \mu_0 \mu} \right) \times \\ &\times \mathbf{E} \exp(-y \sqrt{\pi \sigma(x, y) \nu \mu_0 \mu}) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

По знаку второй производной разделим максимумы (-) и минимумы (+):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathbf{j}(x, y)}{\partial x^2} &= \left\{ \frac{\partial^2 \sigma(x, y)}{\partial x^2} \left(1 - \frac{y}{2} \sqrt{\pi \sigma(x, y) \nu \mu_0 \mu} \right) - \right. \\ &- \left. \left[\frac{\partial \sigma(x, y)}{\partial x} \right]^2 \left(\frac{y}{2\sigma(x, y)} \sqrt{\pi \sigma(x, y) \nu \mu_0 \mu} \right) \right\} \times \\ &\times \mathbf{E} \exp(-y \sqrt{\pi \sigma(x, y) \nu \mu_0 \mu}). \end{aligned} \quad (9)$$

Максимумы можно наблюдать в точках, где выполнено условие:

$$\begin{aligned} \sigma(n_H(x, y), x, y) &= \frac{4}{d^2 \pi \nu \mu_0 \mu} \approx \\ &\approx 10^7 (\nu \approx 100 \text{ кГц}) - 10^6 (\nu \approx 1 \text{ МГц}). \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $y \approx 2\delta \approx d \sim 1$ мм, d толщина образца; σ выражена в См/м. Эти значения σ попадают в интервал удельных проводимостей “чистого” титана и титана насыщенного водородом [20]:

$\sigma \approx (1.6 - 3.0) \times 10^6$, См/м. Положение максимума будет определяться подстройкой частоты, толщины и магнитной проницаемости под удельную проводимость образца, меняющуюся при насыщении водородом. В минимумы будут попадать в экстремальные точки удельной проводимости гидроксида титана $\partial \sigma(x, y) / \partial x = 0$, в максимумы – точки перегиба $\frac{\partial^2 \sigma(x, y)}{\partial x^2} = 0$.

Положение экстремумов на графике сигнала датчика высокочастотного магнитного поля зависит от $n_H(x, y)$ – распределения водорода по глубине (y) и длине (x) образца, ν – частоты возбуждающего высокочастотного поля, определяющей δ – глубину проникновения поля в материал (рис. 4).

Коэффициент диффузии для слоя, соответствующего частоте магнитного поля, определим по формуле Бэррера (3)

$$D = h^2 / 6t,$$

где h – расстояние между максимумами напряжения датчика магнитного спектрометра; t – время, за которое произошло смещение. В нашем случае это расстояние между точками с координатами $x = 4$ и 5 см.

Оценим величины коэффициентов диффузии при частотах воздействия 150 и 350 кГц. При частоте 150 кГц максимум σ сместился из точки 1 в точку 2 (рис. 4) за $t = 96$ ч, при частоте 350 кГц смещение из точки 3 в точку 4 произошло за 144 ч.

В первом случае глубина диффузионного слоя $\delta = (\pi\sigma\nu\mu_0)^{-1/2}$ при $\sigma = 3.1 \times 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{М}^{-1}$ составила $\delta(150 \text{ кГц}) \approx 0.71 \text{ мм}$, захватывала по глубине большую часть образца (толщиной 1 мм), во втором — $\delta(350 \text{ кГц}) \approx 0.46 \text{ мм}$ — примерно половину образца. Следует отметить, что величина сигнала вихретокового датчика магнитного спектрометра уменьшилась (150 кГц: 0.4 мВ \rightarrow 0.33 мВ; 350 кГц: 0.3 мВ \rightarrow 0.22 мВ) с увеличением концентрации водорода в точках с координатами $x = 4$ и 5 см (рис. 4), из-за перераспределения водорода в образце со временем и из-за большей концентрации водорода в приповерхностной области образца.

Коэффициенты диффузии при 300 К равны: D_1 (150 кГц) = $4.8 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; D_2 (350 кГц) = $3.2 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

На рис. 3, показано изменение величины вихревого тока вдоль образца длиной 100 мм при частоте $f = 50 \text{ кГц}$. Чем дальше расположен датчик от начальной области гидрирования ($0 \leq x \leq 1 \text{ см}$), тем меньше концентрация водорода (рис. 3) и больше сигнал вихретокового датчика (рис. 1). Сигнал регистрировали по всей длине образца. Величина сигнала изменяется со временем от окончания процесса гидрирования до момента измерения (рис. 3). По прошествии $\Delta t = 1.5 \text{ ч}$ после гидрирования значение напряжения вихревого тока в начальной, насыщенной части пластины заметно меньше, чем значение на удаленном конце пластины. Через $\Delta t = 48 \text{ ч}$ наблюдаемое распределение вихревого тока вдоль пластины сглаживается (рис. 4, кривая 2), что свидетельствует о процессе миграции водорода вдоль пластины.

Выравнивание распределения водорода по концентрации в ВТ1-0 вдоль пластины достигается за $t \approx 2160 \text{ ч}$, что соответствует $D = 2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ (334 К) и энергии активации диффузии водорода в ВТ1-0 $E_{\text{диф}} \approx 0.3 \text{ эВ}$, $D_0 = 3 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$.

Зависимость амплитуды сигнала вихретокового датчика от частоты вихревого тока для образцов ВТ1-0 с различными массовыми концентрациями введенного водорода, также соответствует принятой зависимости

$\mathbf{j}(x, y) = \sigma(x, y) \mathbf{E} \exp\left(-y\sqrt{\pi\sigma(x, y)\nu\mu_0}\right)$ для плотности вихревого тока и величины сигнала вихретокового датчика от частоты и удельной проводимости:

$$U_{\text{ед}}(0.038 \text{ мас. \%}) = 28 \exp(-0.25\sqrt{v}),$$

$$U_{\text{ед}}(0.137 \text{ мас. \%}) = 9.4 \exp(-0.21\sqrt{v}),$$

$$U_{\text{ед}}(0.225 \text{ мас. \%}) = 7.5 \exp(-0.20\sqrt{v}).$$

С увеличением концентрации введенного водорода удельная проводимость в интервале значений 0.038–0.225 мас. % падает, что соответствует общей тенденции в зависимости $\sigma(n_{\text{H}})$ (рис. 1, кривая 3), но для детальной зависимости $\sigma(n_{\text{H}})$ характерно и наличие локальных экстремумов [20].

Особый интерес представляет изучение миграции водорода в металлах, поверхности которых покрыты защитными пленками (TiN, TiO), способствующими удержанию водорода в объеме, но не препятствующими миграции водорода в объеме металла [13, 17]. В ряде случаев ускоренная миграция водорода наблюдается на расстояниях, существенно превышающих длину свободного пробега электронов в металлах [13, 17]. Перемещение максимума сигнала на вихретоковом датчике вдоль образца при воздействии на титан пучком ускоренных электронов фиксирует диффузию водорода в градиентно-насыщенном водородом образце титана, покрытом защитной пленкой нитрида титана. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Это говорит об увеличении более чем на порядок коэффициента диффузии водорода в ВТ1-0 при стимулирующем воздействии электронным пучком на образец ($D_{\text{эфф}} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, $T_{\text{эфф}} = 650 \text{ К}$), приводящим к перераспределению водорода вдоль образца и модуляции сигнала вихретокового датчика вдоль образца из-за немонотонной зависимости плотности вихревого тока от удельной проводимости образца. Стимулирующее действие на перемещение водорода в металлах могут оказывать и сами вихревые (индукционные) токи [45, 46].

Таблица 3. Распространение фронта водорода в пластине титана ВТ1-0 при облучении электронами после насыщения открытой части образца водородом методом Сиверта

Величина сигнала, U_e	2.12	2.0	1.8	1.7	1.65
Положение, см	2	3.75	4.75	6.2	7.8
Время, мин	220	350	482	610	735

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимость электрофизических параметров материалов – удельной проводимости, термоЭДС, ЭДС индукции от концентрации и распределения водорода, введенного в материал, позволяет использовать электрофизические методы для изучения процессов распределения и диффузии водорода в металлах. При воздействии электромагнитным полем различной частоты, прохождении электрического тока, оптического и ионизирующего излучения, наличие концентрационных неоднородностей примесей и дефектов, вызванных изменением концентрации водорода в слоях наводороженного титана, обнаруживаются изменения коэффициентов диффузии водорода в исследуемых материалах, характерные для всех координат градиентных неоднородностей образца, включая поверхность, покрытую защитной пленкой нитрида титана. Коэффициент диффузии водорода в приповерхностной области титана оказался меньше, чем в объеме ($D_s = 3.2 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_v = 4.8 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $T = 293 \text{ К}$).

Обнаружено, что сигнал вихретокового датчика уменьшается с увеличением частоты электромагнитного поля и удельной проводимости, характерной для модели проводящего скин-слоя образца ВТ1-0 (200–600 кГц).

В настоящей работе пучок электронов (с энергией 35 кэВ) применен для стимуляции перемещения водорода из исходно гидрированной методом Сивертса области металла в закрытую для доступа водорода извне и выхода водорода из образца, нанесенной на поверхность пластины ВТ1-0 пленкой нитрида титана. Воздействие электронного пучка ускоряет распределение водорода в ненасыщенную исходно водородом часть образца с коэффициентом диффузии на два порядка большим, чем при термически равновесной миграции водорода.

Данный метод вихретокового исследования миграции водорода носит достаточно универсальный характер и позволяет отслеживать накопление водорода в металлах при фазовых переходах твердый раствор-гидрид и для контроля послойного распределения водорода в металлах. Рассмотренный метод может быть полезен для промышленного и лабораторного контроля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы “Приоритет 2030 ТПУ”.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogen in Metals. / Ed. Alefeld G., Volkl J. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978. 427 p.
2. Elias R.J., Corso H., Gervasioni J.L. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P.91. [https://www.doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00082-9](https://www.doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00082-9)
3. Evard E.A., Gabis I.E., Voyt A.P. // J. Alloys Compd. 2005. V. 404–406. № 8. P. 335. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.001>
4. Scholz J., Zuchner H., Paulus H., Muller K-H. // J. Alloys Compd. 1997. V. 253–254. № 5. P. 459. [https://www.doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03000-9](https://www.doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03000-9)
5. Tyurin Yu.I., Chernov I.P. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2002. V. 27. № 7–8. P. 829. [https://www.doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00153-7](https://www.doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00153-7)
6. Popov V.V., Basteev A.V., Solovey V.V., Prognimak A.M. // Intern. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 21. № 4. P. 259. [https://www.doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00096-8](https://www.doi.org/10.1016/0360-3199(95)00096-8)
7. Prognimak A.M. // J. Hydrogen Energy. 1995. V. 20. № 6. P. 449. [https://www.doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)00055-5](https://www.doi.org/10.1016/0360-3199(94)00055-5)
8. Ikeya M., Miki T., Touge M. // Nature. 1981. V. 292. P. 613. <https://www.doi.org/10.1038/292613a0>
9. Wang W.-E. // J. Alloy Compd. 1996. V. 238. № 1–2. P. 6. [https://www.doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02264-5](https://www.doi.org/10.1016/0925-8388(96)02264-5)
10. Нечаев Ю.С. // УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 709. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0178.200807b.0709>
11. Овчинников В.В. // УФН. 2008. Т. 178. № 9. С. 991. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0178.200809f.0991>
12. Кудряков В.Н., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Тимченко Н.А. // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 9. С. 117.
13. Chernov I.P., Rusetsky A.S., Krasnov D.N., Lariovov V.V., Sigfusson T.I., Tyurin Yu.I. // J. Eng. Thermophys. 2011. V. 20. № 4. P. 360. <https://www.doi.org/10.1134/S1810232811040059>
14. Hizhnyakov V., Haas M., Shelkan A., Klopov M. // Physica Scripta. 2014. V. 89. № 4. P. 044003. <https://www.doi.org/10.1088/0031-8949/89/04/044003>
15. Dubinko V.I., Dovbnaya A.N., Kushnir V.A., Khodak I.V., Lebedev V.P., Krylovskiy V.S., Lebedev S.V., Klepikov V.F., Ostapchuk P.N. // Phys. Solid State. 2012. V. 54. № 12. P. 2314.
16. Dubinko V. I., Dubinko A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 303. P. 133. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2012.10.014>
17. Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I. // IOP. Conf. Series: Mater. Sci. Engineer. 2015. V. 81. P. 012017. <https://www.doi.org/10.1088/1757-899X/81/1/012017>
18. Dobmann G., Altpeter I., Kopp M. // Rus. J. Nondestructive Testing. 2006. V. 42. № 4. P. 272. <https://www.doi.org/10.1134/S1061830906040085>
19. Wolter B., Gabi Y., Conrad C. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 1068. <https://www.doi.org/10.3390/app9061068>
20. Xu Sh., Larionov V.V., Soldatov A.I., Chang J. // IEEE Trans. Instrum. Measurement. 2021. V. 70. P. 1001408. <https://www.doi.org/10.1109/TIM.2020.3017899>
21. Larionov V.V., Xu Sh., Shi K., Kroning M.X. // Adv. Mater. Res. 2015. V. 1084. P. 21. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1084.21>
22. Куксин А.Ю., Рохманенков А.С., Стегайлов В.В. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 2. С. 326. <https://www.doi.org/10.1134/S1063783413020182>

23. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Москва: Изд-во ВИЛС – МАТИ, 2009. 520 с.
24. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. Москва: Изд-во МИСиС, 2002. 392 с.
25. Fukai Y. The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties. N.Y.: Springer 2009. 507 p.
26. Rokhmanenkov A.S., Kuksin A.Yu., Yanilkin A.V. // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 1. С. 31. <https://www.doi.org/10.7868/S0015323016100090>
27. Liu S., Wang Y.-G. // Chinese J. Nonferrous Metals. 2015. № 11. P. 3100.
28. Wipf H. // Phys. Scr. 2001. V. 2001. № 1. P. 43. <https://www.doi.org/10.1238/Physica.Topical.094a00043>
29. Takeda M., Kurisu H., Yamamoto S., Nakagawa H., Ishizawa K. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 258. № 4. P. 1405. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.092>
30. Hofman M.S., Wang D.Z., Yang Y., Koel B.E. // Surf. Sci. Rep. 2018. V. 73. № 4. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2018.06.001>
31. Барашева Т.В., Анисимова И.А., Гуськова Е.И., Ермолова М.И. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1978. № 4. С. 75.
32. Святкин Л.А., Чернов И.П. Диффузионные барьеры для атома водорода в альфа-титане: расчеты из первых принципов // Тезисы докл. XLVIII Междунар. Тулиновской конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Ред. Панасюк М.И. М.: Университетская книга, 2018. С. 92.
33. Tyurin, Y.I., Nikitenkov, N.N., Sypchenko, V.S., Hongru Z., Syaole M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 37. P. 19523. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.099>
34. Взаимодействие водорода с металлами // Ред. Захарова А.П. М.: Наука, 1987. 296 с.
35. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. // Водород и несовершенство структуры металла. Москва: Металлургия, 1979. С. 85.
36. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. // УФН. 2003. Т. 173. № 10. С. 1107. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0173.200310c.1107>
37. Kobleeva S.P. // Industrial Laboratory. 2007. V. 73. № 1. P. 60. <http://dx.doi.org/10.17073/1609-3577-2016-3-210-216>
38. Pushilina N.S., Lider A.M., Kudiiarov V.N., Chernov I.P., Ivanova S.V. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 456. P. 311. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.006>
39. Yin W., Peyton A.J. // Independent Nondestructive Testing Evaluation Int. 2007. V. 40. Iss. 1. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2006.07.009>
40. Soldatov A.I., Soldatov A.A., Sorokin P. V., Loginov E.L., Abouellail A.A., Kozhemyak O.A., Bortalevich S.I. An auger spectrometer control system. // Proc. 2016 Intern. Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). 2016. P. 1. <https://doi.org/10.1109/SIBCON.2016.7491868>
41. Abouellail A.A., Obach I.I., Soldatov A.A., Sorokin P.V., Soldatov A.I. // Mater. Sci. Forum. 2018. V. 938. № P. 104. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.938.112>
42. Tyurin Y.I., Larionov V.V. // Metal Sci. Heat Treatment. 2018. V. 60. № 5–6. P. 403. <https://doi.org/10.1007/s11041-018-0291-5>
43. Тюрин Ю.И., Никитенков Н.Н., Ларионов В.В. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 6. С. 1148. <https://doi.org/10.1134/S0036024411060318>
44. Сюй Ш., Ларионов В.В. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 2. С. 33.
45. Belkhiria S., Briki C., Dhao M.H., Sdiri N., Jemni A., Askri F., Nasrallah S.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 26. P. 16645. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.295>
46. Sanz-Moral L.M., Navarrete A., Sturm G., Link G., Rueda M., Stefanidis G., Martín A. // J. Power Sources. 2017. V. 353. № 6. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.110>

Study of Hydrogen Migration in Titanium Using a Vortex Electromagnetic Field and Accelerated Electrons in Subthreshold Values

Yu. I. Tyurin¹, *, V. V. Larionov¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, School of Nuclear Engineering, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: tyurin@tpu.ru

The migration of hydrogen in an inhomogeneously hydrogen-saturated commercial titanium VT1-0 has been studied using a high-frequency electromagnetic field and an accelerated electron beam. The use of a high-frequency 50–1000 kHz electromagnetic field, which generates eddy currents in the material, made it possible to observe the process of hydrogen migration near the surface and in the depth of the sample. To accelerate the migration of hydrogen in the volume of the sample, electron irradiation with an energy of 30–45 keV was used. The migration process was studied in an inhomogeneously hydrogen-saturated commercial titanium sample with a titanium nitride film deposited on its surface by magnetron sputtering. Flat samples VT1-0 were saturated with hydrogen using the Sieverts method. The diffusion coefficient of hydrogen in titanium was determined from the change in the magnitude of the signal from the eddy current sensor along the depth of the sample and along the sample, as hydrogen migrated in the sample. The values of the diffusion coefficients of hydrogen along the surface and in the depth of the sample under equilibrium conditions and under stimulation by an accelerated electron beam are obtained.

Keywords: commercial titanium, hydrogen, thermal and vortex electromagnetic field, accelerated electron irradiation, hydrogen migration, diffusion coefficients, titanium nitride, inhomogeneous hydrogenation.