

УДК 669.295:669.788

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНО НАВОДОРОЖЕННОГО ТИТАНА МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОЭДС

Сюй Ш., Ларионов В.В.

Томский политехнический университет, Томск, e-mail: isxusp@qq.com

Исследован процесс миграции водорода в титановой пластине методом термоэдс. Разработан, апробирован и исследован процесс неоднородного насыщения водородом технического титана VT1-0. Для создания неоднородности концентрации водорода применен метод напыления пленкой TiN толщиной от 1 до 2,6 мкм с последующим наводороживанием ненапыленной части. Это позволяет получить существенный градиент концентрации водорода в материале. Наводороживали образцы титановой пластины размером 100×20×1 мм из газовой среды по методу Сивертса. Количество введенного водорода оценивалось на приборе LECO. Распределение водорода в титановой пластине исследовали методом измерения термоэдс. Часть пластины титана VT1-0 оставляли без покрытия. Оставшуюся часть покрывали пленкой TiN методом магнетронного напыления. Проводили измерение термоэдс по всей длине пластины, т.е. в зависимости от координаты положения зонда до и после насыщения пластины водородом. Измерение величины термоэдс проведено на установке 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). Температурный режим изменения термоэдс исследован в интервале от 18 °С до 70 °С. Отличие термоэдс с пленкой TiN и без пленки до наводороживания достигает значения более 0,18 мВ. Максимальное значение величины термоэдс соответствует наводороженной части пластины в начальный момент времени. Затем максимум величины термоэдс смещается с течением времени вдоль пластины. Например, через 148 ч максимум наблюдается в точке X = 5 см. Измерение величины термоэдс по координатам проводили в течение 4320 ч. Значение термоэдс по прошествии данного интервала времени становится одинаковым с точностью 0,08 ± 0,02 мВ. Обсуждена связь между величиной термоэдс и концентрацией водорода в материале пластины. Существует линейная зависимость между данными параметрами.

Ключевые слова: водород, титан, термоэдс, концентрация водорода, нитрид титана

ACCUMULATION OF HYDROGEN IN ALLOY TITANIUM VT1-0 AND STUDY OF THE TITANIUM BY THERMO-EFM

Syuy S., Larionov V.V.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: isxusp@qq.com

This paper presents a study of the migration of hydrogen and the measurement of the hydrogen content in a titanium plate by the thermopower method. The process of inhomogeneous saturation of technical titanium VT1-0 with hydrogen has been developed, tested and investigated. To create heterogeneity in the concentration of hydrogen, the method of sputtering with a TiN film with a thickness of 1 to 2.6 μm was applied, followed by hydrogenation of the non-sprayed part. This allows to obtain a significant gradient of hydrogen concentration in the material. Samples of a titanium plate 100×20×1 mm in size from the gaseous medium were loaded according to the Sievers method. A technique is proposed for studying the distribution of hydrogen in a titanium plate by measuring thermopower. A portion of a VT1-0 titanium plate with a size of 10 mm was left uncoated. The remaining part was covered with a TiN film by magnetron sputtering. The thermopower was measured along the entire length of the plate, i.e. depending on the coordinate position of the probe before and after saturation of the plate with hydrogen. The measurement of the thermopower was performed on a setup with a gold electrode. To calibrate the installation, the temperature dependence of thermopower Cu (1.8 μV / K), Pt (-5.3 μV / K) relative to Ag (thermopower of 1.5 μV / K) was studied. The temperature mode of change of the thermopower was studied in the range from 18 °C to 70 °C. The difference between the thermopower and the TiN film and without the film reaches a value of more than 0.18 mV before the hydrogenation. The maximum value of the thermopower corresponds to the hydrogenated part of the plate at the initial moment of time. Then the maximum thermopower shifts over time, for example, after = X hours is observed at the point x = 5 cm. The measurement of the thermopower value by coordinates was performed for 4320 hours. The value of thermopower after a given time interval becomes the same with an accuracy of 0.08 ± 0.02 mV. The relationship between the thermopower value and the concentration of hydrogen atoms is discussed. There is a linear relationship between these parameters.

Keywords: hydrogen, titanium, thermo-efm, hydrogen concentration, TiN film

При проникновении в титан в процессах плавки, обработки и функционирования узлов и механизмов даже в обычных условиях водород оказывает как негативное влияние, например охрупчивание, так и положительное влияние, пластифицируя металл [1]. Иногда даже сверхпрочные сплавы, которые максимально противостоят водородному воздействию, подвержены

водородному охрупчиванию. Во многих других случаях водород изменяет пластичность большинства металлов и сплавов [2, 3]. Процессы наводороживания сопровождаются образованием гидридов титана. Гидриды титана [4, 5] изучены достаточно подробно как в теоретическом плане, так и в целях практического применения. Например, они используются для хранения во-

дорода [6] или в качестве материала для защиты от нейтронного облучения [7, 8], как водородсодержащие материалы с высоким в них содержанием водорода.

Известно, что по значениям коэффициента диффузии водорода оценивают скорости поглощения водорода и дегазации металла. Для строгого описания диффузии водорода в металлах исследуют закономерности взаимодействия атомов водорода как друг с другом, так и с металлической матрицей. Растворенный атом водорода является точечным дефектом кристаллической структуры, образующийся в результате перехода атома H из внешней среды в междоузлие кристаллической решетки металла. Основным механизмом диффузии водорода [10, 11] в металлах – междоузельный механизм, когда атом перемещается по междоузлиям решетки. Такая особенность связана с весьма малым атомным объемом водорода, а также с диссоциацией молекулы водорода (с небольшими энергиями активации) на отдельные атомы как при попадании в металл [12], так и на его поверхности. В нашей предыдущей работе [10] было показано, что миграцию водорода в титане можно исследовать методом измерения вихревых токов. Метод измерения термоэдс может служить альтернативным методом неразрушающего анализа наводороженных материалов.

Целью настоящей статьи является исследование процессов миграции водорода в титане методом измерения термоэдс в условиях значительного градиента концентрации водорода. Для создания резко неоднородного распределения водорода в титане наводороживание осуществляли из газовой фазы после предварительного нанесения на образец титана покрытия пленкой TiN. При этом часть пластины оставляли без покрытия, а напыление осуществляли на большую часть. Это позволило получить существенный градиент концентрации водорода в материале, так как водород практически не проникает через пленку TiN.

Материалы и методы исследования

Материалом для исследования служил сплав титана VT1-0. Сплав изначально содержал следующие компоненты [% wt.]: 0,18 Fe; 0,1 Si; 0,07 C; 0,12 O; 0,01 H; 0,04 N. Образцы представляли собой пластинки толщиной 1,0 мм и площадью 400 мм². Наводороживание осуществлялось по методу Сивертса [14] в течение 6 ч при давлении 0,5 атм после напыления образцов пленкой TiN.

Для осаждения тонких пленок TiN (1 нм – 1 мкм) использован метод маг-

нетронного распыления, который позволяет получать покрытия без капельной фракции с высокими функциональными характеристиками при скоростях осаждения, сравнимых с методом дугового испарения. Для удаления различных типов загрязнений и оксидной пленки, сформированной на поверхности материала, использовалась ионная очистка. Очистка поверхности исследуемых образцов осуществлялась ионами аргона с использованием низкоэнергетичного ионного источника до осаждения покрытия. Нанесение пленки проводилось методом реактивного магнетронного распыления при потенциале смещения 510–520 вольт, мощности 200 ватт, давлении 0,12 Па и времени до 20 мин. Толщина пленки TiN составила от 2 до 2,6 мкм в различных частях образца. Удельное электрическое сопротивление образцов определяли при помощи четырехзондовой схемы измерений методом амперметра-вольтметра при комнатной температуре (рабочий ток -10^5 мкА) с использованием измерительного комплекса «KEITHLEY INSTRUMENTS». Величина электропроводности полученного покрытия равна (0,15–0,23 мОм см). Пленки TiN обладают рядом свойств: высокие значения твердости и упругости, температуры стойкости и химической инертности, высокие электро- и теплопроводность [13]. После насыщения образцов были проведены измерения концентрации водорода при помощи анализатора водорода RHEN602 фирмы LECO. Для сравнения результатов измерения содержания водорода применяли данные послойного содержания водорода. Термоэдс тестировалась и измерялась зондом из золота дифференциальным методом относительно эталонного образца из меди. Это обеспечивало высокую чувствительность и минимальные погрешности. Соединение исследуемого и эталонного образцов осуществлялось с помощью массивного медного блока, который подвергался регулируемому нагреву. Измерения для каждого образца проводились по 5 раз с поворотом его на 180 градусов для усреднения возможных неоднородностей структуры по площади. Площадь зонда равна 1 мм². Термоэдс измерялась с точностью 1 мкВ, погрешность измерений из-за температурных нестабильностей не превышала 5%. Для калибровки установки изучена также температурная зависимость термоэдс Cu (1,8 мкВ/К), Pt (-5,3 мкВ/К) относительно Ag (термоэдс 1,5 мкВ/К). Полученные значения термоэдс совпадают с известными данными с погрешностью не более 6%.

**Результаты исследования
и их обсуждение**

На рис. 1 показаны кривые сорбции водорода титанового сплава при гидрировании в газовой атмосфере в интервале температур 350–550 °С. Скорость сорбции водорода титанового сплава при разных температурах определялась из линейных областей сорбционных кривых: $0,15 \cdot 10^{-4}$ мас. % / °С при 350 °С, $0,86 \cdot 10^{-4}$ мас. % / °С при 450 °С, $1,55 \cdot 10^{-4}$ мас. % / °С при 550 °С. Таким образом, увеличение температуры сопровождается увеличением скорости сорбции водорода.

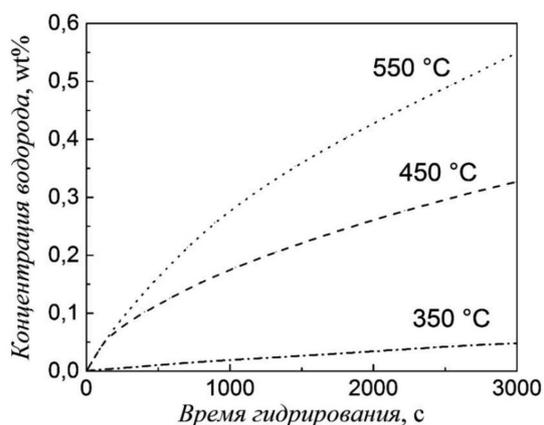


Рис. 1. Кривые сорбции водорода титановым сплавом при гидрировании в газовой атмосфере при разных температурах

На рис. 2 приведен внешний вид образцов после напыления пленкой TiN.

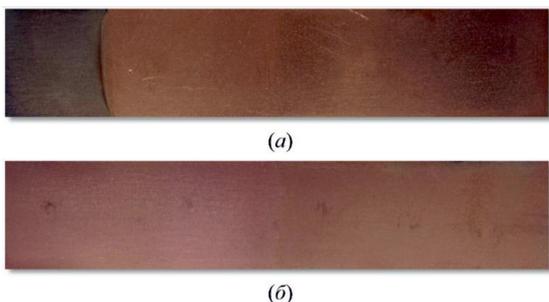


Рис. 2. Образцы титана VT1-0, напыленные нитридом титана TiN: а – прямая сторона, б – обратная сторона

Температуру зонда изменяли в пределах от 20 до 70 °С. Данные измерений термоэдс представлены на рис. 3–5. Получено, что с течением времени максимум значения термоэдс начинает смещаться вдоль пластины. При этом значение максимума величины термоэдс постепенно уменьшается.

Известно [11], что электросопротивление пленки зависит от степени совершенства кристаллической структуры покрытия. При высокой концентрации дефектов происходит интенсивное рассеивание электронов проводимости. Ряд авторов указывают на взаимосвязь показателей электросопротивления и ориентации роста покрытий по кристаллографическим осям. Пленки TiN характеризуются значениями электропроводности в интервале (0,15–0,23 мОм см). Величина обусловлена количеством дефектов в покрытиях и должна учитываться при измерениях термоэдс. В табл. 1 приведено сравнение величины термоэдс с пленкой TiN и без TiN. Можно видеть, что их величина незначительно изменяется после напыления.

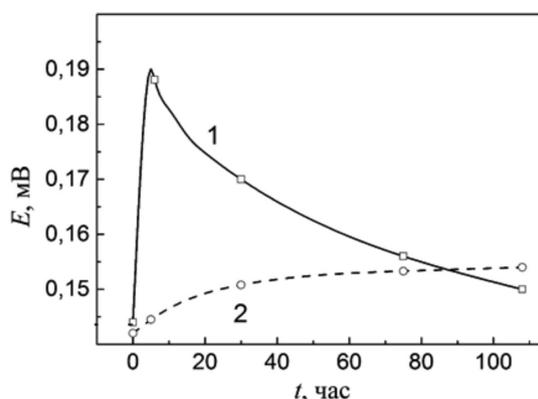


Рис. 3. Изменение термоэдс в зависимости от времени (1 – $x = 1$ см, 2 – $x = 5$ см)

Из рис 3 видно, что значение термоэдс в точке $x = 1$ см увеличивается после наводороживания. В дальнейшем с течением времени значение термоэдс постепенно уменьшается. Однако её величина не возвращается к исходному значению. Возможно, что это связано с образованием гидроксида в титане при наводороживании, что затрудняет процесс миграции водорода. Таким образом, можно получить конкретную зависимость между содержанием водорода в металле, скоростью миграции водорода и значением термоэдс. На рис. 4 показано изменение величины термоэдс с течением времени в различных точках титановой пластины. Значение термоэдс в точке наводороживания ($x = 1$ см) уменьшается со временем и сопровождается уменьшением содержания водорода вследствие миграции. В то же время для последующих точек ($x = 3$ см, 5 см) наблюдается увеличение термоэдс. После $x = 6$ см разница в результатах термоэдс стирается и практически равна значению термоэдс не наводороженного титана.

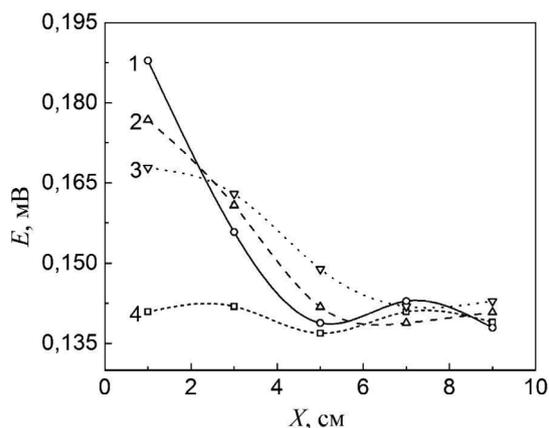


Рис. 4. Зависимость величины термоэдс от координаты положения зонда: 1 – после наводороживания через 5 ч, 2 – 30 ч, 3 – 75 ч; 4 – до наводороживания. Температура зонда равна 62 °С

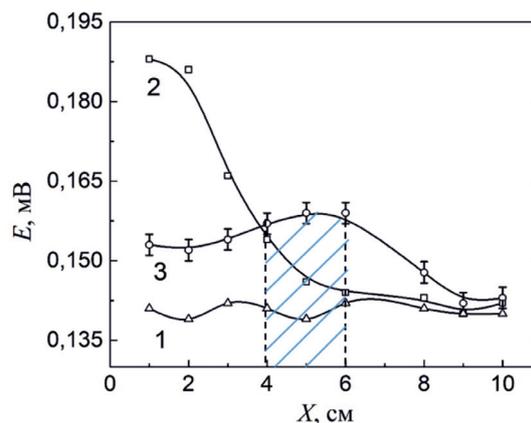


Рис. 5. Зависимость величины термоэдс от координаты зонда по длине титановой пластины (1 – до наводороживания, 2 – начальное значение термоэдс наводороженной пластины, 3 – через 144 ч, температура зонда 62 °С)

Таблица 1

Значения термоэдс титана VT1-0 с плёнкой TiN и без TiN

Положение x , см ($T = 62^\circ\text{C}$)	1	3	5	7	9
Термоэдс с плёнкой TiN, мВ	0,14	0,135	0,143	0,141	0,14
Термоэдс без TiN, мВ	0,142	0,138	0,14	0,139	0,142

Таблица 2

Распределение термоэдс в пластине титане через 3 месяца

Положение x , см	1	3	5	7	9
До наводороживания, E , мВ	0,141	0,138	0,142	0,141	0,140
Через 2160 ч, E , мВ	0,151	0,149	0,150	0,155	0,153

Установлено, что площадь, образованная осью X и кривой изменения термоэдс, пропорциональна содержанию водорода в пластине титана (рис. 5). Её величина изменяется с течением времени, что позволяет контролировать в динамике процесс миграции водорода в пластине.

В табл. 2 приведено распределение термоэдс в пластине титана через 2160 ч. Из таблицы следует, что водород равномерно перераспределится по всей длине пластины. Отличие термоэдс до и после наводороживания титана равно $0,080 \pm 0,005$ мВ. То есть процесс миграции в данных условиях завершён по истечении 1800 ч.

Из соотношений термодинамики необратимых процессов известно, что при наличии градиента концентрации водорода на образце может наблюдаться так называемая диффузионная эдс, пропорциональная

именно этому градиенту. Её величина может быть определена по уравнению

$$\Delta\phi = -\rho Z e D \Delta N_H$$

где D – коэффициент диффузии водорода в металле, Z – эффективный заряд атомов водорода, e – заряд электрона, $\Delta\phi$ – разность потенциалов, ρ – удельное электросопротивление, ΔN_H – перепад концентрации атомов водорода между точками измерения термоэдс. Удельное электросопротивление, полученное в работе составляет в среднем около $5,2 \cdot 10^{-9}$ Ом·м и зависит от координаты положения зонда. Содержание водорода в пластине титана после наводороживания равнялось 0,07 мас.%. Таким образом, вычисленное значение коэффициента диффузии равно $4,1 \cdot 10^{-14}$ м²·с⁻¹. Это значение соответствует значению коэффициентов диффузии в работах [6, 10].

Измерение термоэдс в пластине титана показывает, что ее равномерное распределение по всей длине в 10 см достигается через 2200 ч.

Заключение

Исследован процесс миграции водорода в титановом сплаве методом измерения термоэдс. Значения термоэдс лежат в интервале от 0,008 мВ до 0,300 мВ при погрешности измерения $\pm 0,005$ мВ. Показано, что по величине изменения термоэдс по координате и во времени можно судить о миграционных процессах водорода в титановых сплавах. Комплекс изотерм существенно расширяет информационную базу метода измерения процессов наводороживания для целей неразрушающего контроля материалов. Метод может быть легко распространен на другие металлы при наличии номограмм. Кроме того, можно фиксировать неоднородность расположения гидридов в титане, образование зерен, их формы, расположения по площади наводороженного металла.

Список литературы

1. Gupta M. Electronically driven tetragonal distortion in TiH_2 . *Solid State Communications*. 1979. Vol. 29. no 1. P. 47–51.
2. Switendick A.C. Electronic structure of group in hydrides and their alloys. *Less-Common Metals*. 1984. vol. 101. P. 191–202.
3. Puls M.P. The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components: Springer-Verlag London, 2012. P. 1–5.
4. Liang C.P., Gong H.R. Fundamental influence of hydrogen on various properties of alpha-titanium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35 P. 3812–3816.
5. Kudiyarov V.N., Lider A.M., Harchenko S.Y. Hydrogen accumulation in technically pure titanium alloy at saturation from gas atmosphere. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 880. P. 68–74.
6. Übeyli M., Acir A. Utilization of thorium in a high power density hybrid reactor with innovative coolants. *Energy Conversion and Management*. 2007. Vol. 48. no 2. P. 576–582.
7. Puls M.P. The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components. Springer-Verlag London. 2012. P. 1–5. DOI: 10.1007/978-1-4471-4195-2.
8. Захарова А.П. Взаимодействие водорода с металлами. М.: Наука. 1987. 296 с.
9. Kudiyarov V.N., Gulidova L.V., Pushilina N.S., Lider A.M. Application of automated complex Gas Reaction Controller for hydrogen storage materials investigation. *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 740. P. 690–693.
10. Ларионов В.В., Лисичко Е.В., Лидер А.М. Исследование модификации свойств наводороженных металлов вихретоковым методом // Вестник Челябинского государственного педагогического университета. 2012. № 6. С. 268–276.
11. Тюрин Ю.И., Ларионов В.В., Никитенков Н.Н. Установка для измерения коэффициентов диффузии водорода в металлах при одновременном наводороживании и облучении электронами // Приборы и техника эксперимента. 2016. № 5. С. 147–149.
12. Lider A.M., Larionov V.V., Syrtanov M.S. Hydrogen concentration measurements at titanium layers by means of thermo-EMF. *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 683. P. 199–202.
13. Юрьев Ю.Н., Михневич К.С., Кривобоков В.П., Сиделёв Д.В., Киселева Д.В., Новиков В.А. Свойства пленок нитрида титана, полученных методом магнетронного распыления // Известия Самарского научного центра РАН. 2014. № 4. С. 672–676.
14. Panin A.V., Kazachenok M.S., Kretova O.M., Perevalova O.B., Ivanov Y.F., Lider, A.M., Stepanova O.M., Kroening M.H. The effect of electron beam treatment on hydrogen sorption ability of commercially pure titanium. *Applied Surface Science*. 2013. vol. 284. P. 750–756.