

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

*Б.М. Лапшин, А.П. Мамонтов, Е.С. Стукаленко, А.С. Чупина
Томск, Россия, Томск, Россия, Томск, Россия, Томск, Россия*

Методами растровой электронной микроскопии и термо-э.д.с. исследовано влияние водорода на поверхность титана и нержавеющей стали. Показано изменение электронной структуры атомов при введении различной концентрации водорода в конденсированные среды.

Интерес к системам металл-водород носит весьма многоплановый характер, охватывающий широкий диапазон от чисто научных до сугубо прикладных проблем. Водород, введенный в металл, может радикально изменить свойства последнего. Система металл-водород имеет огромное прикладное значение. Фактически все современные основные направления развития энергетики предполагают использование этих систем. Для атомной энергетики это связано с созданием специального класса конструкционных материалов, для термоядерной энергетики – с хранением, транспортировкой и извлечением водорода. Свойства водорода в металлах интересны как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для прикладных целей.

Имеется большое число работ, посвященных исследованию влияния водорода на протекание процессов в металлах [1,2]. Для изучения этих процессов использованы различные методы, такие как измерение коэффициента химической диффузии, электрохимические методы, ядерный магнитный резонанс, квазиупругое рассеяние нейтронов, масс-спектрометрии.

Наряду с другими методами исследования содержания водорода в металлах, применяется метод термо-э.д.с., который является наиболее простым и удобным в применении. С помощью относительных измерений термо-э.д.с. выявляются небольшие изменения содержания примесей и дефектов структуры в образцах, которые не улавливаются при других методах измерения [3].

В связи с этим данная работа посвящена исследованию методом растровой электронной микроскопии влияния водорода, рентгеновского излучения и отжига на поверхность титана.

Исследования были выполнены на образцах титана ВТ1-0 и нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Образцы подвергали механической шлифовке и полировке.

Часть образцов насыщалась электролитически водородом из 1 М раствора $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$. Время насыщения образцов титана составляло 15, 30, 60, 120 и 240 мин. Затем часть образцов (и предварительно насыщенных водородом, и исходных) облучались рентгеном в течение 15 и 30 мин.

Образцы титана, наводороженные в течение 60 минут, были отожжены при температуре 900°C в течение 60 мин.

Время насыщения образцов нержавеющей стали 12Х18Н10Т составляло 15, 60, 120 мин. Затем часть образцов (и предварительно насыщенных водородом, и исходных) облучались рентгеном в течение 15 и 30 мин.

Образцы аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т отжигались при температуре 750°C в течение 60 минут с последующим охлаждением в печи.

Наблюдение поверхности образцов проводилось на растровом электронном микроскопе.

Измерения распределения дефектов и примесей в твердом теле проводятся методом измерения абсолютных значений термо-э.д.с. с помощью горячего зонда. Измерения термо-э.д.с. проводятся в соседних точках образца, при этом, можно в значительной мере пренебречь систематическими ошибками метода горячего зонда.

Горячий зонд устанавливается в исследуемую точку на поверхности образца. Измерения проводятся относительно опорной точки, в которой устанавливается холодный зонд. Горячий и холодный зонды укрепляются на двух манипуляторах, которые позволяют перемещать зон-

ды в горизонтальном и вертикальном направлениях. При этом, возможно регулировать расстояние между зондами и строго фиксировать силу натяжения зондов на образец.

Оптимальный режим измерения термо-э.д.с. металла: напряжение источника питания 20 В, при токе 1 А.

На рис. 1 приведены оптические изображения поверхности образцов титана, полученные на РЭМ.

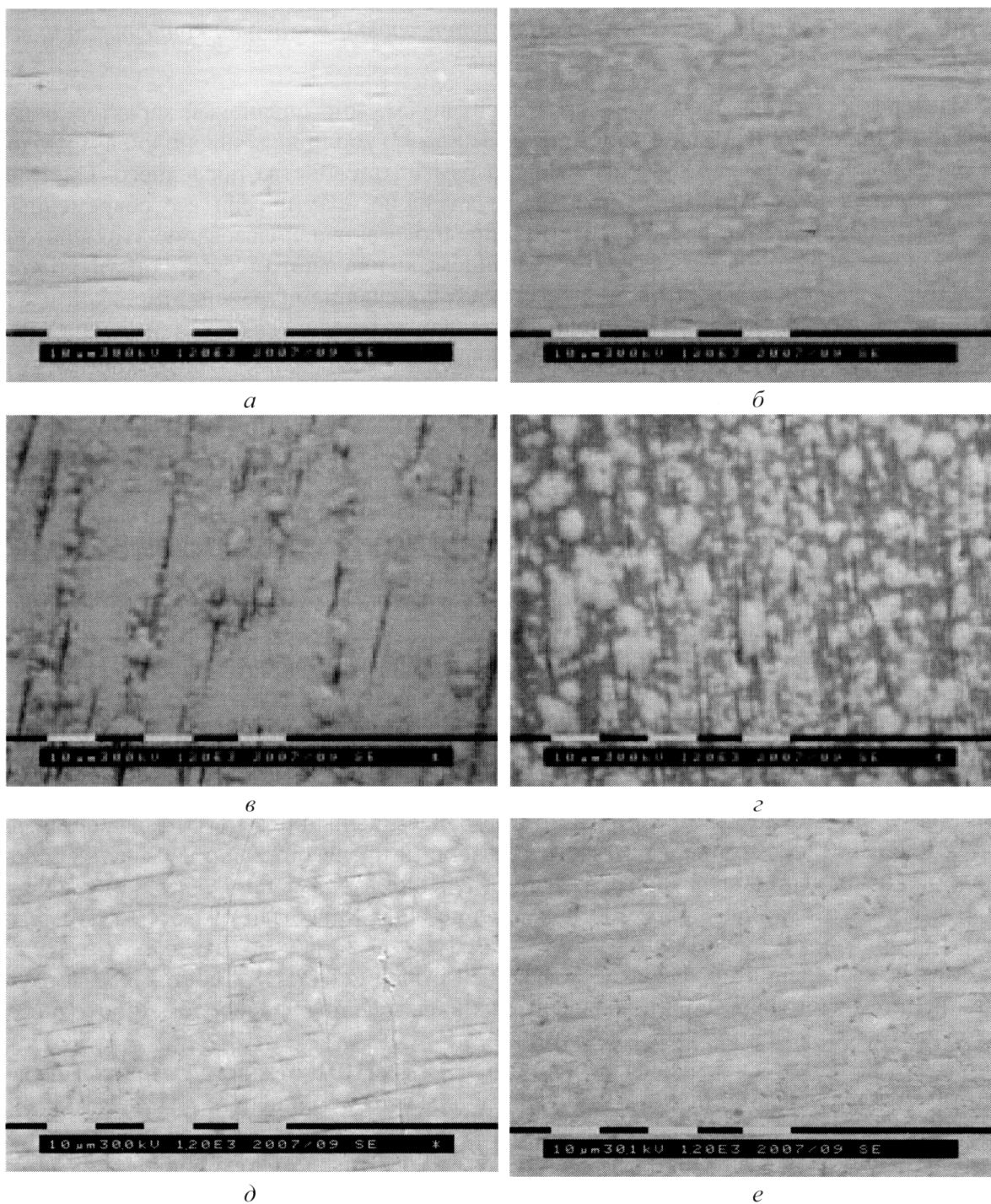
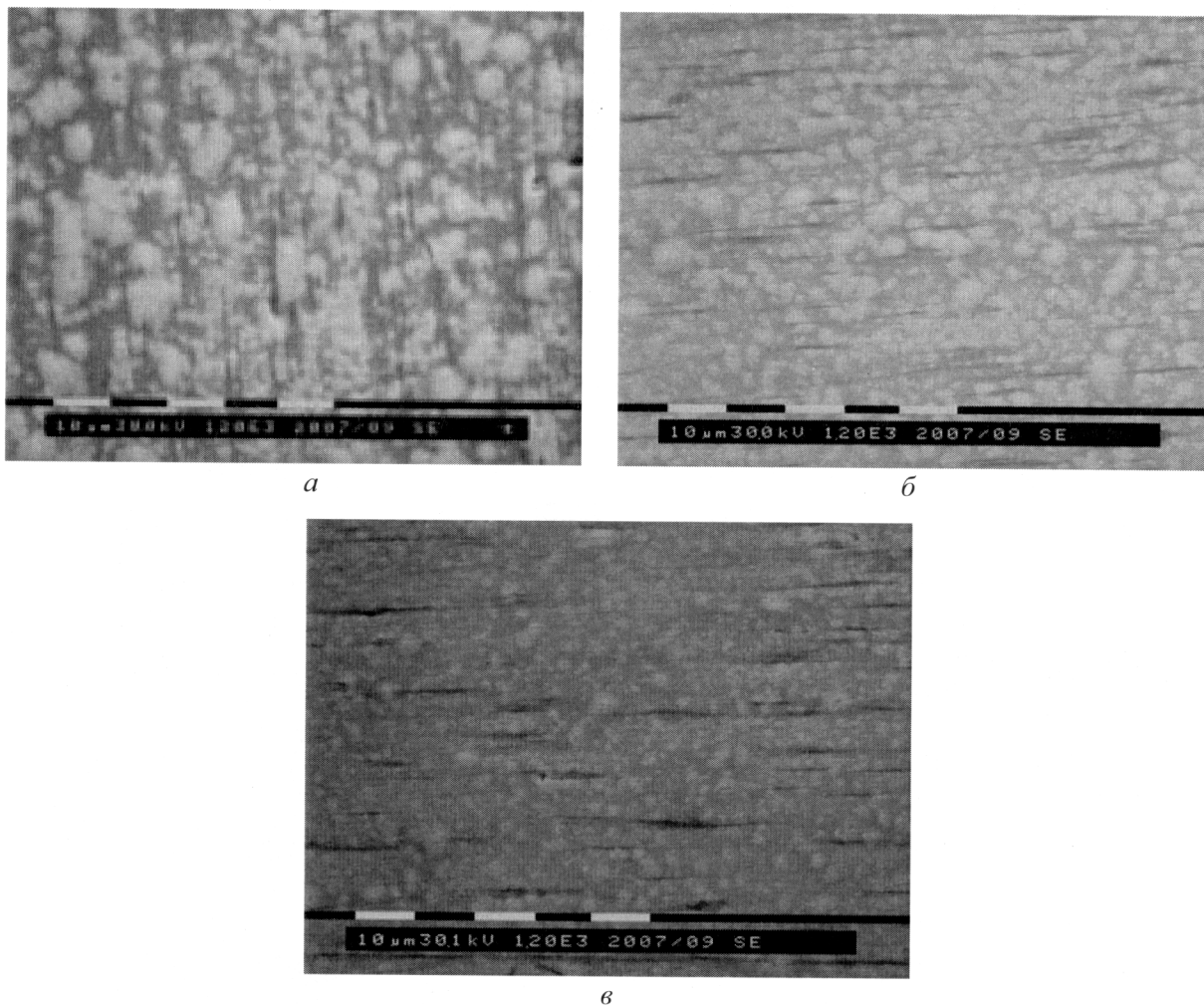


Рис. 1. Оптические изображения поверхности образцов титана, полученные на РЭМ
а – исходном, б – после электролитического введения водорода в течение 15 мин,
в – после электролитического введения водорода в течение 30 мин,
г – после электролитического введения водорода в течение 60 мин,
д – после электролитического введения водорода в течение 120 мин,
е – после электролитического введения водорода в течение 240 мин

На рис. 1, *а* приведены оптические изображения поверхности образцов титана, ненасыщенных водородом. Из рис. 1, *б* видно, что наводороживание в течение 15 мин слабо влияет на поверхность металла. Последующее увеличение времени наводороживания до 30 и 60 мин (рис. 1, *в*, *г*) приводит к образованию областей локализации водорода. Дальнейшее наводороживание металла обуславливает равномерное распространение областей содержания водорода по всей поверхности образца (рис. 1, *д*, *е*).

На рис. 2 приведены оптические изображения поверхности образцов титана, наводороженных в течение 60 минут (рис. 2, *а*) и после облучения рентгеновскими лучами (рис. 2, *б*, *в*).

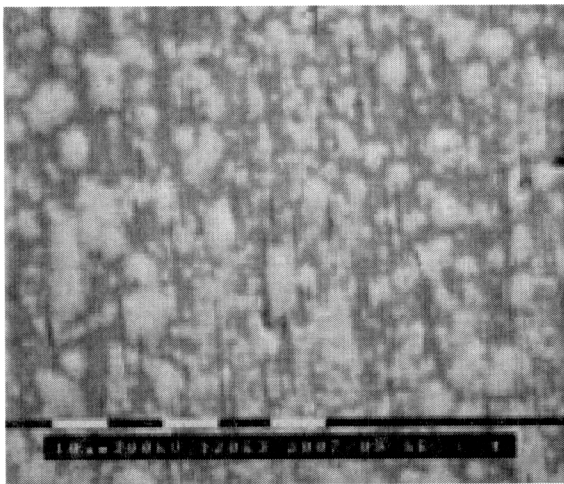


*Рис. 2. Оптические изображения поверхности образцов титана, полученные на РЭМ
а – после электролитического введения водорода в течение 60 мин,
б – после электролитического введения водорода в течение 60 мин,
с последующим облучением в течение 15 мин, в – после электролитического введения
водорода в течение 60 мин, с последующим облучением в течение 30 мин*

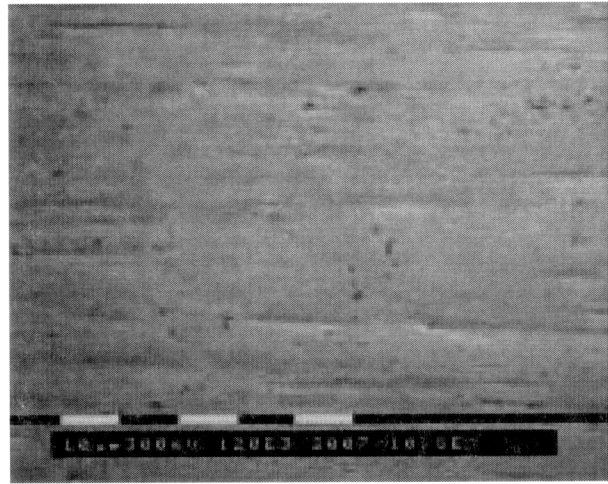
Как видно, последующее облучение наводороженных в течение 60 мин образцов приводит к незначительному изменению состояния поверхности титана (рис. 2, *б*). Облучение в течение 30 мин способствует незначительному выходу водорода (рис. 2, *в*).

На рис. 3 приведены оптические изображения поверхности образцов титана, наводороженных в течение 60 минут (рис. 3, *а*) и последующего отжига в течение 60 минут при температуре 900 °С (рис. 3, *б*).

Из рис. 3 видно, что отжиг в течение 60 мин приводит к существенному выходу водорода из титана.



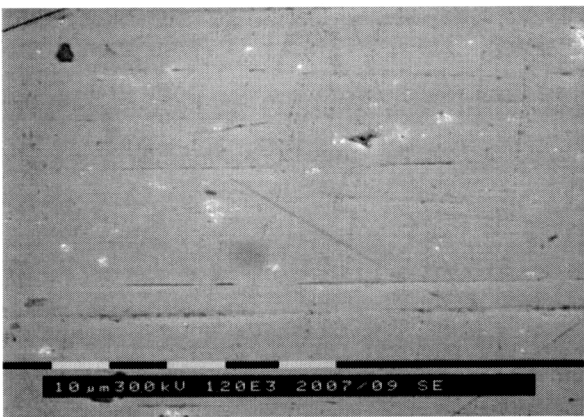
a



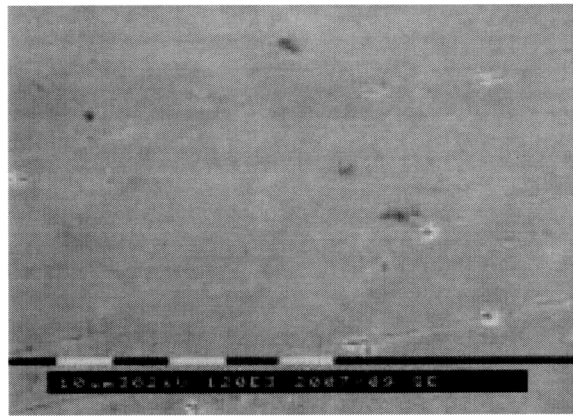
б

Рис. 3. Оптические изображения поверхности образцов титана, полученные на РЭМ: а – после электролитического введения водорода в течение 60 мин, б – после электролитического введения водорода в течение 60 мин, с последующим отжигом в течение 60 мин

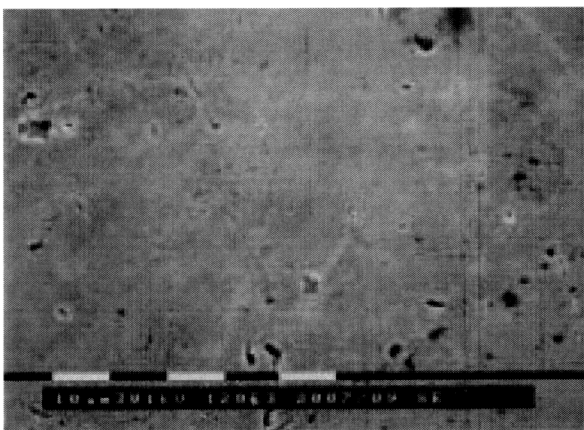
На рис. 4 представлены оптические изображения поверхности образцов аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т, полученные на РЭМ.



a



б



в



г

Рис. 4. Оптические изображения поверхности образцов аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т, полученные на РЭМ: а – исходном, б – после электролитического введения водорода в течение 15 мин, в – после электролитического введения водорода в течение 60 мин, г – после электролитического введения водорода в течение 120 мин

Из рис. 4, б видно, что наводороживание в течение 15 мин слабо влияет на поверхность металла.

Последующее увеличение времени наводороживания до 60 мин (рис. 4, в) приводит к образованию дефектов на поверхности образца.

Дальнейшее наводороживание металла обуславливает трещин по всей поверхности образца (рис. 4, г).

Проводилось облучение наводороженных в течение 120 минут образцов нержавеющей стали 12Х18Н10Т рентгеновскими лучами в течение 15 и 30 мин (рис. 5, б, в).

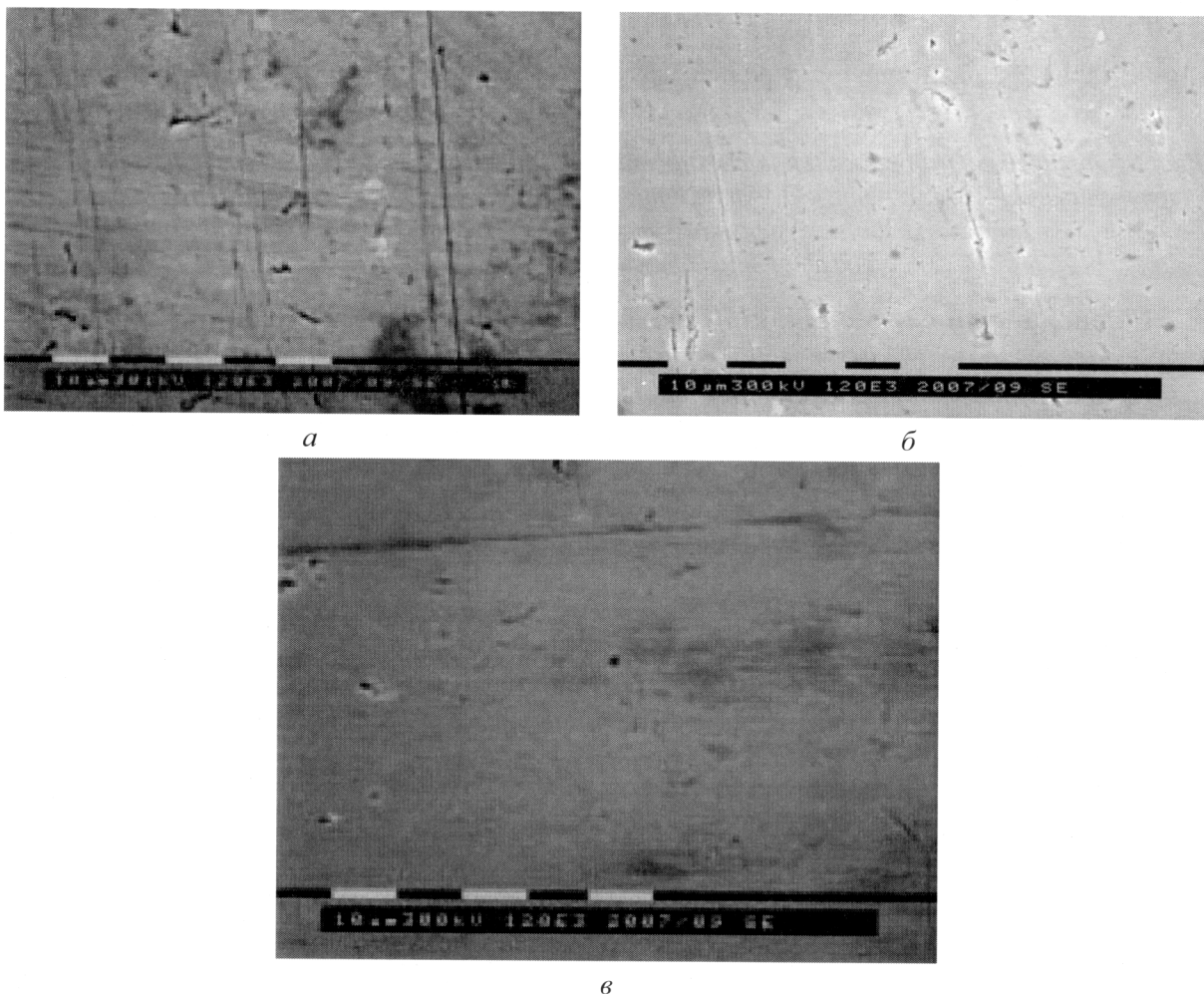


Рис. 5. Оптические изображения поверхности образцов аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т, полученные на РЭМ:

а – после электролитического введения водорода в течение 120 мин,

б – после электролитического введения водорода в течение 120 мин, с последующим облучением в течение 15 мин,

в – после электролитического введения водорода в течение 120 мин, с последующим облучением в течение 30 мин

Как видно, последующее облучение наводороженных образцов приводит к существенному изменению состояния поверхности аустенитной нержавеющей стали в результате выхода водорода из металла.

На рис. 6 приведены оптические изображения поверхности образцов нержавеющей стали, наводороженных в течение 60 минут (рис. 3, а) и последующего отжига в течение 60 минут при температуре 900 °С (рис. 3, б).

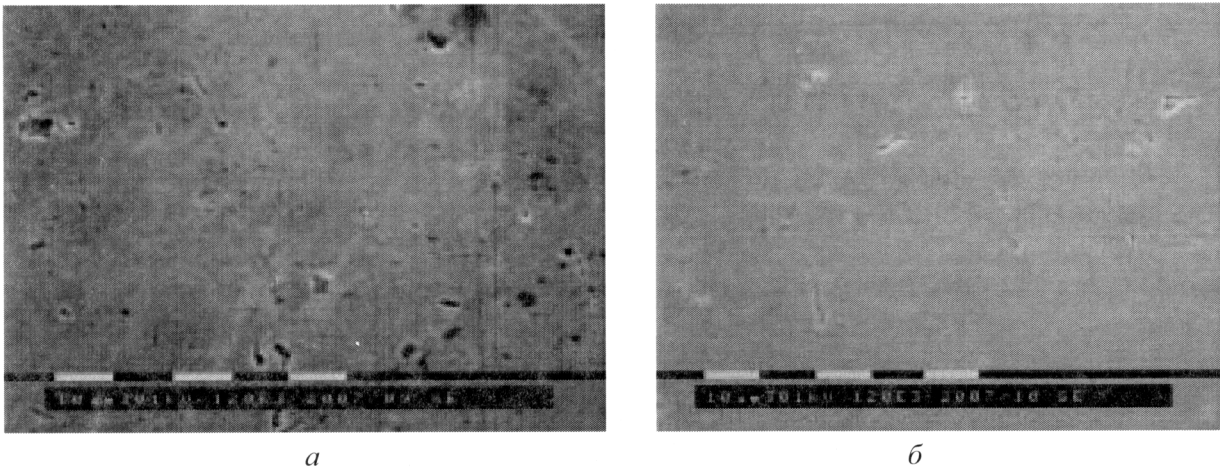


Рис. 6. Оптические изображения поверхности образцов аустенитной нержавеющей стали, полученные на РЭМ: а – после электролитического введения водорода в течение 60 мин, б – после электролитического введения водорода в течение 60 мин, с последующим отжигом в течение 60 мин

Из рис. 6 видно, что отжиг в течение 60 мин приводит к существенному выходу водорода из аустенитной нержавеющей стали.

Приведенные результаты, полученные методом растровой электронной микроскопии на образцах аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т, согласуются с данными, полученными методом термо-э.д.с.

Измерялась зависимость термо-э.д.с. нержавеющей стали 12Х18Н10Т от времени измерения для исходного образца и образцов после проведения электролиза в течение 60 и 120 минут.

Также проводились измерения термо-э.д.с. на образцах титана и нержавеющей стали, обработанных в тех же режимах, что и для исследования поверхности на РЭМ.

Измерялась зависимость термо-э.д.с. титана от времени измерения для исходного образца и образцов после электролитического введения водорода в течение 30, 60, 120 и 240 минут (рис. 7).

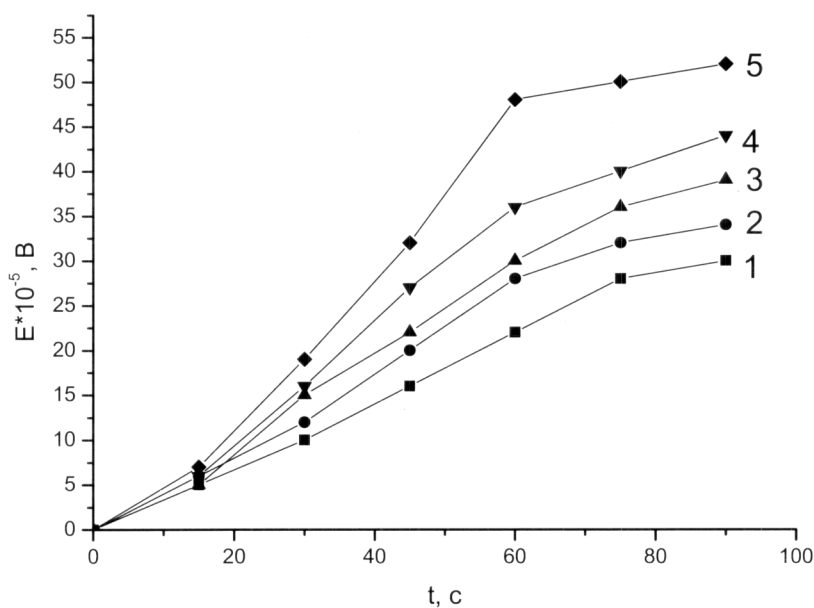


Рис. 7. Зависимость термо-э.д.с. от времени измерения для титана исх. (1), + водород 30 мин (2), + водород 60 мин (3), + водород 120 мин (4), + водород 240 мин (5)

Из рис. 7 видно, что при увеличении времени проведения электролиза термо-э.д.с. увеличивается. Это можно объяснить тем, что при большем времени введения водорода, в образец вносится больше дефектов, что приводит к увеличению значений термо-э.д.с. Вероятно, происходит перестройка (изменение) электронной структуры атомов.

Проводилась обработка наводороженных в течение 60 минут образцов титана рентгеновским пучком в течение 15 и 30 мин (рис. 8).

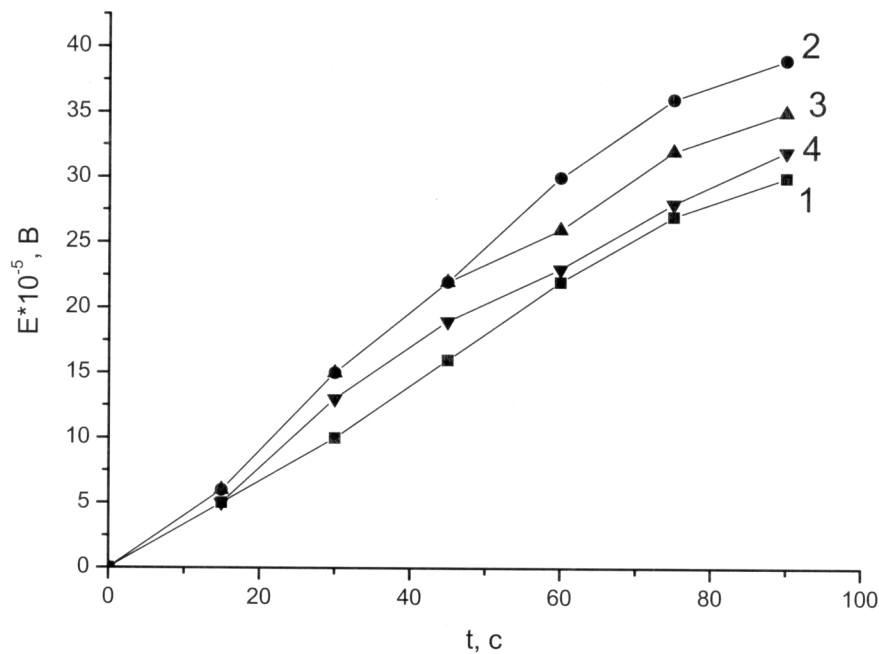


Рис. 8. Зависимость термо-э.д.с. от времени измерения для титана исх. (1)+водород 60 мин (2)+водород 60 мин + облучение 15 мин (3)+водород 60 мин + облучение 30 мин (4)

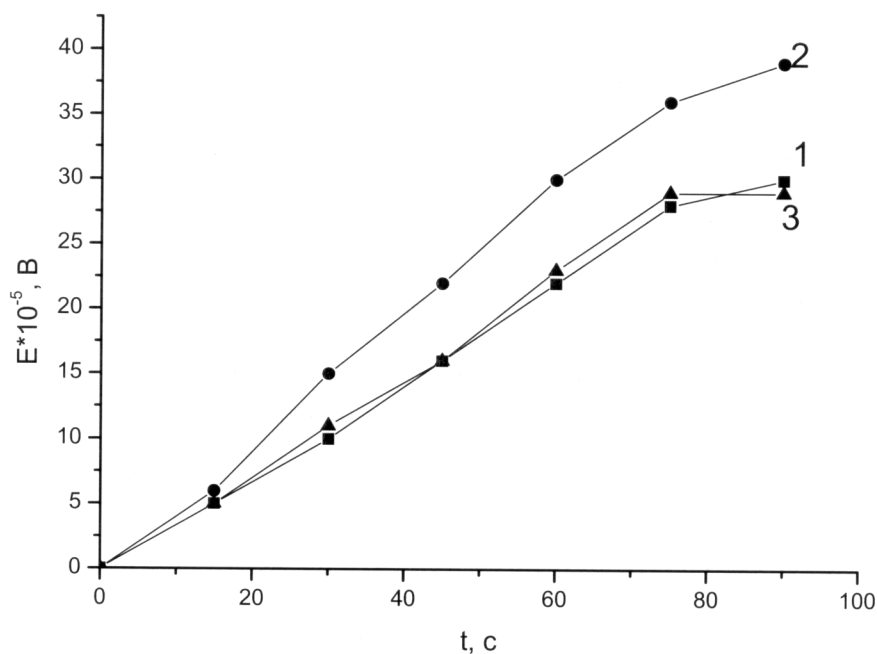


Рис. 9. Зависимость термо-э.д.с. от времени измерения для титана исх. (1), +водород 60 мин (2)+водород 60 мин с последующим отжигом в течение 60 мин (3)

Из рис. 8 видно, что последующее облучение способствует выходу водорода из металла, что подтверждается снижением значений термо-э.д.с. практически до значений для исходного образца.

Наводороженные в течение 60 минут образцы титана отжигали в течение 60 минут при температуре 900 °С. На рис. 9. приведены зависимости термо-э.д.с. от времени измерения для титана исх. (1), с последующим наводороживанием в течение 60 мин (2), с последующим наводороживанием в течение 60 мин и отжигом 60 мин (3).

Как видно, отжиг приводит к существенному выходу водорода из титана, что согласуется с данными, полученными методом РЭМ.

Измерялась зависимость термо-э.д.с. нержавеющей стали 12X18H10T от времени измерения для исходного образца и образцов после проведения электролиза в течение 60 и 120 минут (рис. 10).

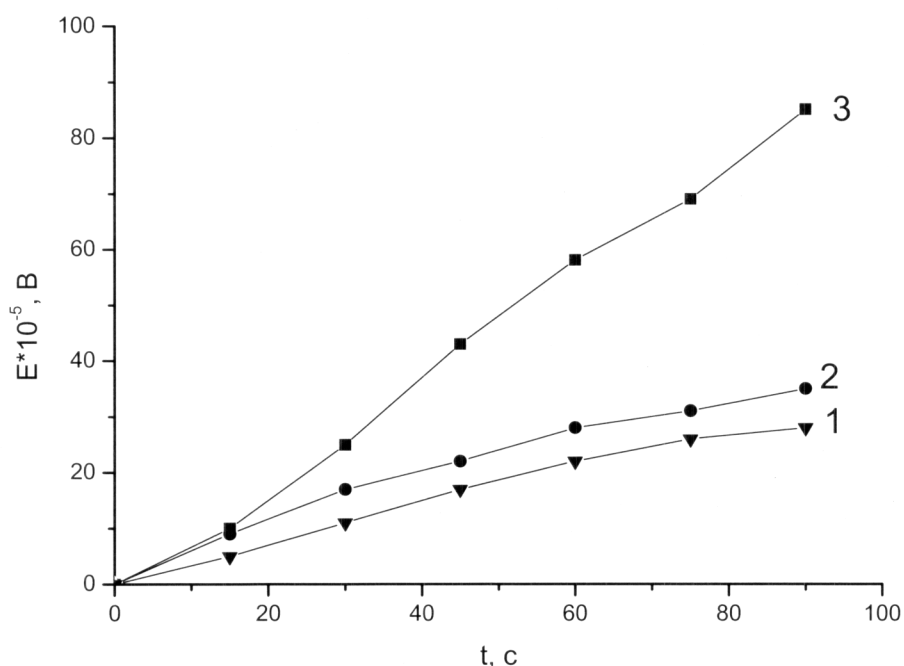


Рис. 10. Зависимость термо-э.д.с. от времени измерения для аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T исх. (1), наводороженный в течение 60 мин (2), наводороженный в течение 120 мин (3)

Как видно из рис. 10, с увеличением времени наводороживания значения термо-э.д.с. увеличиваются, что свидетельствует о повышении содержания водорода в металле. Это можно объяснить тем, что при большем времени введения водорода, в образец вносится больше дефектов, что приводит к увеличению значений термо-э.д.с. Вероятно, происходит перестройка (изменение) электронной структуры атомов.

На рис. 11 приведены зависимости от времени измерения термо-э.д.с. для аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T после наводороживания и последующего облучения рентгеновскими лучами.

Данные на рис. 11 свидетельствуют о том, что последующее облучение способствует выходу водорода из металла и это подтверждается снижением значений термо-э.д.с. практически до исходных значений.

На рис. 12 представлены зависимости от времени измерения термо-э.д.с. для аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T после наводороживания и последующего отжига.

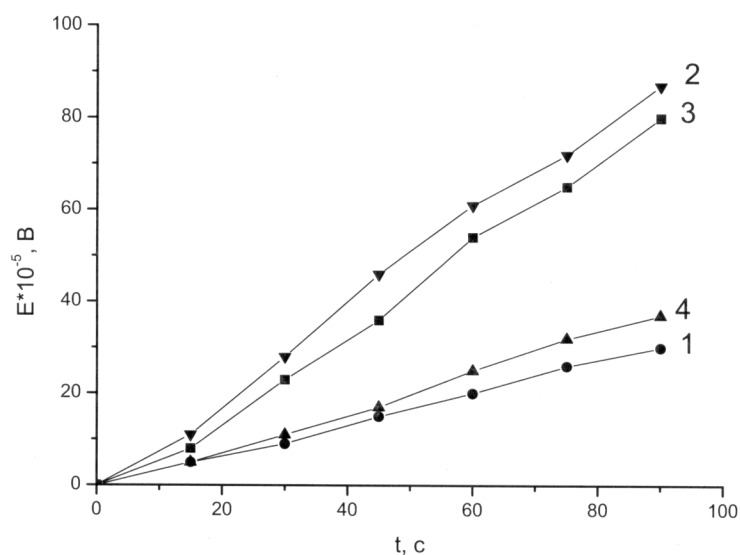


Рис. 11. Зависимость термо-э.д.с. от времени измерения для аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T исх. (1), наводороженный в течение 120 мин (2), наводороженный в течение 120 мин с последующим облучением в течение 15 мин (3), наводороженный в течение 120 мин с последующим облучением в течение 30 мин (4)

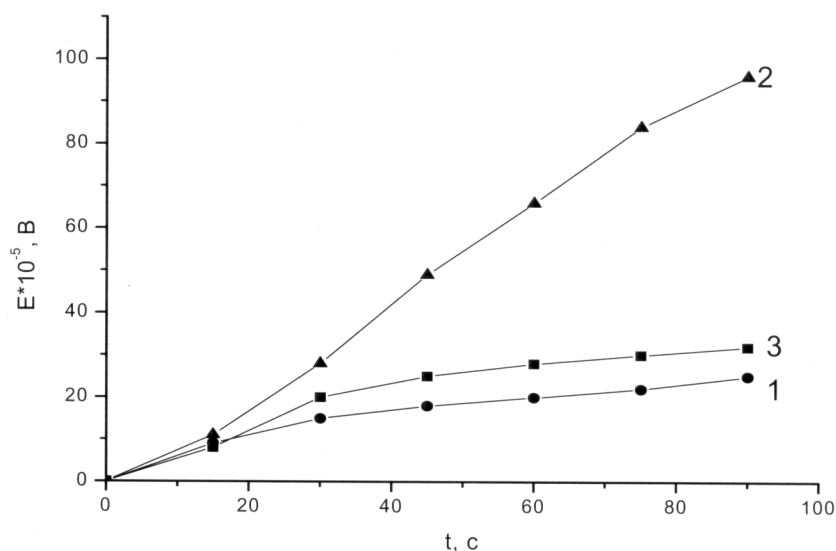


Рис. 12. Зависимость термо-э.д.с. от времени измерения для аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T исх. (1), наводороженный в течение 60 мин (2), наводороженный в течение 60 мин с последующим отжигом в течение 60 мин (3)

Как видно, отжиг в течение 60 мин приводит к существенному выходу водорода из аустенитной нержавеющей стали, что также согласуется с данными, полученными методом РЭМ.

Приведенные экспериментальные результаты показывают, что водород и последующее облучение рентгеновскими лучами и отжиг при различных условиях оказывают существенное влияние на структуру титана и нержавеющей стали.

Список литературы

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
2. Галактионова Н.А. Водород в металлах. – М.: Metallurgizdat, 1967. – 175 с.
3. Попов М.М. Термометрия и калориметрия. – М., 1954.