

Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды

© В.Н. Кудияров, А.М. Лидер, Н.С. Пушилина, Н.А. Тимченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: viktor.kudiiarov@gmail.com

Проведено исследование накопления, распределения и термостимулированного выхода водорода при электролитическом насыщении и при насыщении из газовой среды титанового сплава ВТ1-0. После электролитического насыщения на поверхности образцов формируется слой $0.4 \mu\text{m}$, состоящий из δ -гидридов с энергией связи 108 kJ/mol . Диссоциация гидридов после электролитического насыщения происходит в диапазоне температур ($320\text{--}370^\circ\text{C}$). После насыщения из газовой среды происходит образование по всему объему образцов δ -гидридов с энергией связи 102 kJ/mol . Диссоциация гидридов после насыщения из газовой среды происходит в диапазоне температур ($520\text{--}530^\circ\text{C}$). Дальнейшее увеличение температуры сопровождается переходом титана из α - в β -модификацию до температуры $690\text{--}720^\circ\text{C}$, когда переход завершается и на спектре термостимулированной десорбции водорода появляется еще один пик интенсивности десорбции водорода.

Введение

Титан и его сплавы широко используются как конструкционные материалы в различных отраслях промышленности [1–5]. Проникновение и накопление водорода в изделия из титана приводят к изменению их физико-химических и эксплуатационных свойств и ведут к замедленному разрушению из-за водородного охрупчивания [6]. Форма и интенсивность таких изменений зависят от того, в каком состоянии находится водород в материале [7]. Водород в титане может находиться в форме гидридов или в растворенном состоянии [8,9]. Определение количества, распределения и состояния накопленного водорода при различных методах обработки необходимы для разработок методов по предотвращению водородного охрупчивания.

Для определения состояния и количества накопленного водорода в металлах применяется термодесорбционная спектроскопия (ТДС) [10,11], при которой осуществляется непрерывное измерение потока десорбированного водорода в процессе нагрева с заданной скоростью. При исследовании накопления водорода методом ТДС в титановых сплавах важно учитывать влияние фазовых переходов в системе титан–водород на термостимулированную десорбцию водорода, так как такие переходы влияют на форму спектров ТДС [8,12]. Исследованию накопления водорода в титане методом ТДС посвящено много работ [8–12]. Так, в работе [12] подробно исследовано влияние фазовых переходов в системе титан–водород на термостимулированную десорбцию водорода после электролитического насыщения водородом. В ряде работ [9,10] проведено исследование накопления водорода в титане методом ТДС при насыщении из газовой среды, однако детальное изучение

влияния фазовых переходов в системе титан–водород на термостимулированную десорбцию водорода после насыщения из газовой среды не было проведено.

Для полного понимания процессов накопления водорода в титановых сплавах необходима детальная информация о фазовых переходах в системе титан–водород при одновременном термическом воздействии и десорбции водорода. Такая информация может быть получена из данных дифракционных измерений с использованием синхротронного излучения, полученных непосредственно в процессе проведения экспериментов по ТДС. В работе проведено исследование накопления и распределения водорода в технически чистом титановом сплаве (ВТ1-0) при электролитическом насыщении и насыщении из газовой среды, а также проведены *in situ* исследования с использованием синхротронного излучения влияния фазовых переходов в системе титан–водород на термостимулированную десорбцию водорода.

1. Методика эксперимента

Для исследований были подготовлены образцы размерами $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}$. Образцы вырезались из листа титанового сплава ВТ1-0 в состоянии поставки методом электроискровой резки. Поверхность образцов была механически отшлифована и отполирована для удаления поверхностной окисной пленки. Для удаления дефектов и снятия поверхностных напряжений образцы были отожжены в вакууме при температуре 750°C в течение 60 min .

Электролитическое насыщение осуществлялось в одномолярном растворе серной кислоты в течение 360 min при силе тока 0.73 A при температуре электролита 70°C .

Насыщение из газовой среды осуществлялось при температуре 600°C при давлении водорода в камере $6.6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ в течение 60 min на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB [13]. После насыщения были проведены измерения концентрации водорода при помощи анализатора водорода RHEN 602 фирмы LECO. Профили распределения водорода получены на спектрометре плазмы тлеющего заряда [14] GD-Profilер 2 фирмы Horiba. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов после насыщения проводилось на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+ и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5.

Спектры термостимулированной десорбции водорода из образцов получены на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB при помощи квадрупольного масс-спектрометра RGA 100 фирмы Stanford Research Systems. Исследуемый образец помещался в камеру, камера вакуумировалась до давления ниже 10^{-4} Pa , и осуществлялся линейный нагрев образца с непрерывным измерением потока водорода масс-спектрометром. Скорость нагрева образцов при ТДС варьировала в диапазоне $4\text{--}8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, нагрев осуществлялся в диапазоне $30\text{--}900^{\circ}\text{C}$. Анализ спектров термостимулированного выхода водорода был осуществлен с использованием метода Киссинджера [15].

Исследование фазовых переходов в системе титан–водород при термостимулированном выходе водорода проводилось *in situ* на станции „Прецизионная дифрактометрия П“ Института катализа СО РАН на канале № 6 синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 [16,17]. Особенностью станции является применение в порошковом дифрактометре однокоординатного детектора ОД-3М. Детектор состоит из многопроволочной пропорциональной газовой камеры, регистрирующего блока с координатным процессором и компьютера [18]. Однокоординатные детекторы регистрируют рассеянное излучение одновременно в некотором интервале углов ($\sim 30^{\circ}$) по 3328 каналам с быстродействием до 10 МГц. Исследуемый образец помещался в камеру, камера вакуумировалась до давления ниже 10^{-4} Pa , и осуществлялся линейный нагрев образца в диапазоне $(30\text{--}750^{\circ}\text{C})$ со скоростью нагрева $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Запись дифрактограмм осуществлялась каждую минуту нагрева, соответственно каждые 6°C . Обработка измеренных дифрактограмм и идентификация рефлексов проводились с использованием программ PDF-2-search-match, FullProf, Crystallographica.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Накопление и распределение водорода

На рис. 1–3 представлены профили распределения элементов в образцах титанового сплава до и после насыщения водородом. В поверхностном слое ($\sim 0.1 \mu\text{m}$)

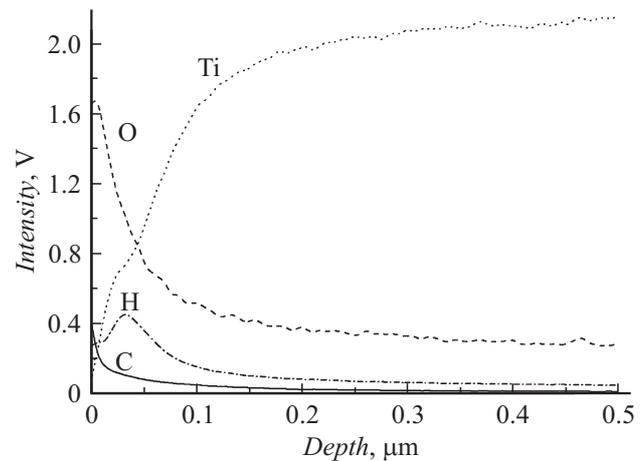


Рис. 1. Профиль распределения элементов в образцах титанового сплава до насыщения водородом.

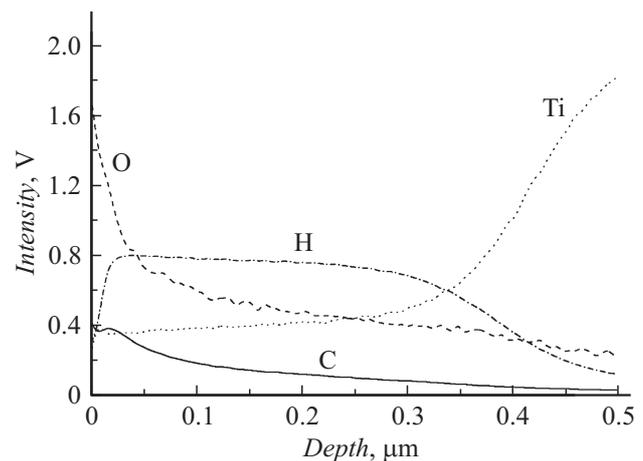


Рис. 2. Профиль распределения элементов в образцах титанового сплава после электролитического насыщения водородом.

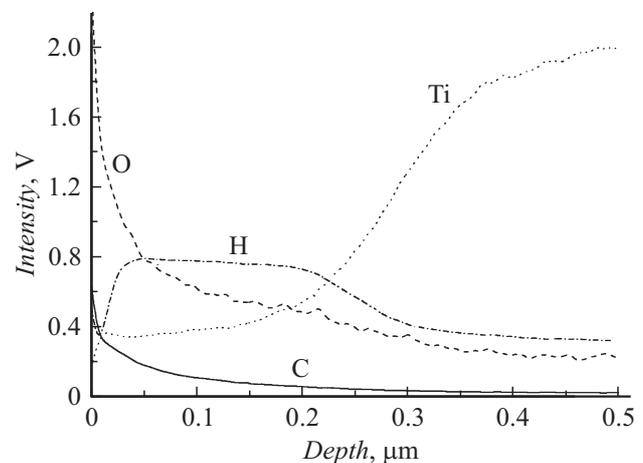


Рис. 3. Профиль распределения элементов в образцах титанового сплава после насыщения водородом из газовой среды.

Результаты рентгенографических исследований титанового сплава

Образцы	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, vol%	Параметры решетки, 0.1 nm
Исходный	Ti_hexagonal	99.9 ± 0.1	a = 2.941; c = 4.668
Электролитическое насыщение	Ti_hexagonal	11.1 ± 0.1	a = 2.917; c = 4.633
	TiH ₂ -cubic	88.9 ± 0.6	a = 4.3544
Насыщение из газовой среды	Ti_hexagonal	59 ± 0.5	a = 2.936; c = 4.665
	TiH ₂ _cubic	40.26 ± 0.3	a = 4.3846

образцов присутствуют окисные соединения и газообразные примеси (углерод и водород). Водород в исходном титановом сплаве содержится в тонкой поверхностной области и его абсолютное содержание — 0.0034 wt.%.

В результате электролитического наводороживания в образцах формируется слой толщиной порядка 0.4 μm с высоким содержанием водорода (рис. 2). В этом слое интенсивность сигнала для водорода примерно в 2 раза превышает интенсивность сигнала для титана, анализ профиля распределения водорода позволяет предположить, что этот слой состоит из гидрида титана с составом, близким к стехиометрическому составу TiH₂. Особенностью распределения водорода в образцах титанового сплава после насыщения из газовой среды является то, что уровень водорода остается высоким по всей глубине анализа (3 μm), при этом толщина гидридного слоя составляет 0.25 μm. Это обусловлено тем, что при электролитическом насыщении из-за низкого коэффициента диффузии водорода в титане при невысоких температурах водород накапливается в приповерхностном слое и практически не диффундирует в глубину образцов [7]. При насыщении же водородом из газовой среды при высоких температурах водород диффундирует в глубину образцов и при достаточном времени насыщения накапливается по всему объему образцов. При этом абсолютное содержание водорода в образцах, насыщенных из газовой среды при температуре 600°C, составило 0.966 wt.%, после наводороживания электролитическим методом — 0.0241 wt.%.

2.2. Влияние водорода на фазовый состав титанового сплава

Результаты рентгенографических исследований влияния насыщения водородом на фазовый состав титанового сплава представлены в таблице.

При электролитическом насыщении водород накапливается в приповерхностном слое образцов (рис. 2) и образует гидридные фазы с титановым сплавом с составом, близким к стехиометрическому составу, что подтверждается результатами рентгенографических исследований (см. таблицу). Насыщение водородом из газовой среды при высокой температуре сопровождается диффузией водорода в образце без образования гидридных фаз [12].

После насыщения при охлаждении образцов происходит образование гидридов, однако объемное содержание гидридов на поверхности образцов, насыщенных из газовой среды, ниже, чем объемное содержание гидридов на поверхности образцов, насыщенных электролитическим методом (см. таблицу).

2.3. Термостимулированная десорбция водорода

Спектры термостимулированной десорбции водорода из образцов титанового сплава приведены на рис. 4 (электролитическое насыщение) и на рис. 5 (насыщение из газовой среды). Как было установлено выше, абсолютное содержание водорода в образцах, насыщенных из газовой среды, больше, чем в образцах, насыщенных электролитическим методом. Таким образом, интенсивность выхода водорода из образцов, насыщенных из газовой среды (увеличение давления с 1 · 10⁻³ до 2 · 10⁻² Pa), на два порядка превышает интенсивность выхода водорода из электролитически насыщенных образцов (увеличение давления с 1.8 · 10⁻⁴ до 6.2 · 10⁻⁴ Pa).

Энергию связи водорода для каждого метода насыщения определяли по графикам зависимости ln(β/T²) от 1/T, где β — скорость нагрева, T — температура

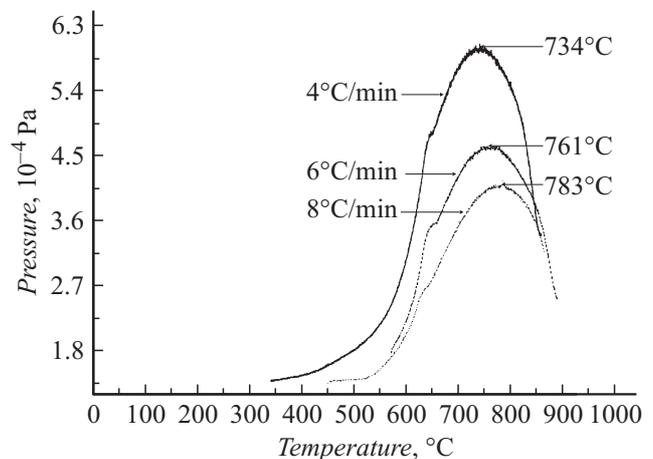


Рис. 4. Спектры термостимулированной десорбции водорода из титанового сплава после электролитического насыщения.

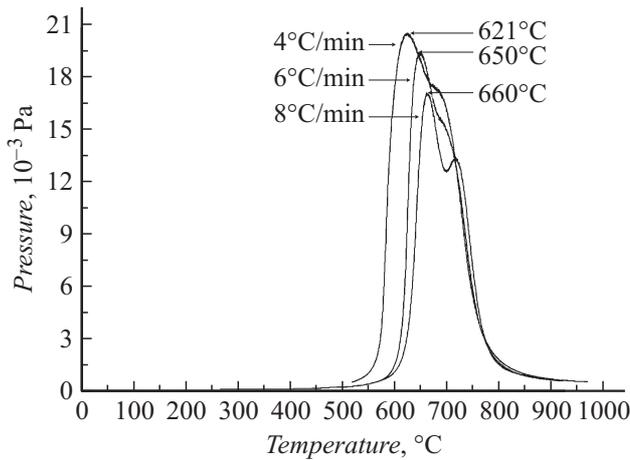


Рис. 5. Спектры термостимулированной десорбции водорода из титанового сплава после насыщения из газовой среды.

2.4. Фазовые переходы в системе титан–водород при термостимулированной десорбции водорода

На рис. 7 представлены дифрактограммы, демонстрирующие кинетику фазовых переходов при термическом воздействии в образцах титанового сплава после электролитического насыщения водородом. При линейном нагреве со скоростью 6°С/мин уменьшение интенсивности рефлексов гидрида титана начинается при температуре 320°С, а при 370°С эти рефлексы полностью пропадают. Однако десорбция водорода начинается при температуре 550°С (рис. 4). Это говорит о том, что после диссоциации гидрида атомы водорода растворяются в решетке титана. Температура диссоциации гидридов 320°С соответствует границе на фазовой диаграмме [12] между областью существования фаз $\alpha + \delta$ и $\alpha + \beta$. Таким образом, результатом электролитического насыщения водородом титанового сплава является форми-

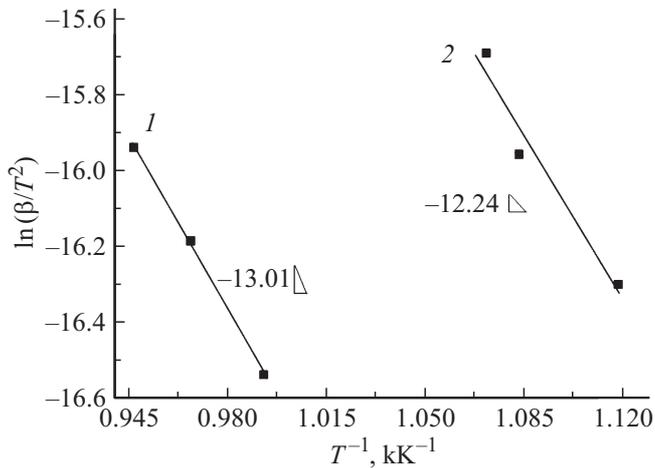


Рис. 6. Графики зависимости $\ln(\beta/T^2)$ от $1/T$ для электролитического насыщения (1) и для насыщения из газовой среды (2).

рующего пика [10] (рис. 6). В результате были получены следующие значения энергии связи водорода: 108 кДж/моль — для электролитического насыщения и 102 кДж/моль — для насыщения из газовой среды. Полученные данные согласуются с результатами других авторов [12,19] по определению энергии связи водорода в титановом сплаве после электролитического насыщения (108 и 106 кДж/моль) и насыщения из газовой среды (100 кДж/моль). Такой диапазон энергий связи водорода в титане соответствует гидриду, что согласуется с результатами рентгенографических исследований образцов.

Отличительной особенностью спектров ТДС-образцов после насыщения из газовой среды является появление второго пика в высокотемпературной области, что связано с фазовыми переходами в системе титан–водород.

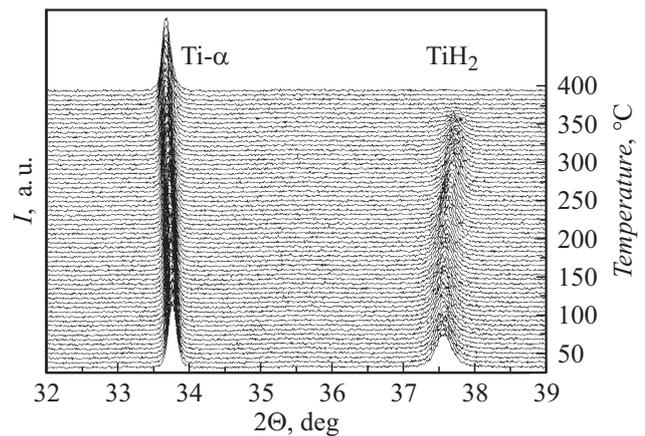


Рис. 7. Кинетика фазовых переходов при термическом воздействии в образцах титанового сплава после электролитического насыщения водородом.

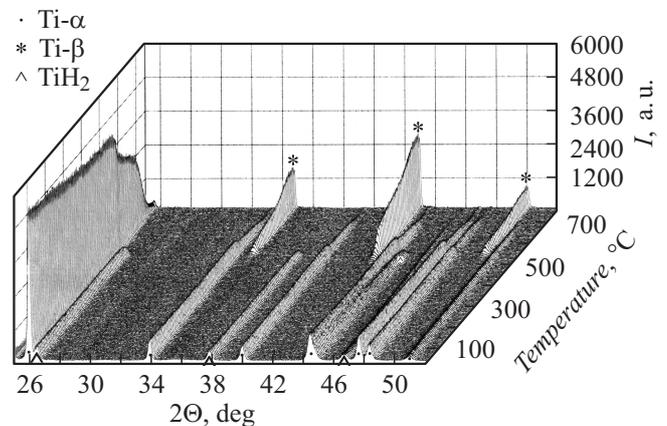


Рис. 8. Кинетика фазовых переходов при термическом воздействии в образцах титана VT1-0 после насыщения водородом из газовой среды.

рование на поверхности образцов слоя, состоящего из δ -гидридов.

На рис. 8 представлены дифрактограммы, демонстрирующие кинетику фазовых переходов при термическом воздействии в образцах титанового сплава после насыщения водородом из газовой среды.

При линейном нагреве со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{min}$ уменьшение интенсивности рефлексов гидрида титана начинается при температуре 520°C , а при 530°C эти рефлексы почти полностью пропадают, и начинается десорбция водорода (рис. 5). Температура диссоциации гидридов 530°C соответствует границе на фазовой диаграмме [12] между областью существования фаз δ и $\beta + \delta$. Таким образом, результатом насыщения из газовой среды водородом титанового сплава является формирование δ -гидридов по всему объему материала.

Дальнейшее увеличение температуры от 530°C сопровождается уменьшением интенсивности рефлексов α -фазы титана и увеличением интенсивности рефлексов β -фазы титана, что говорит о постепенном переходе титана из α - в β -модификацию. При температуре $690\text{--}720^\circ\text{C}$ фаза α титана полностью переходит в β -фазу титана и на спектре термостимулированной десорбции водорода (рис. 5) появляется еще один пик.

Заключение

В настоящей работе экспериментально установлено, что результатом электролитического насыщения водородом титанового сплава VT1-0 в одномолярном растворе серной кислоты в течение 360 min при силе тока 0.73 А при температуре электролита 70°C является формирование на поверхности слоя толщиной $0.4\ \mu\text{m}$, состоящего из δ -гидридов с энергией связи $108\ \text{kJ/mol}$. Диссоциация электролитически сформированных гидридов при термическом воздействии происходит в диапазоне температур $320\text{--}370^\circ\text{C}$. Результатом насыщения водородом из газовой среды при температуре 600°C и давлении водорода в камере $6.6 \cdot 10^4\ \text{Pa}$ в течение 60 min является образование по всему объему образцов δ -гидридов с энергией связи $102\ \text{kJ/mol}$. Диссоциация гидридов, сформированных при насыщении из газовой среды при термическом воздействии, происходит в диапазоне температур $520\text{--}530^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается переходом титана из α - в β -модификацию, при температуре $690\text{--}720^\circ\text{C}$ фаза α титана практически полностью переходит в β -фазу титана, и на спектре термостимулированной десорбции водорода появляется еще один пик интенсивности десорбции водорода.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований на станции „Прецизионная дифрактометрия II“ сотруднику Института катализа СО РАН А.Н. Шамакову.

Список литературы

- [1] Wang K. // Mater. Sci. Engineer.: A. 1996. Vol. 213. N 1–2. P. 134–137.
- [2] Gurrappa I. // Mater. Characterization. 2003. Vol. 51. N 2–3. P. 131–139.
- [3] Schutz R.W., Watkins H.B. // Mater. Sci. Engineer.: A. 1998. Vol. 243. N 1–2. P. 305–315.
- [4] Yamada M. // Mater. Sci. Engineer.: A. 1996. Vol. 213. N 1–2. P. 8–15.
- [5] Brewer W.D., Bird R.K., Wallace T.A. // Mater. Sci. Engineering: A. 1998. V. 243. N 1–2. P. 299–304.
- [6] Madina V., Azkarate I. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2009. Vol. 34. P. 5976–5980.
- [7] Lunarska E., Chernyayeva O., Lisovytskiy D. et al. // Mater. Sci. Engineer.: C. 2010. Vol. 30. P. 181–189.
- [8] Furuya Y., Takasaki A., Mizuno K. et al. // J. Alloys and Compounds. 2007. Vol. 446–447. P. 447–450.
- [9] Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C.E. et al. // Mater. Sci. Engineer. A. 2006. Vol. 421. P. 200–207.
- [10] Tal-Gutelmacher E., Eliezer D., Abramov E. // Mater. Sci. Engineer.: A. 2007. Vol. 445–446. P. 625–631.
- [11] Zeppelin F., Haluska M., Hirscher M. // Thermochimica Acta. 2003. Vol. 404. P. 251–258.
- [12] Takasaki A., Furuya Y., Ojima K. et al. // J. Alloys and Compounds. 1995. Vol. 224. P. 269–273.
- [13] Гулидова Л.В., Кудияров В.Н., Дуброва Н.А., Лидер А.М. // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 03/2 (122). С. 32–35.
- [14] Лидер А.М., Pushilina N.S., Kudiyarov V.N. et al. // Appl. Mechanic. Mater. 2013. Vol. 302. P. 92–96.
- [15] Lee S.M., Lee J.Y.L. // Appl. Phys. 1988. Vol. 63. N 9. P. 4758.
- [16] Шамаков А.Н., Толочко Б.П., Жогин И.Л., Шеромов М.А. // Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии: Тез. докл. VII нац. конф. РСНЭ-НБИК 2009. 16–21 ноября 2009 г. М.: ИК РАН–РНЦ КИ, 2009. С. 559.
- [17] Шамаков А.Н., Иванов М.Г., Толочко Б.П., Шарафутдинов М.Р., Анчаров А.И., Жогин И.Л., Шеромов М.А. // Кн. тез. XVIII Междунар. конф. по использованию синхротронного излучения. СИ. Новосибирск, 2010. С. 68.
- [18] Аульченко В.М. // Школа молодых специалистов „Синхротронное излучение. Дифракция и рассеяние“. Программа и сборник лекций. Новосибирск, 2009. С. 6–9.
- [19] Yan L., Ramamurthy S., Noel J.J. et al. // Electrochimica Acta. 2006. Vol. 52. P. 1169–1181.