

**ИЗМЕРЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ВОДОРОДА В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ VT1-0
МЕТОДОМ ТЕРМОЭДС**

Чжоу Хао

Научный руководитель: профессор В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 326766782@qq.com

**MEASURING ACTIVATION ENERGY OF HYDROGEN IN TITANIUM ALLOYS BY VT1-0
THERMOEMF**

Zhou Hao

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Larionov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 326766782@qq.com

***Abstract.** The thermo-emf of hydrogenated titanium were measured. We have compared the methods regarding their sensitivity to the alteration of thermo-emf during titanium hydrogenation. It was demonstrated that the method implementing thermo-emf is sensitive to hydrogen concentration in titanium at different depth of the alloy. On the basis of performed measurements, we have proposed a graphical method for the hydrogen concentration in titanium. The effect can be used for hydrogenated titanium structure control.*

Введение. При проникновении в титан в процессах плавки, обработки и эксплуатации, водород оказывает как негативное влияние, например охрупчивание, так и положительное влияние, пластифицируя металл [1]. Водородное охрупчивание является проблемой для авиа- и ракетостроения, химической и нефтегазовой промышленности. Это вызвано тем, что наличие дефектов в металлах и сплавах оказывает существенное влияние на параметры поглощения и распределения водорода в материалах. В тоже время индуцированные водородом дефекты вызывают, во многих случаях, необратимые изменения физико-механических свойств металлов и сплавов [1, 2]. Причиной водородной хрупкости является генерация дефектов, их аномальный рост, коагуляция вакансий, при их стабилизации водородом, что характерно и для процессов пластической деформации титана [1]. Целью работы является применение измерения термоэдс для контроля и анализа наводороживания титана в различных условиях.

Материалы и методы. Для исследования применяли технически чистый титановый сплав VT1-0. Сплав имеет следующий состав [% wt.]: 0.18 Fe; 0.1 Si; 0.07 C; 0.12 O; 0.01 H; 0.04 N. Наводороживание осуществлялось по методу Сивертса [2, 3]. После насыщения были проведены измерения концентрации водорода при помощи анализатора водорода RHEN602 фирмы LECO. Измерение сопротивления образцов титана на постоянном токе проводили с использованием программно-измерительного комплекса «KEITHLEY INSTRUMENTS». Измерение величины термоэдс проводили на установке [4] с электродом из золота.

Теоретическая часть. Известно, что зависимость термоэдс для металлов имеет довольно сложный характер и для переходных металлов, к которым относится исследуемый сплав титана, определяется формулой

$$E = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[\frac{1}{N_d} \frac{\partial N_d}{\partial \varepsilon} - \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial E} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — температура; e и ε — соответственно, заряд и энергия электрона; N_d — плотность электронных состояний в d -зоне; F — площадь поверхности Ферми; ε_F — энергия Ферми. Изменение термоэдс при внедрении водорода в основном определяется изменением первого слагаемого выражения. Величина $dN_d/d\varepsilon$ зависит от плотности электронных состояний в d -зоне и с приближением уровня Ферми к верхней границе зоны становится отрицательной.

В области температур, где проводимость изменяется по активационному закону, экспериментальная температурная зависимость термоэдс в таких системах, как правило, описывается тем же выражением, что и для кристаллических полупроводников:

Для нахождения температурной зависимости термоэдс в неупорядоченных структурах можно использовать формулы, использованные в теории перколяции. Если проводимость определяется рассеянием на дефектах, то термоэдс можно записать формулой Звягина:

$$E_s = \frac{k_B}{e} k_B (T_0 T)^{1/2} \frac{\partial(\ln g(E_F))}{\partial E} \quad (2)$$

где $g(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми. Поэтому анализ можно проводить путем построения зависимостей $E(T^{1/2})$ и $E(1/T)$. Температуры, при которых происходит отклонение от основной зависимости изменяются в пределах от 300 К до 360 К. При повышении температуры величина термоэдс асимптотически зависит от температуры [4]:

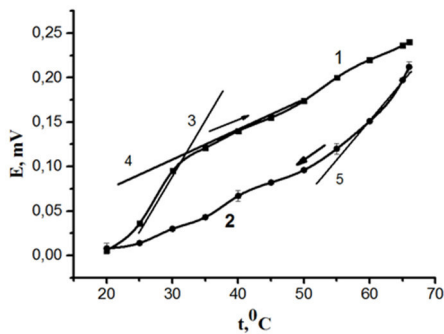


Рис. 1. Зависимость величины термоэдс от температуры (1- нагревание, 2 – охлаждение, 3, 4 касательные к кривой 1, 5 – касательная к кривой 2)

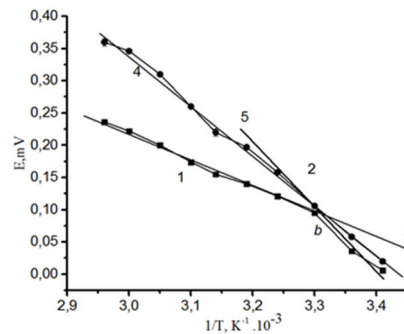


Рис.2. Зависимость величины термоэдс от $1/T$ (1- концентрация водорода $CH - 0.07\%$, 2 – 0.7% , 3, 5 – касательные к кривой 1; 4 – касательная к кривой 2, b – точка перегиба кривой 1)

Возможное объяснение этих результатов (рис. 1-2) можно связать с тем, что проводимость насыщенного водородом титана в исследованном диапазоне температур $\sigma(T)$ можно представить, как сумму двух вкладов: рассеяния на дефектах и активационного:

$$\sigma(T) = \sigma_a(T) + \sigma_h(T), \quad (3)$$

где $\sigma_a(T)$ - активационный вклад, $\sigma_h(T)$ – проводимость обусловленная дефектами. Этот эффект объясняет точку перегиба на кривой, обнаруженной в работе [3] и может быть использован для анализа облученного титана [4].

Известно, что проводимость у титана с высоким содержанием водорода изменяется в 6 - 10 раз. Из этого можно сделать вывод, что вклад $\sigma_a(T)E_a(T)$ существенно превышает вклад, обусловленный проводимостью при рассеянии электронов на дефектах $\sigma_h(T)E_h(T)$. Поэтому температурная зависимость термоэдс пропорциональна $1/T$ (Рис. 3).

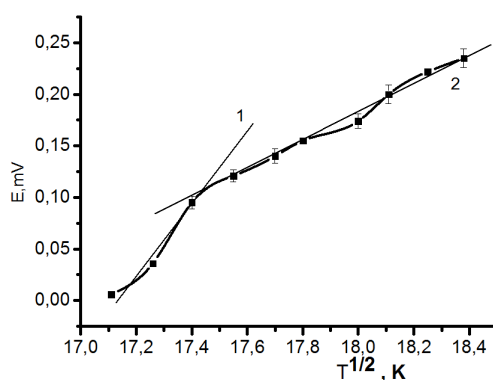


Рис. 3. Зависимость термоэдс (формула (3)) от температуры (1 – касательная для низких температур, 2 – касательная для температур выше 300 К)

Для образцов из титана термоэдс пропорциональна $1/T$ во всём температурном участке исследования [2]. Вычисление энергии активации проводили по формуле (2).

Выводы. Энергия активации электронов в наводороженном титане при изменении концентрации водорода от 0,07% до 0,7 % (рис. 2) изменяется в пределах от 3 до 7,5 эВ. Таким образом, метод обладает достаточной чувствительностью по отношению к изменению контракции водорода в титане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Альфельд Г, Фелькль И. Водород в металлах: в 2-х т., М.: Мир, 1981. Т. 1. – 457 с.: Т. 2. – 430 с.
- 2 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
- 3 Lider, A., Larionov, V., Kroening, M., Kudiiarov, V. Thermo-Electromotive Force and Electrical Resistivity of Hydrogenated VT1-0 Titanium Alloy 2016 IOP Conference Series: Materials 012004.
- 4 Ларионов В.В., Лидер А.М. Влияние водорода на проводимость титана в условиях облучения электронами // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 11-2. – С. 124–128.