

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазырин А.С., Боловин Е.В. Разработка и лабораторное апробирование метода идентификации параметров электродвигателей на основе разностных схем // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 4. – С. 112–115.
2. Глазырин А.С., Боловин Е.В. Разработка метода идентификации параметров асинхронных электродвигателей с неподвижным короткозамкнутым ротором на основе разностных схем // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 5. – С. 101–105.
3. Овчаренко В.Н. Оптимизация входных сигналов в задаче идентификации линейных динамических систем // Автоматика и телемеханика. – 1997. – № 5. – С. 72–81.
4. Ольшанский М.А. Равномерные по параметру многосеточные и итерационные методы: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М., 2006. – 284 с.
5. Воскобойников Ю.Е., Мицель А.А. Современные проблемы прикладной математики. Ч. 1. – Томск: Изд-во Томского государственного университета управления и радиоэлектроники, 2010. – 136 с.
6. Цей Р., Шумафов М.М. Число обусловленности матрицы как показатель устойчивости при решении прикладных задач // Труды ФОРА. – 2011. – № 16. – С. 61–67.

Поступила 20.12.2012 г.

УДК 539.219.3:546.82

## ДИФфуЗИЯ ВОДОРОДА В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНЕ

Г.П. Грабовецкая, Н.Н. Никитенков\*, И.П. Мишин, И.В. Душкин\*, Е.Н. Степанова\*, В.С. Сыпченко\*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

\*Томский политехнический университет

E-mail: grabg@ispms.tsc.ru

*Проведены сравнительные исследования диффузии водорода в крупно- и субмикрорекристаллическом титане методом сопряжения электролитической ячейки с вакуумной камерой через мембрану. Установлено, что формирование субмикрорекристаллической структуры приводит к уменьшению эффективного коэффициента диффузии водорода в титане и повышению способности накапливать водород в объеме, что обусловлено большей протяженностью границ зерен в субмикрорекристаллических образцах по сравнению с крупнокристаллическими. Проанализировано влияние плотности дислокаций и протяженности границ зерен на способность титана накапливать водород в объеме.*

**Ключевые слова:**

*Титан, субмикрорекристаллическая структура, диффузия, водород, метод мембраны.*

**Key words:**

*Titanium, submicrocrystalline structure, diffusion, hydrogen, membrane method.*

**Введение**

Наличие в металлах примесей внедрения оказывает ощутимое влияние на их эксплуатационные характеристики [1, 2]. Особое место в ряду примесей внедрения по влиянию на физико-механические свойства металлов занимает водород. Это связано с тем, что водород, благодаря высокой диффузионной подвижности в металлах, может перераспределяться в объеме материала под действием полей упругих напряжений, образуя скопления в наиболее напряженных участках и увеличивая тем самым вероятность выделения гидридов и образования пор и трещин [3]. Известно [4, 5], что диффузия водорода в металле зависит не только от типа кристаллической решетки металла, но и от степени ее совершенства. Наиболее существенно дефекты кристаллической решетки влияют на коэффициенты диффузии и растворимости водорода в металле.

В последнее время активно разрабатываются и исследуются ультрамелкозернистые (нано- и субмикрорекристаллические (СМК) материалы), инте-

рес к которым связан с их уникальными физико-химическими свойствами по сравнению с крупнокристаллическими (КК) материалами. Вместе с тем нано- и СМК-металлические материалы имеют большую протяженность границ зерен и часто высокую плотность дефектов кристаллической решетки (дислокаций и вакансий) в объеме зерен, которые являются ловушками для водорода. Так, по данным, приведенным в [6–8], объемная доля границ в субмикрорекристаллических металлических материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации, составляет 0,1...1,0 %, плотность дислокаций –  $10^{14}...10^{15} \text{ м}^{-2}$ , а плотность вакансий может достигать  $10^{-4}$  (в хорошо отожженных металлах плотность дислокаций составляет  $10^4...10^8 \text{ м}^{-2}$ , а плотность вакансий –  $10^{-23}...10^{-22}$ ). Это дает основание предполагать, что коэффициенты диффузии и способность накапливать водород в объеме из водородосодержащей среды для нано- и СМК-материалов будут существенно отличаться от соответствующих величин для КК-материалов.

Целью данной работы является исследование на примере титана влияния формирования СМК-состояния на эффективные коэффициенты диффузии и способность накапливать водород в объеме металлических материалов.

#### Материал и методы исследования

В качестве материалов для исследования использовали титан технической чистоты (99,58 мас. %) (состав в мас. %: <0,12O; 0,18Fe; <0,07C; <0,04N; <0,01H, остальное титан) в КК- и СМК-состояниях и двухфазный ( $\alpha+\beta$ ) титановый сплав ВТ6.

СМК-состояние в титане было получено методом, сочетающим равноканальное угловое прессование (режим  $V_c$ , восемь проходов при температурах 673...573 К) и холодную деформацию на 75 %. Деформацию титана после равноканального углового прессования на 75 % осуществляли многоходовой прокаткой при комнатной температуре с шагом 5...12 %. Деформацию ( $\varepsilon$ ) рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{(h_0 - h) \cdot 100}{h_0} \%,$$

где  $h_0$  – толщина заготовки до прокатки;  $h$  – толщина заготовки после многоходовой прокатки.

Сплав ВТ6 использовали в двух состояниях: в мелкокристаллическом (МК) (размер зерен ~10 мкм) и СМК- (размер элементов зеренно-субзеренной структуры ~0,45 мкм) состояниях. Содержание  $\beta$ -фазы в сплаве в обоих состояниях в пределах ошибки измерения методом рентгеноструктурного анализа одинаково и равно ~10 об. %. СМК-состояние в сплаве ВТ6 было получено методом всестороннего прессования при температуре 873 К [9].

Структурные исследования проводили с помощью оптического Olympus GX-71 и электронного ЭМ-125К микроскопов. Размеры структурных элементов измеряли на фотографиях микроструктуры методом секущей. Плотность дислокаций в титане определяли по уширению рентгеновских линий с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 в излучении  $\text{Cu-K}\alpha$ . Разделение вкладов в уширение рентгеновских линий за счет малых размеров областей когерентного рассеяния и микроискажений кристаллической решетки проводили с помощью метода, предложенного для титана в [10], по линиям (0111) и (0113). Плотность дислокаций  $\rho$  рассчитывали по формуле [11]:

$$\rho = \frac{\pi\beta^2 \text{ctg}^2\theta}{16b^2}, \text{ м}^{-2},$$

где  $\beta$  – уширение рентгеновских линий, обусловленное микродеформацией решетки;  $\theta$  – угол, соответствующий максимуму рентгеновской линии;  $b$  – вектор Бюргерса.

Для исследования диффузии водорода в титане использовали метод мембраны [5]. Толщина используемых мембран составляла 40...50 мкм.

Имеющаяся установка позволяла объединить электролитическую ячейку (для насыщения образца водородом) и высоковакуумную камеру (для масс-спектрометрического анализа прошедших через мембрану продуктов электролиза) [12, 13]. После включения электролитической ячейки при появлении признаков возрастания интенсивности линий водорода фиксировалось время, прошедшее от момента включения электролиза. Масс-спектрометр позволял отслеживать изменение в вакуумной камере масс следующих элементов и соединений: Н; Н<sub>2</sub>; HD; D<sub>2</sub>; СН; ОН. Измерения интенсивностей линий указанных элементов и соединений производили многократно в течение всего времени возрастания и выхода их на насыщение (далее для простоты речь будет идти только о линии Н<sub>2</sub>). Эффективный коэффициент диффузии водорода  $D_H$  оценивали исходя из величины промежутка времени от момента включения электролиза и момента возрастания интенсивности линий водорода  $t_0$  по формуле Бэррера [14]:

$$D_H = l^2 / 6\Delta t, \quad (1)$$

где  $l$  – толщина мембраны,  $\Delta t$  – величина промежутка времени между моментом включения электролиза и моментом начала возрастания линии Н<sub>2</sub>, фиксируемой масс-спектрометром, установленным в вакуумной камере.

Для электролиза использовали электролит 0,1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Плотность тока электролиза 1 А·см<sup>-2</sup>, начальное давление в вакуумной камере 10<sup>-3</sup> Па. В процессе электролиза наблюдался медленный разогрев мембраны в течение одного часа до температуры ~ 323 К. Далее температура оставалась постоянной.

Сплав ВТ6 был использован для сравнительных исследований влияния  $\beta$ -фазы на способность СМК-структуры накапливать водород в объеме при повышенных температурах. Для этого образцы в форме параллелепипеда с размерами 10×10×20 мм насыщали водородом методом Сиверста в среде осушенного водорода при температурах 873, 923 и 973 К и давлении 0,9·10<sup>5</sup> Па. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 12 °С/мин. Время выдержки при температуре насыщения – 15 мин.

Концентрацию водорода в мембранах из титана после извлечения мембраны из промежутка электролит-вакуум и образцах сплава ВТ6 измеряли с помощью газового анализатора водорода RHEN 602 с точностью 0,0001 %.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена структура КК-титана после отжига при температуре 1073 К, 1 ч. Видно, что структура сплава неоднородна: наряду с зернами размерами 50...100 мкм имеются зерна, размеры которых составляют 10...15 мкм. Плотность дислокаций в отожженном титане не превышает 10<sup>9</sup> м<sup>-2</sup>.

Типичное электронно-микроскопическое изображение структуры СМК-титана ВТ1–0 представлено на рис. 2. На светлопольном снимке (рис. 2, а)

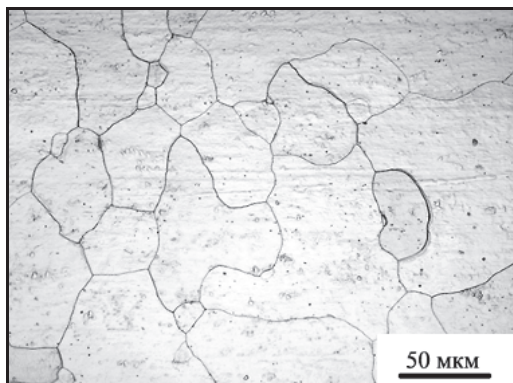


Рис. 1. Микрофотография структуры КК-титана VT1-0

сложный деформационный контраст не позволяет выявить особенности микроструктуры. На темнопольном снимке видны отдельные зерна и субзерна (рис. 2, б). Среднее значение размера элементов зеренно-субзеренной структуры составляет 0,12 мкм. Основной объем материала занимают элементы размерами до 0,15 мкм (рис. 2, в). На электроннограммах (рис. 2, а), снятых с площади 1,2 мкм<sup>2</sup>, наблюдается высокая плотность точечных рефлексов. При этом часть рефлексов имеет азимутальное размытие. Такой вид электроно-

грамм характерен для неравновесных нано- и СМК-материалов, имеющих большие разориентировки между элементами структуры и внутренние поля упругих напряжений [6, 7]. Плотность дислокаций в СМК-титане составляет  $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

На рис. 3, а, представлены кривые, показывающие изменение содержания в вакуумной камере водорода  $\text{H}_2$ , прошедшего в процессе электролиза через мембрану из КК- и СМК-титана. Эти же нормированные кривые представлены на рис 3, б, (за единицу принят исходный уровень водорода в вакуумной камере). Видно, что время проникновения водорода через мембрану и время выхода водорода на стационарный уровень для СМК-титана больше по сравнению с КК-титаном.

Значения скорости выхода водорода в вакуумной камере на стационарный уровень и рассчитанные по формуле (1) значения коэффициента  $D_{\text{H}}$  для титана при температуре 323 К приведены в табл. 1. Видно, что значение коэффициента  $D_{\text{H}}$  и скорость выхода водорода в вакуумной камере на стационарный уровень для СМК-титана ниже соответствующих значений для КК-титана. Следует отметить, что полученное в эксперименте значение коэффициента  $D_{\text{H}}$  для отожженного КК-титана хорошо согласуется с данными работы [15], в которой

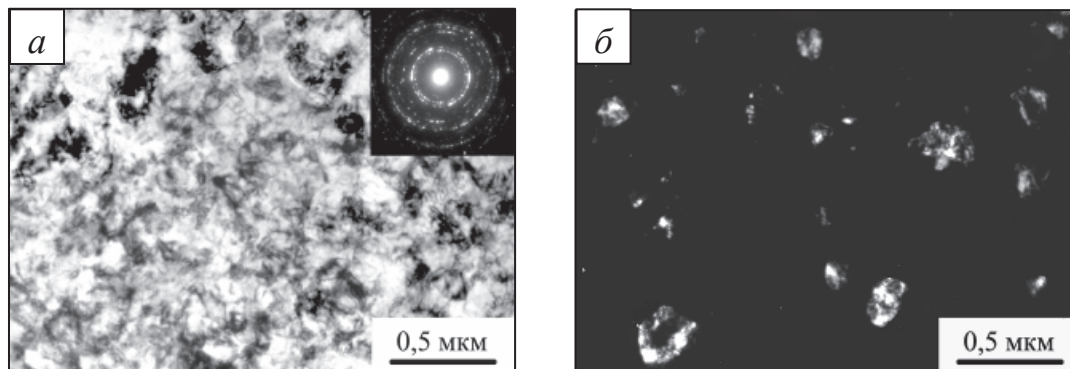
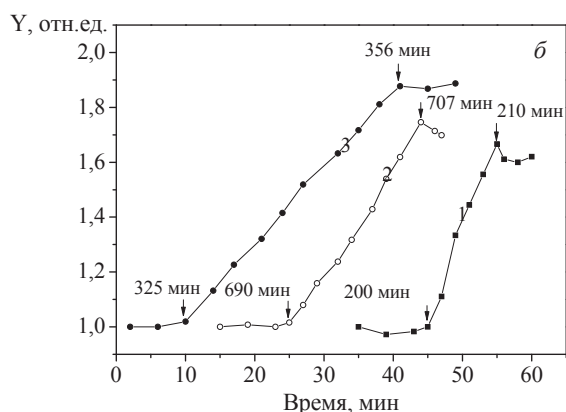
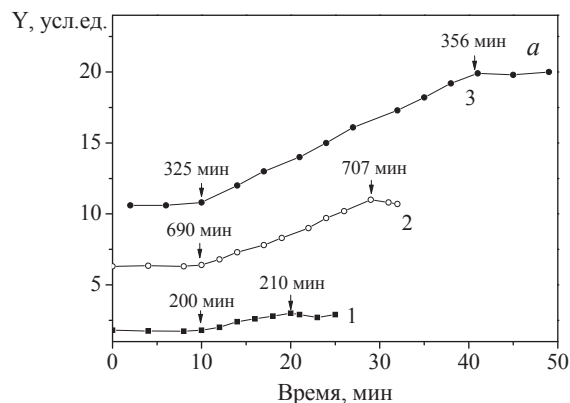


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры (а, б) и гистограмма распределения элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам (в) СМК-титана VT1-0

значения коэффициента  $D_H$  технического чистого титана определяли путем изучения распределения водорода по глубине образца после его частичного насыщения водородом или частичной дегазации (табл. 1).



**Рис. 3.** Кривые зависимости содержания водорода в вакуумной камере от времени электролиза (а – в условных единицах (величинах, пропорциональных току с детектора масс-спектрометра); б – в относительных единицах), мембраны: 1) КК-титан; 2) СМК-титан; 3) СМК-титан после отжига в течение 1 ч при температуре 573 К

**Таблица 1.** Значения эффективного коэффициента диффузии водорода ( $D_H$ ) и скорости выхода водорода в вакуумной камере на стационарный уровень ( $V_H$ ) КК- и СМК-титана (температура 323 К)

Титан	Толщина мембраны, мкм	$V_H$ , отн. ед./мин	$D_H$ , $M^2/c$
КК	–	–	$4,2 \cdot 10^{-14}$ [14]
КК	48	0,62	$3,2 \cdot 10^{-14}$
СМК	50	0,34	$1,0 \cdot 10^{-14}$
СМК после отжига при 573 К, 1 час	40	0,28	$1,4 \cdot 10^{-14}$

Измерения концентрации водорода в мембранах после выхода интенсивности линии  $H_2$  на насыщение показали, что способность накапливать водород СМК-титана существенно выше по сравнению с КК-состоянием (табл. 2).

**Таблица 2.** Концентрация водорода в мембране из КК- и СМК-титана

Титан	Концентрация водорода, мас. %	
	Исходный	После электролиза
КК	0,0039	0,0048
СМК	0,0040	0,0133
СМК после отжига при 573 К, 1 ч	0,0038	0,0105

Подтверждением большей способности СМК-структуры накапливать водород являются и результаты исследования влияния размера зерна на концентрацию водорода в сплаве ВТ6 после отжигов в интервале температур 873...973 К. Результаты этого исследования представлены в табл. 3. Видно, что концентрация водорода в двухфазном сплаве ВТ6, как и в однофазном титане, в СМК-состоянии после отжига во всем исследованном интервале температур выше, чем в МК-состоянии. Разница в значениях концентрации водорода в сплаве в МК- и СМК-состояниях тем выше, чем ниже температура насыщения водородом.

**Таблица 3.** Поглощение водорода сплавом ВТ6 в МК и СМК-состояниях

Температура, К	Общее количество водорода, поглощенного сплавом, мас. %	
	МК	СМК
873	0,477	0,783
923	0,571	0,873
973	0,763	0,915

Разница значений коэффициента  $D_H$  и способности накапливать водород в объеме для титана в КК- и СМК-состояниях может определяться не только плотностью дефектов кристаллической решетки, но и такими факторами, как толщина и состав оксидной пленки на поверхности титана и количество кислорода и азота, растворенных в его объеме. Известно [16, 17], что при комнатной температуре на воздухе на поверхности титана за несколько часов формируется защитная оксидная пленка толщиной ~ 2 нм, по составу близкая к  $TiO_2$ . Дальнейшее окисление титана при комнатной температуре происходит очень медленно (за четыре года до ~ 5 нм [17]). По данным [18] скорости окисления КК- и СМК-титана близки и вплоть до температуры 1043 К незначительны. Следовательно, можно предполагать, что оксидные пленки, образовавшиеся на поверхности исследуемого титана в КК- и СМК-состояниях, одинаковы.

Проведенные исследования показали, что в процессе формирования СМК-структуры по указанному выше режиму концентрации кислорода и азота в титане изменяются в пределах ошибки измерения и составляют соответственно  $0,08 \pm 0,01$  мас. % и  $0,009 \pm 0,001$  мас. %. Кроме того, согласно данным [19] содержание кислорода и азота в металлах IV группы до концентраций 0,1 мас. % незначительно влияет на скорость диффузии в них водорода.

Таким образом, основным фактором, влияющим на разницу коэффициентов  $D_n$  и способность накапливать водород в объеме титаном в КК- и СМК-состояниях, является плотность дефектов кристаллической решетки.

Выше отмечалось, что дефектами в кристаллической решетке в исследуемых материалах в СМК-состоянии могут быть границы зерен, дислокации и вакансии. Снизить их плотность в СМК-материале без изменения размера элементов зеренно-субзеренной структуры можно путем отжига при температурах ниже температуры его рекристаллизации. В работе [20] было показано, что часовые отжиги в интервале температур 373...623 К приводят к уменьшению плотности дислокаций и вакансий в исследуемом СМК-титане без изменения размера элементов зеренно-субзеренной структуры. Поэтому с целью выяснения роли протяженности границ зерен в изменении величины коэффициента  $D_n$  и способности СМК-структуры накапливать водород в объеме плотность вакансий и дислокаций в СМК-материале была уменьшена путем отжига при температуре 573 К, 1 час. После указанного отжига плотность дислокаций в СМК-титане уменьшилась до  $\sim 8 \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$ . Из рис. 3 и табл. 2 видно, что уменьшение количества ловушек для водорода в СМК-

титане приводит к повышению значения  $D_n$  и снижению способности накапливать водород в объеме. При этом изменение плотности дислокаций в СМК-титане примерно на четыре порядка приводит к увеличению значения  $D_n$  в 1,4 и уменьшению концентрации водорода в мембране в  $\sim 1,3$  раза. В то же время разница в значениях коэффициента  $D_n$  и концентрации водорода в мембранах из отожженных КК- и СМК-титана, имеющих близкие плотности дислокаций, составляет  $\sim 2,2$  раза. Эти данные свидетельствуют о том, что уменьшение коэффициента  $D_n$  и увеличение способности СМК-титана накапливать водород в объеме обусловлено большей протяженностью границ зерен.

### Заключение

Показано, что формирование в титане СМК-состояния приводит к снижению его эффективного коэффициента диффузии водорода и повышению способности накапливать водород в объеме, что преимущественно обусловлено большей протяженностью границ зерен в СМК-образцах по сравнению с КК.

*Работа поддержана грантом правительства Российской Федерации № 11.G34.31.0003 от 01.12.2010 по направлению «Технологии водородной энергетики».*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цвиккер У. Титан и его сплавы. – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
2. Штрель М.А. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. – М.: МИСиС, 1997. – 527 с.
3. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Буханова А.А. Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 544 с.
4. Гельд П.В. Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
5. Баранов В.П. Определение эффективных коэффициентов диффузии водорода в деформированных высокопрочных сталях // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 1. – С. 38–41.
6. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р. Колобов и др. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
7. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 278 с.
8. Лотков А.И., Батулин А.А., Гришков В.Н., Копылов В.И. О возможной роли дефектов кристаллического строения в механизмах нанофрагментирования зеренной структуры при интенсивной холодной пластической деформации // Физическая мезомеханика. – 2007. – Т. 10. – Вып. 3. – С. 67–79.
9. Формирование субмикроструктурной структуры в титане и титановых сплавах и их механические свойства / Г.А. Салишев и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2006. – Т. 608. – № 2. – С. 19–26.
10. Папшева Н.Д., Александров М.К., Акушская О.М. Влияние ультразвуковых колебаний на тонкую кристаллическую структуру поверхностного слоя // Известия Самарского научного центра РАН. – 2009. – Т. 11. – № 5 (2). – С. 412–415.
11. Малыхин Д.Г., Корнеева В.В. Определение плотности дислокаций по рентгеновскому анализу микроискажений в поликристаллических материалах // Вісник Харківського університету. Серія фізична. – 2010. – Вып. 1. – № 887. – С. 115–117.
12. Установка для исследования радиационного и термического выделения газов из неорганических материалов / Н.Н. Никитенков и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 6. – С. 110–115.
13. Тюрин Ю.И., Семенов А.М., Никитенков Н.Н. Высоковакуумный метод измерения коэффициентов диффузии легких изотопов в металлах in situ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 5. – С. 90–93.
14. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенство структуры металлов. – М.: Металлургия, 1979. – 221 с.
15. Колачев Б.А., Назимов О.П., Журавлев Л.Н. Диффузия водорода в титане и  $\beta$ -титановом сплаве ВТ-15 // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1969. – № 4. – С. 104–109.
16. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 428 с.
17. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной химии. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
18. Особенности окисления субмикроструктурного титана на воздухе / А.В. Коршунов и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 10–16.
19. Нестехиометрические соединения / под ред. Л. Манделькорна. – М.: Химия, 1971. – 607 с.
20. Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Гирсова Н.В. Влияние холодной пластической деформации на структуру и деформационное поведение субмикроструктурного титана, полученного методом равноканального углового прессования // Физика металлов и металловедение. – 2004. – № 6. – С. 34–42.

*Поступила 03.10.2012 г.*