

На правах рукописи

**Лидер Андрей Маркович**

**ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ДЕФЕКТОВ В  
ТИТАНЕ И НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПРИ  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск – 2002

Работа выполнена на кафедре общей физики факультета естественных наук и математики Томского Политехнического Университета

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор И.П. Чернов

**Научный консультант:** доктор наук, профессор, почетный профессор ТПУ М. Крёнинг (Саарбрюкен, Германия)

**Официальные оппоненты:**

Доктор физико-математических наук, профессор  
Арефьев К.П.

Кандидат физико-математических наук, с.н.с.  
Шадрин В.Н.

**Ведущая организация:**

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (г. Томск)

Защита состоится:            октября 2002 г.  
в 15 часов на заседании диссертационного Совета Д **212.269.02**  
при Томском Политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск,  
пр. Ленина, 30, ТПУ, 8 учебный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2002 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета,

д.ф.-м.н.

Коровкин М.В.

## **Общая характеристика работы**

### Актуальность проблемы

Проблема водород-металл изучается в течение длительного времени и работы в этой области по-прежнему остаются востребованными. Широкий спектр вопросов, возникающих при взаимодействии водорода с металлами, вызывает большой интерес исследователей, специализирующихся в области физики твердого тела, физической химии и материаловедения. Растворяясь практически во всех металлах, водород вызывает существенные изменения физико-химических и механических свойств. Разработка и применение новых водородостойких материалов сегодня важна для химической, нефтеперерабатывающей промышленности и атомной энергетики. В дальнейшем, особенно в связи с предполагаемым широким использованием водорода в качестве топлива, проблема взаимодействия водорода с металлами приобретает еще большее значение. Хорошо известно, что водород является одним из самых перспективных источников топливного сырья, способного решить надвигающиеся экологические проблемы. Из вышеизложенного следует, что проблема создания новых материалов и разработка способов защиты от водородной коррозии, будет становиться все более и более актуальной.

Воздействие водорода на металлы зачастую приводит к тяжелым последствиям там, где, на первый взгляд, никакой опасности водородного разрушения не существует. Для снижения риска водородного повреждения конструкций необходимо углубить познания физики воздействия водорода на металлы и сплавы, в первую очередь, динамику накопления водорода и дефектов, привлекая для этой цели новые методы, ранее не использовавшиеся в этой области.

### Цель работы

- Экспериментальное исследование динамики накопления водорода и дефектов в нержавеющей стали и титане в процессе электролитического насыщения водородом.
- Изучение влияния радиационного воздействия на дефекты водородного происхождения и дефекты, вносимые при пластической деформации.

Научная новизна заключается в следующем:

- Установлены закономерности накопления водорода в титане и нержавеющей стали при электролитическом насыщении в зависимости от плотности тока, времени электролиза и пластической деформации материалов.
- Показано, что водород, предварительно введенный в нержавеющую сталь, вызывает увеличение дефектности при последующей пластической деформации, в то же время водород внедренный в

деформированную нержавеющую сталь, не влияет на дефектность материала.

- Показано, что облучение электронами и рентгеновскими лучами титана, насыщенного водородом или титана, насыщенного водородом, а затем деформированного на 1-2%, вызывает снижение относительной дефектности материала.
- Установлено, что воздействие ускоренных электронов и рентгеновских лучей на деформированный, а затем насыщенный водородом титан, а также на титан предварительно насыщенный, а затем деформированный более чем на 2% сопровождается увеличением относительной дефектности.

#### Практическая ценность работы

- Разработана методика определения содержания водорода, позволяющая готовить образцы с заранее известным содержанием водорода.
- Показана перспективность использования методов электрон-позитронной спектроскопии и термоволновой микроскопии для неразрушающего контроля дефектов водородного происхождения.
- Показана возможность замедления процесса водородной коррозии путем воздействия ускоренных электронов и рентгеновских лучей.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Водород, предварительно введенный в нержавеющую сталь, способствует значительному увеличению дефектности при последующей пластической деформации, в то же время водород, введенный в деформированную нержавеющую сталь не оказывает влияния на дефектность. Это связано с тем, что в процессе деформации насыщенной водородом нержавеющей стали водород диффундирует к зародышам трещин, создавая давление, достаточное для роста трещин, и как следствие, к существенному возрастанию концентрации дефектов; в случае внедрения водорода в деформированную нержавеющую сталь, он захватывается образованными при дефектами, не образуя новых.
2. Облучение электронами и рентгеновскими лучами титана, насыщенного водородом или титана, насыщенного водородом, а затем деформированного до порогового значения (2%), вызывает уменьшение относительной дефектности материала, обусловленное развалом комплексов и аннигиляцией дефектов, стимулированное мигрирующим водородом.
3. Облучение ускоренными электронами и рентгеновскими лучами на деформированный, а затем насыщенный водородом титан, а также на титан предварительно насыщенный, а затем деформированный более чем на 2% сопровождается увеличением относительной дефектности, что

связано с образованием стабильных дефектов в процессе взаимодействия мигрирующего водорода с дефектами, образованными при деформации.

4. Разработана оригинальная экспериментальная методика экспрессного определения содержания водорода в металлах непосредственно в ходе электролитического насыщения водородом.

#### Апробация работы

Материалы диссертации представлялись на XXX, XXXI и XXXII Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2000, 2001 и 2002 гг.), на III международной конференции «Водородная обработка материалов» (Донецк, 2001 г.), на XV Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Москва, 2001 г.), на III Всероссийской конференции молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов» (Томск, 2000 г).

#### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 работ.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы. Работа содержит 144 страницы, включая 68 рисунков и 5 таблиц. Список литературы составляет 104 наименования.

#### **Содержание работы**

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, кратко изложено содержание работы и приведены выносимые на защиту автором положения.

В первой главе приведены физические основы взаимодействия водорода с металлами. Представлен литературный обзор результатов исследований, выполненных различными экспериментальными группами. Обсуждены особенности взаимодействия водорода с титаном и нержавеющей сталью. Рассмотрены факторы, влияющие на скорость наводороживания металлов. Особое внимание уделено факторам, оказывающим влияние на электролитическое насыщение водородом. Показано воздействие растворенного и сегрегированного водорода на механические свойства титана и нержавеющей стали. Описаны типы дефектов, возникающих при проникновении водорода в металлы.

Во второй главе представлены методы которые были использованы для исследования динамики накопления водорода и дефектов в титане и нержавеющей стали.

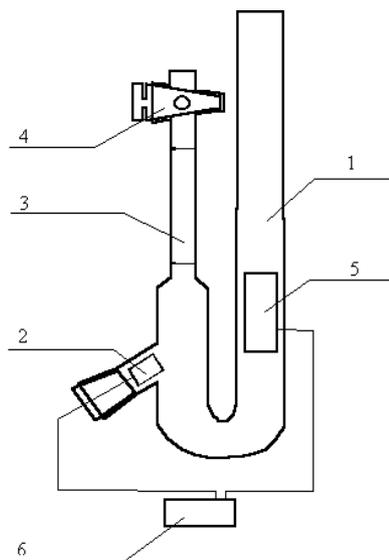
Накопление водорода в объеме изучалось методом вакуумной термодесорбции. Сущность этого метода заключается в полном выделении водорода из анализируемого образца в условиях высокого вакуума с последующим определением состава и количества выделившегося газа. Анализ состава выделяющихся газов проводился с помощью пролетного

масс-спектрометра. Измерение температуры выделения водорода из металла позволяет по формуле Урбаха  $E = \frac{T}{\gamma}$  ( $\gamma = 500 \div 700 \text{ К} \cdot \text{эВ}^{-1}$ )

определять энергию связи водорода с материалом. К недостатку метода следует отнести возможность определения лишь усредненной концентрации водорода по всей массе образца, в действительности водород распределен не равномерно по образцу.

Для подготовки образцов с известным содержанием водорода была разработана методика измерения содержания водорода в процессе электрохимического насыщения. Методика позволяет определять долю растворяющегося водорода в металле относительно всего выделяющегося водорода в любой момент во время электролиза. Схема установки приведена на рис. 1. Установка состоит из U-образной трубки (1) с коленами разного сечения. Насыщаемый образец (2) помещается в наклонный отвод, расположенный в колене меньшего диаметра. По длине узкого колена, на его прямой части, выбирается и калибруется объем (3). Это колено заканчивается краном (4). Анодом (5) служит электрод, расположенный в широком колене. При измерении количества водорода кран (4) перекрывают и измеряют время, за которое водород заполняет калиброванный объем (3).

Рис. 1. Схема установки для измерения содержания водорода:  
 1. U-образная трубка  
 2. Насыщаемый образец  
 3. Калиброванный объем  
 4. Кран  
 5. Платиновый анод  
 6. Источник питания



Масса растворенного водорода определяется по формуле:  $m = \frac{M(t_1 - t_2)I}{zF}$ , где  $m$  - масса водорода;  $M$  - молярная масса;  $t_1$  - время заполнения калиброванного объема в присутствии образца;  $t_2$  - время заполнения калиброванного объема в отсутствии образца;  $I$  - ток электролиза;  $z$  - заряд и  $F$  - постоянная Фарадея. При этом следует учитывать растворимость водорода в воде при температуре насыщения. Для избежания изменения температуры не следует проводить электролиз при высоких плотностях тока, выше  $1 \text{ А/см}^2$ . Количество водорода, которое

должно выделиться за время заполнения калиброванного объема, рассчитывается по закону Фарадея. Установка калибровалась весовым методом с помощью палладиевых и ниобиевых образцов, для которых доля водорода, поглощаемого при электролизе, составляет величину достаточную для использования весового метода.

Процесс проникновения водорода в металлы изучался методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке МС-7201М. В качестве зондирующего использовался пучок ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 5 кэВ, плотностью тока  $0,1 \text{ мА/см}^2$ , площадью сечения с поверхностью –  $2,5 \text{ мм}^2$ . Анализ образцов осуществлялся путем непрерывной записи сигналов токов вторичных ионов с послыльным разрешением около 5 нм и чувствительностью не ниже  $5 \times 10^{-2}$  ат. %. Максимальное время регистрации спектра масс легких элементов не превышало 10 мин. Относительная погрешность измерений не выше 5 %.

Дефекты на поверхности металлов, возникающих в процессе электролитического внедрения водорода, исследовались с помощью оптической и растровой электронной микроскопии.

Дефекты в объеме материалов изучались методами термоволновой микроскопии и электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА).

Метод термоволновой микроскопии основан на измерении параметров распространения тепловой волны при взаимодействии модулированного лазерного луча с материалом. Распространение тепловой волны определяется теплофизическими свойствами исследуемого материала, что позволяет обнаруживать дефекты, влияющие на гомогенное распределение тепловой волны. Ранее этот метод для исследования взаимодействия водорода с металлами не использовался. Метод позволяет наблюдать распределение дефектов на глубине до 2 мм.

Основу исследования электрон-позитронной аннигиляции составляют три методики: измерение времени жизни позитронов, доплеровское уширение аннигиляционной линии (ДУАЛ) и анализ углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ). Исследование временных характеристик электрон-позитронной аннигиляции позволяет измерять распределение электронной плотности в материале, а анализ ДУАЛ и УРАФ – исследовать импульсное распределение электрон-позитронных пар, тем самым исследовать импульсное распределение электронов в веществе. В работе использовались первые две методики. Суть методики исследования временных характеристик ЭПА заключается в измерении скорости счета запаздывающих совпадений между ядерным гамма-квантом (1,28 МэВ), который испускается радиоактивным источником практически одновременно с позитроном, и аннигиляционным гамма-квантом (0,511 МэВ). Временное разрешение использованной нами измерительной системы составляет около 240 пс. Источником позитронов служил радиоактивный изотоп  $^{22}\text{Na}(\beta^+, \gamma)$  с активностью 26,7 мкКюри и энергией позитронов до 500 кэВ. Метод ЭПА позволяет обнаруживать и идентифицировать дефекты на глубине до 150 микрон.

В этой же главе представлен метод обработки аннигиляционных спектров. При анализе временных распределений, учитывая разрешение установки и аннигиляцию позитронов в радиоактивном источнике, спектр  $N(t)$  (рис.2) разлагают на сумму  $i$  экспоненциальных членов, характеризующихся константой распада (скорость аннигиляции  $\lambda_i$ , обратной времени жизни  $\tau_i$ ) и относительной интенсивностью  $I_i$ :

$$N(t) = \sum_{i=1}^K I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \cdot$$

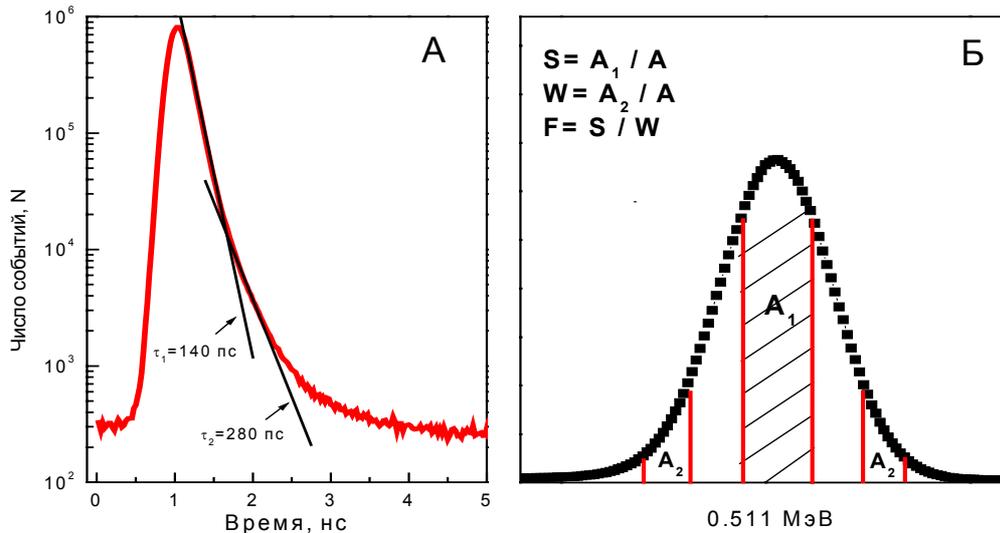


Рис. 2. А- Спектр временного распределения аннигиляции позитронов; Б- Спектр доплеровского уширения аннигиляционной линии

Скорость аннигиляции свободных позитронов в решетке, и число захваченных атомными дефектами материала Определяется следующим выражением:  $\frac{dn_b}{dt} = -(\lambda_b + k)n_b(t)$ ;  $\frac{dn_t}{dt} = -\lambda_t n_t(t) + kn_b(t)$ ,

где  $n_b(t)$  – число позитронов в кристаллической решетке материала (bulk),  $n_t(t)$  - число позитронов захваченных дефектами (trap),  $k$  – скорость захвата позитронов дефектами,  $\lambda_b$  и  $\lambda_t$  – скорость аннигиляции в решетке и скорость аннигиляции в дефекте, соответственно. Полученные таким образом времена жизни и соответствующие им интенсивности позволяют определить тип дефекта и его концентрацию:  $k = \mu C_t = \frac{I_2}{I_1} \left( \frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_t} \right)$ ,

где  $k$  – скорость захвата,  $\mu$  - коэффициент захвата дефектами,  $C_t$  - концентрация дефекта,  $\tau_b$  и  $\tau_t$  - времена жизни, обратные скорости аннигиляции.

При анализе временных распределений аннигиляции позитронов использовалась программа POSITRONFIT [1], и программа «Data acquisition and analysis of positron annihilation spectra» Роланда Унгера,

позволяющие учитывать функцию разрешения установки, а так же аннигиляцию позитронов в материале источника.

Анализ доплеровского уширения аннигиляционной линии осуществлялся путем оценки линейных параметров  $S$  и  $W$ , которые представляют собой отношение центрального пика  $A1$  и крыльев гаусианы  $A2$  к площади всего распределения  $A$  (рис.2), а также параметра  $F$ , равного отношению  $S$  и  $W$  параметров [2].

В третьей главе приводятся результаты исследований динамики накопления водорода в титане и нержавеющей стали при электролитическом насыщении.

Исследования методом вакуумной термодесорбции титана электролитически насыщенного водородом показали, что водород образует с титаном ряд устойчивых соединений с энергией активации от 1,4 до 2,4 эВ. С увеличением времени насыщения при постоянной плотности тока содержание водорода линейно возрастает в интервале от 0 до 240 мин (при плотности  $1\text{А/см}^2$ ), после чего скорость накопления водорода резко снижается (рис.3).

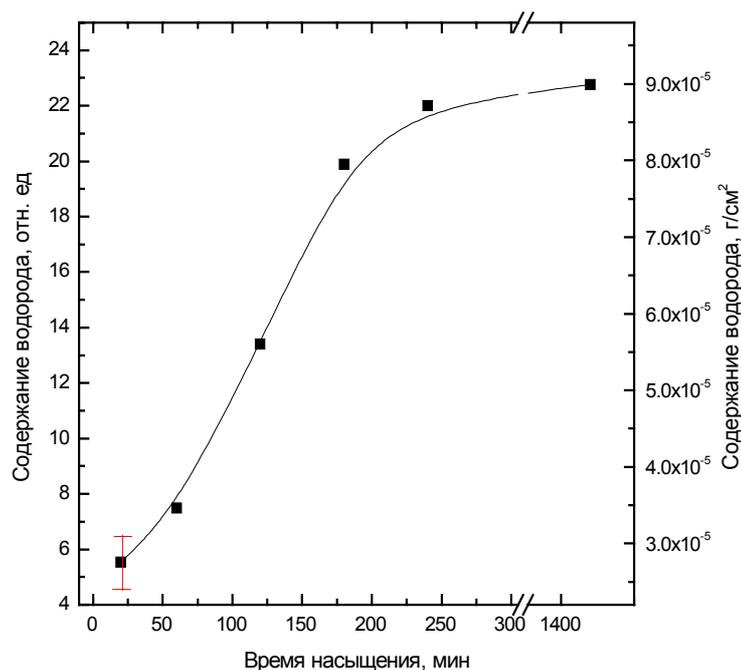


Рис. 3. Количество накопленного водорода в титане от времени насыщения при постоянной плотности тока

Содержание водорода линейно возрастает с увеличением плотности тока из-за увеличения числа разряжающихся ионов водорода.

При постоянном количестве электричества наибольшее количество водорода внедряется при низких плотностях тока (рис. 4), что связано, по-видимому, с отсутствием на поверхности запирающих гидридных пленок, образующихся при более высоких плотностях тока.

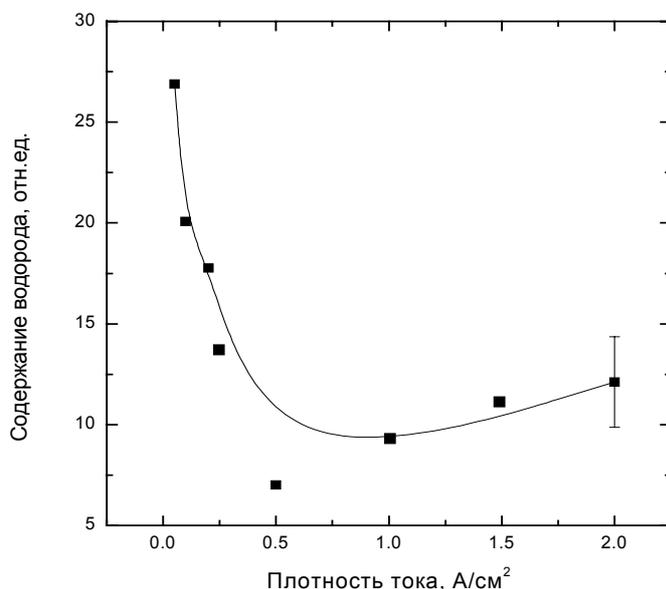


Рис. 4. Содержание водорода в титане при постоянном количестве электричества прошедшем через титан  $dq/dS=7200$  Кл/см<sup>2</sup>

Растворимость водорода в нержавеющей стали существенно ниже растворимости в титане. Измерения показали, что максимально достижимое содержание водорода в нержавеющей стали 10X17H13M2 достигает  $115 \text{ см}^3/100\text{г}$  при плотности тока  $0.2 \text{ А/см}^2$

Изучена динамика накопления изотопов водорода в титане и нержавеющей стали в зависимости от деформации. Показано, что при внедрении водорода после растяжения его остаточное содержание значительно выше, чем в случае наводороживания отожженных образцов (для титана ВТ 1-0 в 1.2 раза, для нержавеющей стали 10X17H13M2 в 3 раза). Это означает, что водород эффективно захватывается созданными при растяжении дефектами. Максимальное содержание водорода наблюдается в образцах, подвергнутых наибольшему удлинению. При длительном насыщении происходит выравнивание значений содержания водорода в деформированных и недеформированных образцах нержавеющей стали.

Проникновение водорода в титан изучалось методом ВИМС. Исследования показали неравномерное распределение водорода по глубине образца при электролитическом насыщении (рис.5). На поверхности образца уже в первые моменты внедрения устанавливается

предельная концентрация водорода. Дальнейшее насыщение приводит к внедрению водорода на большие глубины.

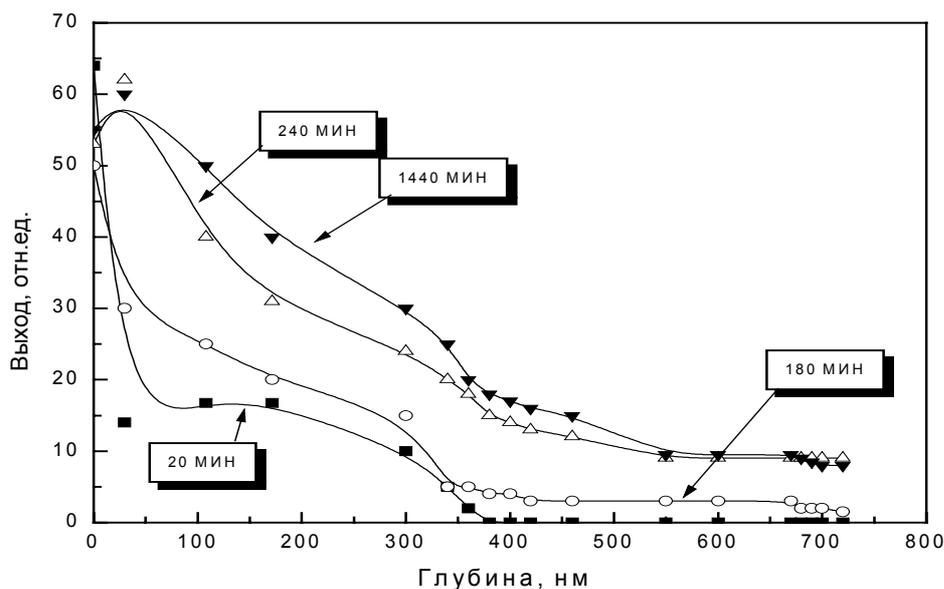


Рис. 5. Профили распределения водорода в титане ВТ 1-0 в зависимости от времени насыщения. Стрелками у кривых показаны времена насыщения. Плотность тока насыщения -  $1 \text{ А/см}^2$

Исследование методом ВИМС образцов, подвергнутых пластической деформации, показало, что при электролитическом насыщении приповерхностные слои деформированных образцов титана насыщаются более эффективно, чем недеформированные, а мелкокристаллические более эффективно, чем крупнокристаллические. Также установлено, что проникновение водорода в металл при деформации происходит путем диффузии, связанной с зарождением микротрещин (и дислокаций), и диффузии по межзеренным границам.

В четвертой главе приведены результаты исследования накопления дефектов в изучаемых материалах.

Исследования, выполненные с помощью оптической и растровой электронной микроскопии, показали, что уже после 2-3 минут электролиза на поверхности титана появляются точечные образования с размерами до микрона. После 20 минутного насыщения происходит полная деградация поверхности титана. Основную долю дефектов составляют высыпание гидридной фазы и блистеры. Исследования, проведенные методом термоволновой микроскопией, показали разрушение титана на значительные глубины. Особое влияние на деградацию поверхности оказывает скорость внедрения водорода. При высоких плотностях тока на поверхности возникают крупные гидридные образования, приводящие к растрескиванию и выкрашиванию поверхности образцов. При низких плотностях тока насыщения после вакуумного отжига поверхность

полностью восстанавливается, за исключением незначительного количества крупных дефектов.

На поверхности нержавеющей стали, в отличие от титана, при времени насыщения менее 60 мин заметной эрозии не наблюдается. При более длительном насыщении (продолжительностью более 4,5 ч) наблюдается вспучивание и шелушение поверхности. Измерения, проведенные с помощью метода термоволновой микроскопии, свидетельствуют, что большая часть водорода связывается границами зерен.

Исследования, выполненные с помощью метода ЭПА, показали, что с ростом времени насыщения титана среднее время жизни позитронов увеличивается. Для анализа вклада разных типов дефектов во временное распределение ЭПА было проведено разложение среднего времени жизни позитронов на две компоненты (рис.6).

Большую долю дефектов составляют точечные дефекты и дислокации ( $\tau < 150$  пс), до 10% от общего числа дефектов составляют крупные трехмерные дефекты ( $\tau > 240$  пс) – кластеры вакансий и микропоры. С увеличением времени насыщения и, следовательно, с увеличением количества растворенного водорода, интенсивность долгоживущей компоненты возрастает. Рост  $S$  параметра ДУАЛ с увеличением концентрации растворенного водорода связан с увеличением числа валентных электронов, что свидетельствует о нахождении водорода в металлах в ионизированном состоянии.

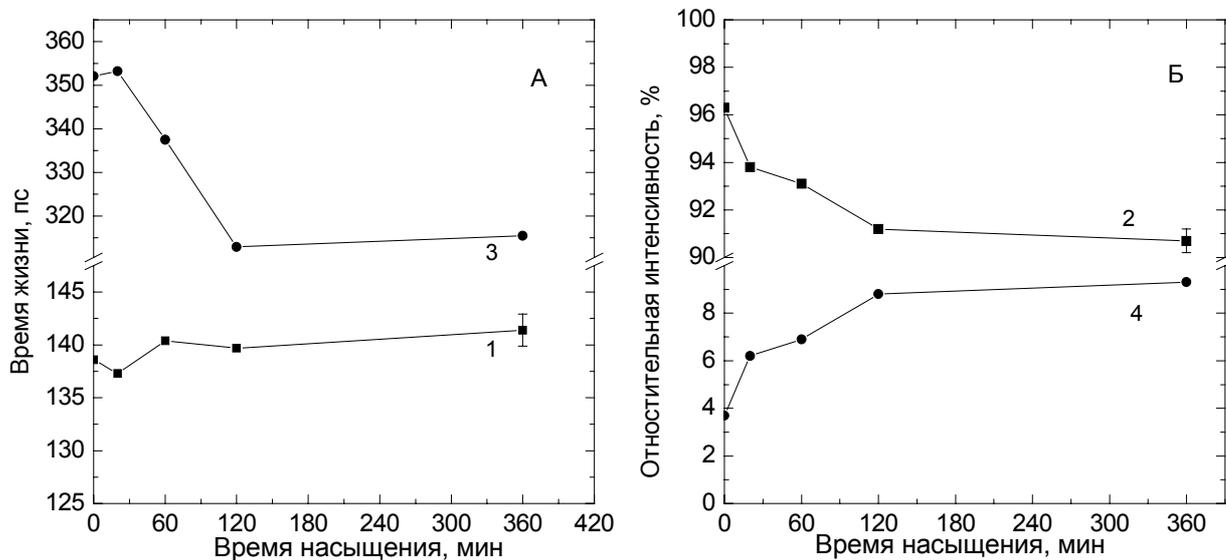


Рис. 6. Влияние длительности насыщения на значение времени жизни позитронов (а) и относительную интенсивность (б) при аннигиляции на вакансиях или дислокациях (короткоживущая компонента, кривая 2, 3) и на вакансионных кластерах или микропорах (долгоживущая компонента, кривая 1, 4)

На примере титана исследовалась возможность удаления водорода и дефектов водородного происхождения в процессе отжига. После вакуумного отжига среднее время жизни позитронов снижалось до значений, наблюдаемых в исходном состоянии, что свидетельствует об устранении, как водорода, так и дефектов им вызванных.

Скорость внедрения водорода существенно влияет на образование дефектов в титане. Измерения, проведенные методом ЭПА, показывают, что дефектность в объеме материала напрямую связана с содержанием водорода. При высоких плотностях тока, когда на поверхности наблюдается образование гидроксида и водород слабо проникает в объем образцов, среднее время жизни позитронов возрастает незначительно. При более низких значениях плотностей тока, когда содержание водорода в объеме достигает предельных значений, среднее время жизни существенно увеличивается.

Для нержавеющей стали среднее время жизни позитронов остается постоянным при длительном времени электролитического насыщения. Двухкомпонентное разложение среднего времени жизни показало, что даже при длительном насыщении водорода в нержавеющей стали не образуется крупных дефектов в заметных количествах.

Исследование нержавеющей стали методом ЭПА свидетельствует, что воздействие водорода на нержавеющую сталь возрастает при дополнительном воздействии пластической деформации. Результаты измерений представлены на рис. 7.

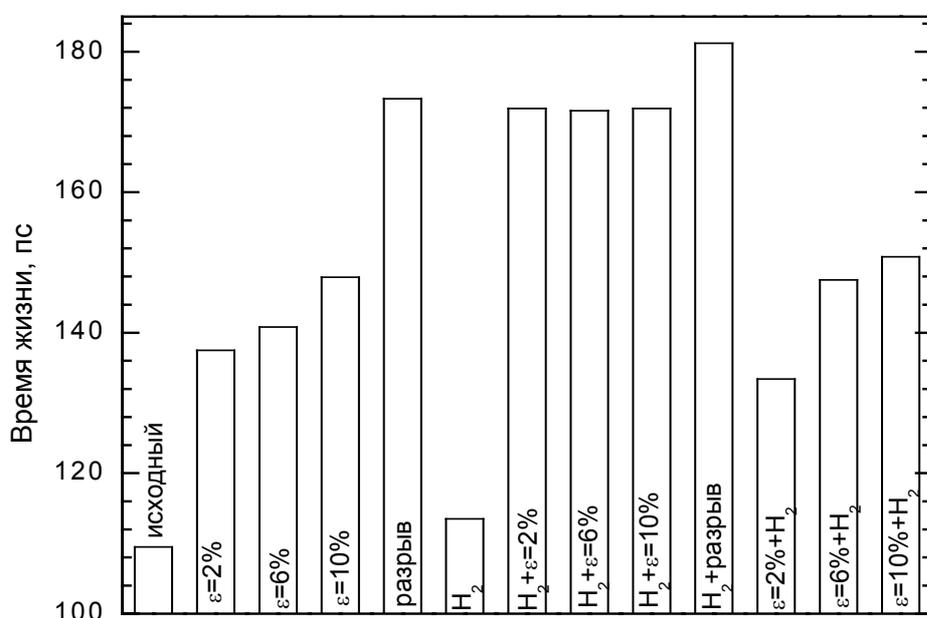


Рис. 7. Диаграмма зависимости среднего времени жизни позитронов от степени деформации

Особую роль играет последовательность воздействий водорода и пластической деформации. Исследовались следующие случаи при

взаимном влиянии водорода и пластической деформации: внедрение водорода в бездефектный образец; внедрение водорода с последующей деформацией материала; внедрение водорода в предварительно деформированный материал. При пластической деформации среднее время жизни позитронов возрастает, что напрямую связано с образованием дефектов в образцах. Наибольшего значения время жизни достигает при разрыве. На образцах, предварительно насыщенных водородом, даже при незначительном растяжении (2%) среднее время быстро возрастает и практически не изменяется до разрыва. Здесь можно говорить о двойственном влиянии растворенного водорода. Растворенный водород диффундирует к зародышам трещины и адсорбируется на ее поверхности, что приводит к уменьшению поверхностной энергии; молекулярный водород, закрепленный в коллекторах, способен создавать значительные давления и приводить к зарождению трещин. Оба этих процесса, вызванные водородом, приводят к уменьшению сопротивления к хрупкому разрушению, часто наблюдаемому в наводороженных материалах. Для случая внедрения водорода после пластической деформации наблюдается та же картина как для деформации без водорода, лишь с той разницей, что в абсолютных единицах среднее время жизни позитронов ниже. Это объясняется захватом водорода дефектами, образовавшимися при деформации. Анализ двухкомпонентного разложения спектра подтверждает сделанные выше предположения. Водород существенно облегчает образование крупных дефектов, доля крупных дефектов (кластерного типа, микропор) в три раза больше в случае предварительного насыщения по сравнению с деформацией без насыщения водородом и деформацией, предшествующей внедрению водорода.

Для титана также отмечена значительная разница при смене последовательности операций деформация-насыщение водородом. Внедрение водорода после деформации не приводит к дополнительным изменениям времени жизни позитронов в титане. По-видимому, водород локализуется вблизи имеющихся дефектов, не производя дополнительных нарушений структуры материала. Происходит лишь незначительное укрупнение дефектов и их миграция. В то же время внедрение водорода перед растяжением приводит к значительному росту  $\tau_{cp}$ . Это означает, что наличие в образце предварительно внедренного водорода увеличивает дефектность при последующей механической деформации (растяжении).

В пятой главе рассмотрено влияние радиационной и термической обработки на дефекты водородного происхождения и дефекты, вносимые при пластической деформации.

После термической обработки наводороженных образцов среднее время жизни позитронов равно времени жизни позитронов в ненасыщенном образце титана. Относительная вероятность аннигиляции позитронов с электронами проводимости и ионного остова также снижается до исходного значения. Это происходит вследствие того, что термический отжиг удаляет весь водород из титана, - как связанный в

гидрид, так и захваченный дефектами, а так же сами дефекты. Уменьшение среднего времени жизни позитронов и F- параметра до исходного значения, независимо от времени насыщения, свидетельствует об обратимом характере дефектов, образующихся при наводороживании в титане.

В отожженных образцах насыщенных водородом и образцах со степенью деформации, после внедрения водорода, менее 2% наблюдается снижение дефектности при облучении электронами, или же дефектность остается на прежнем уровне – при облучении рентгеновскими лучами (рис.8). Облучение электронами и рентгеновскими лучами приводит к увеличению дефектности образцов, которые были предварительно деформированы, а затем насыщены водородом. Также дефектность возрастает в образцах, предварительно насыщенных водородом, а затем деформированных более чем на 2%.

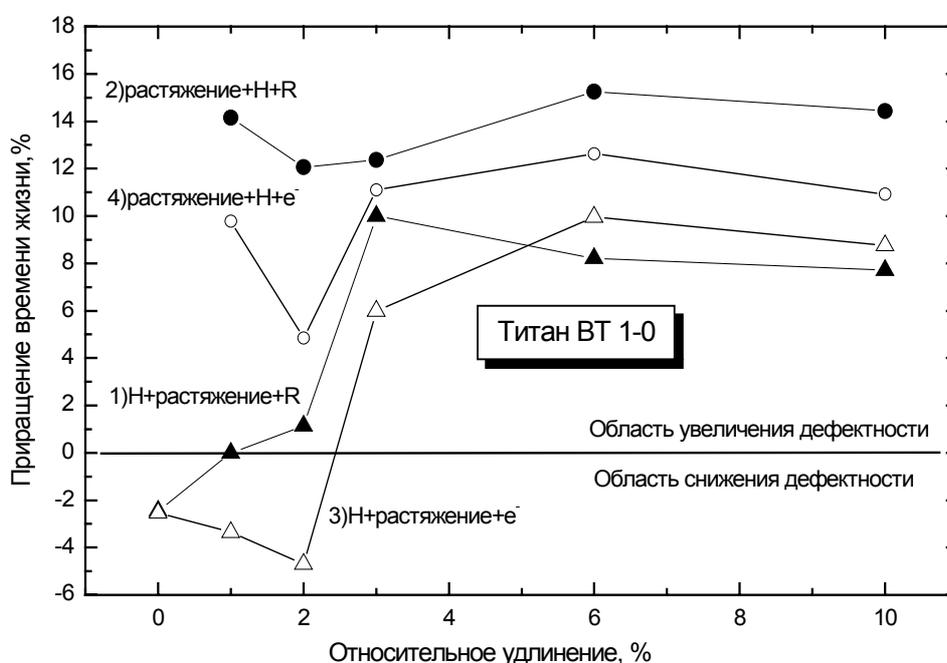


Рис. 8. Относительное увеличение времени жизни позитронов в титане после облучения электронами (кривые 3,4) и рентгеновскими квантами (кривые 1,2) в зависимости от величины относительного удлинения образцов

Облучение электронами и рентгеновским излучением проводили с энергиями ниже порога дефектообразования, поэтому новые дефекты в титане не возникали. Между тем, результаты исследований показывают рост времени жизни позитронов после облучения для образцов, в которых остаточная деформация превышает 2%, что указывает на увеличение дефектности материала. Такой результат может быть связан с интенсивной перестройкой дефектной структуры, направленной на укрупнение имеющихся дефектов или с движением дефектов после облучения из объема образца к поверхности (толщина образца 3000 мкм, а

глубина анализа методом ЭПА 150-200 мкм). Не исключено, что в центре этих образцов образуются области, дефектность которых будет, наоборот, снижаться.

Во всех случаях при облучении наблюдается встречный процесс: образование дефектов и аннигиляция дефектов. При наличии высокой дефектности (при  $\delta > 2\%$ ) процесс накопления дефектов преобладает, поскольку в образце присутствует большое число крупных стабильных дефектов, созданных растяжением, и не исчезающих при аннигиляции. Наоборот, при малых деформациях создается структура, содержащая некоторое оптимальное число дефектов, созданных как растяжением, так и внедрением водорода. Такая структура содержит существенно отличающиеся по типу дефекты: дислокации, возникающие при растяжении образца, гидриды и вакансионные комплексы, возникающие при внедрении атомов водорода. Наиболее вероятно создание такой структуры при внедрении водорода перед растяжением образца, поскольку при наводороживании после растяжения, водород захватывается имеющимися дефектами, оказывая на них, в большей степени, стабилизирующее действие. Релаксацию такой дефектной структуры мы наблюдаем на начальных участках кривых 1, 3 (рис. 8). В процессе и после облучения начинается движение дефектов, стимулированное миграцией водорода, приводящее к аннигиляции дефектов разных типов.

В заключении представлены основные результаты работы.

### **Основные результаты работы и выводы**

1. Разработана оригинальная экспериментальная методика экспрессного определения содержания водорода в металлах непосредственно в ходе электролитического насыщения водородом.
2. Установлены закономерности накопления водорода в титане и нержавеющей стали при электролитическом насыщении в зависимости от плотности тока, времени электролиза и пластической деформации материалов. Показано, что количество вошедшего в титан водорода линейно растет с увеличением плотности тока (50-2000 мА/см<sup>2</sup>) и времени электролиза (0-240 мин). Линейная зависимость количества вошедшего водорода от времени насыщения для нержавеющей стали сохраняется при более длительных временах насыщения.
3. Экспериментально установлено, что скорость проникновения водорода в деформированный и субмикроструктурный титан выше, чем в недеформированный и крупнокристаллический.
4. Установлено, что в титане ВТ1-0 вероятность образования на поверхности крупных дефектов возрастает с ростом плотности тока электролиза.
5. В нержавеющей стали и титане с увеличением степени деформации среднее время жизни возрастает и достигает максимального значения при разрыве. Для случая, в котором

деформация стали или титана предшествовала наводороживанию образцов, качественно наблюдается та же картина, как и для деформации без водорода. При предварительном насыщении водородом стали среднее время жизни резко возрастает и не меняется до разрыва. В титане внедрение водорода перед растяжением приводит к значительному приращению среднего времени жизни позитронов относительно образцов, подвергнутых пластической деформации без воздействия водорода.

6. Термический отжиг удаляет из титана как водород, связанный в гидрид и захваченный дефектами, так и сами дефекты. Уменьшение среднего времени жизни позитронов и F- параметра до исходного значения свидетельствует об обратимом характере дефектов, образуемых при наводороживании в титане.
7. Исследовано влияние облучения электронами и рентгеновскими квантами на дефектность титана. Установлено, что облучение титана, насыщенного водородом или титана, насыщенного водородом, а затем деформированного до порогового значения (2%), вызывает уменьшение дефектности материала, обусловленное развалом комплексов и аннигиляцией дефектов, стимулированное мигрирующим водородом. При облучении деформированного титана, а затем насыщенного водородом, а также титана предварительно насыщенного, а затем деформированного выше порогового значения, наблюдается увеличение дефектности, что связано с образованием стабильных дефектов в процессе взаимодействия мигрирующего водорода с дефектами, образованными при деформации.

**Основные результаты работы представлены в следующих публикациях:**

1. И.П. Чернов, Ю.П. Черданцев, Лидер А.М., Гаранин, Н.Н. Никитенков, М. Крёнинг, Х. Баумбах. Исследование динамики образования трещин в нержавеющей стали и титане при насыщении водородом // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – №2. – С. 18-25.
2. И.П. Чернов, Ю.П. Черданцев, А.М. Лидер, Г.В. Гаранин, Н.Н. Никитенков, М. Крёнинг, А.С. Сурков. Дефекты в титане, инициированные водородом// Физическая мезомеханика. – 2001. – т. 3, №6. – С. 97-103
3. I. P. Chernov, A.M. Lider, G. V. Garanin, A. S. Surkov, N.N. Nikitenkov, M. Kroning, H. Baumbach. DYNAMICS OF DEFECTS ACCUMULATION DURING HYDROGEN CHARGE OF STAINLESS STEEL // Abstracts International Workshop Mesomechanics: foundation and applications. –Tomsk, 2001. – P. 66-67.
4. I. P. Chernov, A.M. Lider, G. V. Garanin, A. S. Surkov, N.N. Nikitenkov, M. Kroning, H. Baumbach. INVESTIGATION OF THE DYNAMICS OF

- DEFECTS ACCUMULATION DURING HYDROGEN CHARGE OF TITANIUM // Abstracts International Workshop Mesomechanics: foundation and applications. –Tomsk, 2001. – P. 67-68.
5. I. P. Chernov, Y. P. Cherdantzev, A. M. Lider, G. V. Garanin, N.N. Nikitenkov. DYNAMICS OF DEFECTS ACCUMULATION DURING HYDROGEN CHARGE OF TITANIUM AND STAINLESS STEEL // The 5 Korea-Russia Int. Symposium on Sci. And Technology. Proceedings KORUS-2001. –Tomsk, 2001. – P. 241-244
  6. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М., Гаранин Г.В., Крёнинг М., Баумбах Х. Накопление дефектов в титане при электролитическом насыщении водородом // Труды Третьей международной конференции «Водородная обработка материалов». –Донецк, 2001. –Часть 2. –С. 357-358
  7. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М., Гаранин Г.В., Крёнинг М., Баумбах Х. Изучение накопления дефектов на поверхности и в объеме нержавеющей стали при электролитическом насыщении водородом. // Труды Третьей международной конференции «Водородная обработка материалов». –Донецк, 2001. –Часть 2. –С. 355-356
  8. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М., Гаранин Г.В., Крёнинг М., Баумбах Х. Эрозия поверхности нержавеющей стали и титана при насыщении водородом //Материалы XV Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью». ВИП-2001. –М., 2001. – Том 1. –С. 175-180
  9. Чернов И. П., Лидер А.М., Черданцев Ю. П., Емельянов Е. В., Тюрин Ю. И., Гаранин Г. В., Сурков А., Нетцельман У., Баумбах Х. Исследование накопления и удаления водородных дефектов при радиационной и термической обработке титана.// Физика и химия обработки материалов. –2002. – №3. –С. 55-59.
  10. Лидер А.М., Гаранин Г.В., Астанин А.А. Использование методов позитронной аннигиляции и термоволновой микроскопии для изучения динамики дефектообразования в насыщенных водородом металлах.// Тезисы докладов III всероссийской конференции молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов». –Томск, 2000. – С.118-119.

### **Список цитированной литературы**

1. Kizkegaard P., Eldrup M. Positronfit: a versatile program for analysis positron lifetime spectra. – Roskilde. – 1971. –23 p.
2. Методы позитронной диагностики и расшифровки спектров аннигиляции позитронов/ Отв. ред. Хабибуллаев П.К. –Ташкент: Изд-во «ФАН» Узбекской ССР. – 1985. – 134 с.