

На правах рукописи



СЮЙ ШУПЭН

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ И
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА ВТ1-0**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

**Научный
руководитель:**

Ларионов Виталий Васильевич
доктор педагогических наук, кандидат физико-математических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:**

Абзаев Юрий Афанасьевич
доктор физико-математических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Томский
государственный архитектурно-строительный
университет», профессор кафедры высшей математики

Михайлов Михаил Михайлович
доктор физико-математических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Томский
государственный университет систем управления и
радиоэлектроники» Лаборатория радиационного и
космического материаловедения, заведующий
лабораторией.

Защита состоится «15» декабря 2021 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук

 **Гынгазов С. А.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время во всём мире осуществляется глобальный переход на водородную энергетику, где ключевыми моментами становятся технологии производства, хранения, транспортировки и извлечение водорода, а также применение водородных энергоносителей в различных секторах экономики. В связи с климатической повесткой такой переход характерен для многих стран Европы и Азии. Отдельные вопросы создания технологий получения, хранения и транспортировки водорода, представлены во многих научных работах. Однако научные основы для безопасного и эффективного использования материалов для указанных выше технологий разработаны не в полной мере. В частности, для вывода накопленного водорода используют тепло- и радиационно стимулированный способы. В этой связи для изучения материалов с целью их применения на практике используется большое число различных методов физического воздействия, вплоть до исследования природы изменения физических свойств. Известные методы исследования свойств твёрдых тел (ТТ), содержащих водород (масс-спектрометрия, тлеющий разряд и др.), ориентированы на поверхностные слои ТТ и требуют дополнительной модификации образцов, которая, как правило, нарушает форму и структуру ТТ. Так, известно, что при нейтронном облучении происходит изменение изотопного состава технического титана. Нами установлено, что в данном случае водород не выделяется из наводороженного титана, как происходит при облучении электронами, а накапливается в нём. Всё указанное требует создания эффективных методов исследования водородосодержащих материалов в отмеченных условиях. Таким образом, приобретают актуальность исследование закономерностей влияния водорода на структуру и электрофизические свойства материалов на примере промышленного титана и поиск эффективных способов воздействия на наводороженные материалы. Для изучения распределения водорода в структуре материала используется метод воздействия переменным магнитным полем (вихревые токи различной частоты) и дополнительно метод термоэдс - интегральный анализ (локальные тепловые воздействия). И в том и в другом случае необходимы параметры, адекватно отражающие изменения свойств наводороживаемых материалов. В первом случае в качестве такого параметра выбран тангенс угла диэлектрических потерь, широко применяемый для исследования свойств плазмы различного вида, полупроводников и т.д. До настоящего времени этот параметр не использовался для систем, содержащих водород. Многие процессы, сопровождающие накопление водорода, требуют оперативного анализа миграции водорода при его накоплении в материалах и т.д., что, например, характерно для изделий, эксплуатируемых в условиях нейтронного облучения. Упомянутые исследования находят отражение в данной работе, в

частности, рассмотрен механизм накопления водорода при облучении титана нейтронами. Водород, который накапливается в междоузлиях решетки, образует водородную подсистему, которая дополнительно существует в поле внутреннего гамма-излучения, сопровождающего облучение нейтронами.

Таким образом, изучение закономерности влияния водорода на титан ВТ1-0 позволит получить на основе экспериментальных методов распределение содержания водорода в титане ВТ1-0 как функцию градиента электропроводности и тангенса угла диэлектрических потерь, а также исследовать дефектность его структуры, влияние миграции на эти процессы, накопление водорода при нейтронном облучении в поле гамма-излучения. Всё вышеизложенное и определяет **актуальность** данного исследования.

Степень разработанности темы. К настоящему времени проблема взаимодействия водорода с металлами (титан) исследована достаточно подробно. Значительный вклад в изучение данной проблемы внесли российские и зарубежные ученые А.А. Ильин, Б.А. Колачёв, И.С. Польшин, Б.А. Калинин, Л.Б. Беграмбеков, В.А. Маркелов, С.А. Никулин, И.П. Чернов, Ю.И. Тюрин, А.М. Лидер, В. Hanson, R. Shimskey, C. Lavender, A. Motta, K.B. Colas и многие другие. Большое внимание уделяется созданию методик исследования этих процессов. Хорошо разработаны методы исследования дефектов, вызванных водородом, в различных материалах методом аннигиляции позитронов (К.П. Арефьев, А.М. Лидер). Что касается водорода, то нет исчерпывающего исследования содержания водорода в объёме материала наиболее эффективными и оперативными методами. Важное значение имеет получение и исследование материалов для защиты от водорода в сочетании с нейтронной защитой в ядерных реакторах. Знание содержания водорода необходимо для проведения оперативных измерений в области регулирования безопасности в многочисленных устройствах, использующих ядерные реакторы. Исходя из этих соображений, определены цель и задачи настоящей работы.

Целью настоящей работы является разработка экспериментальных методов изучения дефектной структуры водородосодержащих материалов и исследование на их основе процессов насыщения материалов водородом, его распределение в объёме, миграции водорода и изучения реакции насыщения титана ВТ1-0 водородом при нейтронном облучении в поле гамма-квантов.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать метод исследования и создать модель исследования распределения содержания водорода в титане ВТ1-0 как функцию градиента электропроводности и тангенса угла диэлектрических потерь.
2. Разработать способ определения структурных превращений в титане при

насыщении водородом, и провести сравнительные исследования и апробацию предложенного способа, используя другие методы исследования.

3. Исследовать миграцию водорода в титане BT1-0 путём создания градиентного распределения водорода в образце титана, выбрав в качестве методов исследования измерение термоэдс и вихревых токов.

4. Разработать способ и исследовать реакцию образования водорода в титане BT1-0 под действием нейтронного облучения в условиях существования поля гамма-излучения для изучения наводороживания титана в этих условиях.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

1. Впервые предложен способ определения послойной концентрации водорода в титане BT1-0 путем измерения тангенса угла диэлектрических потерь вихревых токов. Показано, что диэлектрические потери в титане существенно зависят от содержания водорода в металле.

2. Разработан способ исследования изменения структуры титана BT1-0 в процессе его насыщения водородом. Апробация способа проведена в сравнении с результатами, полученными методом термоэдс и электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА). При этом впервые установлены две характерные области влияния водорода в титане на величину термоэдс. Обнаруженное характерное изменение зависимости термоэдс от концентрации водорода позволяет установить концентрацию водорода в титане, при которой начинается процесс изменения структуры титана BT1-0. Показано, что переход из одного структурного состояния в другое наблюдается уже при концентрациях водорода в титане около 0,05 % по массе. Сопоставление структурно-фазового состояния титанового сплава в виде TiH_2 : 4.04 масс. % TiH : 2.02 масс. % $\text{TiH}_{0,5}$: 1.01 масс. % позволяет осуществлять контроль вида соединений титана с водородом по измерению термоэдс на основе зависимости термоэдс от концентрации водорода в титане.

3. Разработан метод получения неравномерного распределения водорода в наводороженных сплавах путем магнетронного нанесения пленки TiN на часть образца титана, для его последующего наводороживания, исследованы её характеристики, функциональные защитные свойства и исследована миграция водорода в титане методами термоэдс и вихревых токов.

4. Впервые показано, что происходит наводороживание титана при облучении нейронами энергии 0.1 МэВ в условиях гамма-излучения с энергией 889 кэВ и 1120 кэВ, что сопровождается изменением величины термоэдс в титане BT1-0 на 20%.

Теоретическая значимость работы. Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие физики и техники наводороженных систем, в

установление связи между изменением фазового состава металла при наводороживании и термоэлектрическими явлениями, в выявлении влияния нейтронного облучения на процесс насыщения водородом титана, который происходит в условиях существования поля гамма-квантов, в исследования миграции водорода при градиентном распределении водорода, созданного барьерным покрытием сплава.

Практическая значимость работы. Разработанные методы исследования наводороженного титана и созданная модель изучения распределения водорода в материалах создают физическую основу изучения их внутреннего состава, расширяют общую картину закономерностей его изменения после водородной обработки. Как технологическое приложение доказано накопление водорода и предложен метод его анализа в материалах для ядерных реакторов и систем защиты персонала. В практическом плане это определяет измерение накопления примесей в материалах реакторных установок и обеспечивает безопасность персонала обслуживания ядерных установок в условиях возникновения гамма-излучения.

Методология и методы исследования. Объектом исследования являлся титан BT1-0, насыщенный водородом. Наводороживание проводили по методу Сивертса на установке Gas Reaction Controller (Advanced Materials Corporation, USA). Для исследования и измерения плотности дислокации использовались методы рентгеновской дифрактометрии XRD-7000S. Для напыления TiN использовался метод осаждения распылением на установке «Радуга-Спектр» ТПУ. Концентрацию водорода в образцах для обеспечения достоверности результатов определяли с помощью анализатора RHEN602 (LECO, США). Для вихретокового исследования использовалось оборудование INSPECTION SYSTEM ЗМА-II (Германия, Саарбрюккен). Термоэдс измеряли на установке с электродом из золота. Для калибровки определяли термоэдс Cu (1,8 мкВ/К), Pt (-5,3 мкВ/К) относительно Ag (термоэдс 1,5 мкВ/К). Образцы с водородом были дополнительно исследованы с использованием оптического Olympus GX-71 и сканирующей микроскопии (микроскоп Philips SEM 515). Гамма-спектр при облучении нейтронами измеряли на гамма-спектрометре CANBERRA с полупроводниковым детектором из сверхчистого германия. Объем детектора 42,6 кубических см. Энергетическое разрешение детектора равно 1,9 кэВ по гамма-линии с энергией $E = 1,33 \text{ МэВ}$.

Положения, выносимые на защиту:

1. Воздействие многочастотным магнитным полем на титан BT1-0, содержащий водород, изменяет тангенс угла диэлектрических потерь материала, выраженное наличием характерных максимумов, положение которых зависит от

частоты поля и концентрации водорода в материале, что позволяет исследовать послойное содержание водорода в материале и дополнительно определить электропроводность каждого слоя.

2. Метод исследования структуры, концентрации и типа дефектов наводороживания титана VT1-0 в зависимости от концентрации водорода при градиентном воздействии на материал тепловым полем и измерением термоэдс.

3. Метод послойного исследования миграции водорода в наводороженном титане на основе барьерного покрытия TiN, и последующего воздействия многочастотным магнитным полем, при котором каждый слой материала характеризуется наличием характерного максимума вихревого тока, который с течением времени смещается вдоль координаты образца, что позволяет вычислить коэффициент диффузии водорода в зависимости от глубины залегания исследуемого слоя титана VT1-0.

4. Установлен механизм накопления водорода в титане VT1-0, предварительно содержащим водород, при его облучении нейтронами энергии 0.1 МэВ, при котором в отличие от облучения электронами, водород не выделяется, а дополнительно образуется. При этом накопление осуществляется в условиях внутреннего гамма-излучения квантами с энергией 889 кэВ и 1120 кэВ.

Достоверность экспериментальных данных подтверждается согласованностью результатов, полученных разными современными методами, получении экспериментальных данных и их статистической обработки, в сравнениях результатов исследований с теоретическими и экспериментальными данными, опубликованными в отечественной и зарубежной литературе.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований, обработке результатов измерений и их анализе в соответствии с существующими взглядами в области физики конденсированного состояния и исследование содержания водорода, написании статей и тезисов докладов по теме диссертации.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на международных и российских конференциях: Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», ТПУ, г. Томск, 2017, 2018, 2019 2020 г.; V международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение», ТПУ, г. Томск, 2018 г.; The 2019 International Conference on Metals and Alloys, г. Пекин, 2019 г. X Международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный

опыт подготовки кадров», г. Томск, 2020 г.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 11 работах, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 6 статей в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science из них 2 статьи в журналах Q1 и Q2.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников литературы, включающего 167 наименований. Общий объем диссертации составляет 126 страниц, включая 57 рисунков, 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень разработанности темы, сформулирована цель и задачи работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены основные вопросы изменения свойств системы водород-металлы при наводороживании. Представлены известные литературные данные по взаимодействию водорода с титаном ВТ1-0. Описаны факторы, оказывающие влияние на миграцию водорода, поведение дифракционных пиков при наводороживании металлов, на процесс наводороживания металлов, в частности на их электрофизические свойства, включая нейтронное взаимодействие с изотопами титана в плане исследования свойств водородной

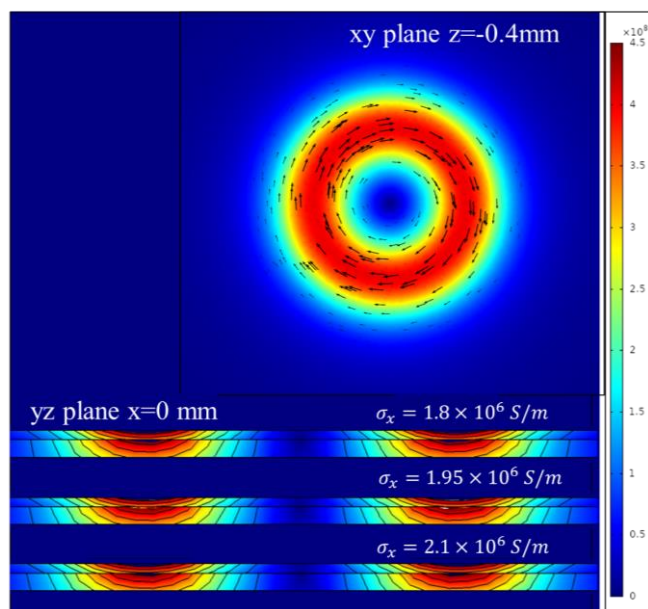


Рисунок 1. Моделирование распределения плотности вихревых токов в образцах титана ВТ1-0 с различной слоистой электропроводностью

подсистемы. На основе проведенного литературного обзора сформулированы основные задачи и цель исследования.

Во второй главе рассмотрен метод исследования послойного распределения водорода в титане ВТ1-0. Этапы исследования включали: 1. Исследование распределения плотности вихревого тока в образцах титана ВТ1-0 с послойной электропроводностью на основе решения уравнения Максвелла с последующей визуализацией результатов. 2. Построение модели послойного анализа водорода вихрековым (ВТ) методом. 3. Выбор

и исследование параметров, отражающих распределение H_2 по глубине (по положению слоя) образца: а) исследование электропроводности по току и напряжению на датчике анализатора, б) исследование роли тангенса угла диэлектрических потерь в) экспериментальные доказательства полученных выводов. Показано, что тангенс угла диэлектрических потерь в титане существенно зависит от содержания водорода в металле. Проведено исследование зависимости электропроводности титана от концентрации водорода в титане. С этой целью моделировали изменение

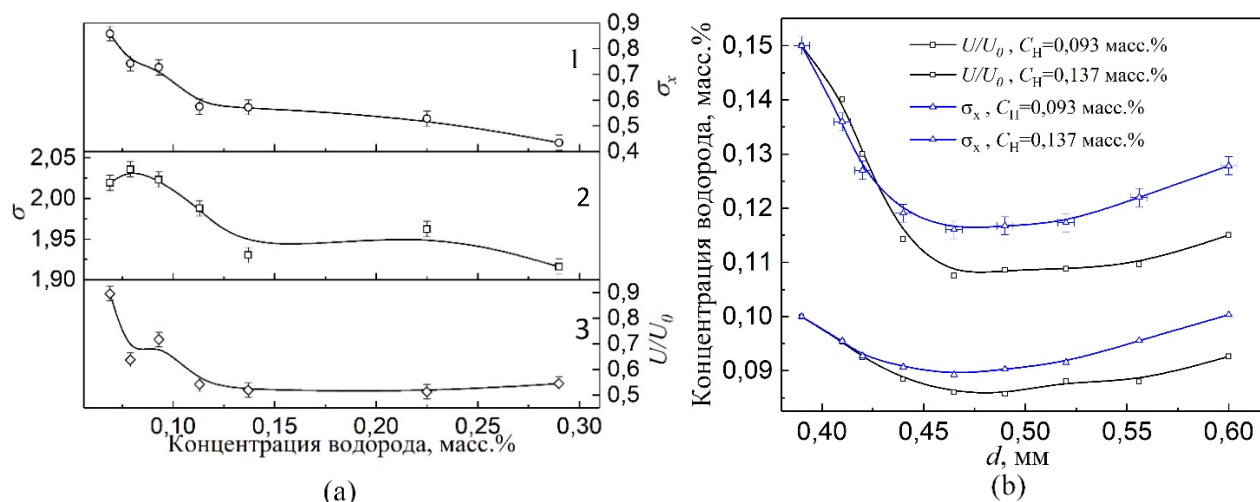


Рисунок 2. Зависимости (а) изменения электропроводности титана BT1-0 от концентрации водорода: 1- электропроводность образцов титана σ_x на частоте 500 кГц, 2 – электропроводность титана σ , полученная четырехзондовым методом, 3-

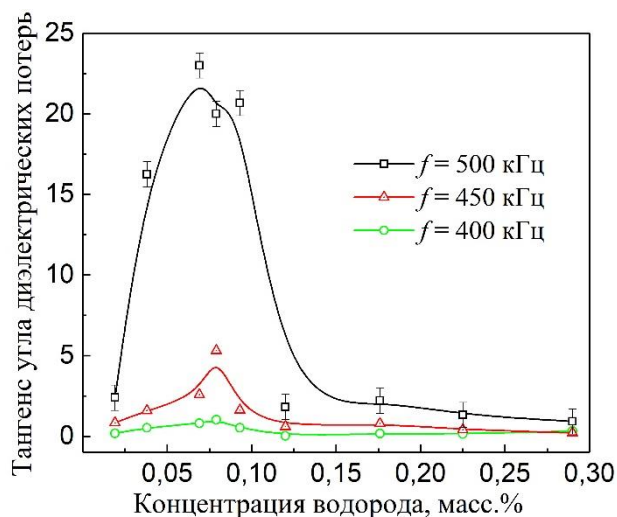


Рисунок 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от концентрации водорода при различных частотах ВТ

зависимость относительного изменения амплитуды напряжения на вихретоковом датчике U/U_0 , (б) – зависимость относительного сигнала U/U_0 и σ_x по толщине образца при различных концентрациях водорода C_H .

плотности вихревых токов в образцах титана BT1-0 с различной слоистой электропроводностью (рис. 1) методом конечных элементов по программе «Comsol». Результаты моделирования влияния электропроводности на вихревой ток представлены на рис. 1. Из рис. 1 следует, что величина

вихревого тока существенно зависит от электропроводности σ_x титана и соответственно от концентрации водорода. Анализ влияния водорода в титане BT1-0 на величину вихревых токов (BT) экспериментально проведён с использованием INSPECTION SYSTEM ЗМА-II. Дополнительно влияние водорода на удельное сопротивление проанализировано четырехзондовым методом. Как следует из графиков рис. 2 (а) наблюдается удовлетворительная корреляция всех изученных параметров σ , σ_x , U/U_0 от концентрации водорода. Из графика рис. 2 (б) можно определять концентрацию водорода на различной глубине образца, используя вертикальные и горизонтальные секущие, измеряя параметры U/U_0 . Это требует создание дополнительных номограмм.

Эти исследования позволили разработать модель и метод послойного определения содержания водорода в титане BT1-0 посредством измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$. Данный метод и модель оказывается свободным от указанных выше недостатков. Зависимость между тангенсом угла диэлектрических потерь и концентрацией водорода показана на (рис. 3). Максимум этой зависимости является функцией C_H и частоты вихревых токов (BT). Чем больше концентрация водорода в образце титана, тем больше величина тангенса угла диэлектрических потерь.

В третьей главе приведено описание разработанного метода изучения изменения дефектности структуры титана BT1-0 в процессе его насыщения водородом. Предварительно обсуждены результаты измерения содержания водорода в титане BT1-0 посредством термоэдс как интегральной характеристики электрических свойств сплава. Данные результаты позволяют проследить за изменением структуры титана после и в процессе его наводороживания. Например, при достижении содержания водорода 0,05 масс.% в образцах, наблюдается точка перегиба на графике термоэдс, что свидетельствует об образовании гидридов при данной концентрации водорода. Изменение фазового состава дополнительно определено по изменению плотности и характере распределения дислокаций по уширению линий дифрактограммы. Наблюдается увеличение плотности дислокации при увеличении концентрации водорода. Плотность дислокаций составляет приблизительно 10^{14} м^{-2} . На кривой температурной зависимости термоэдс

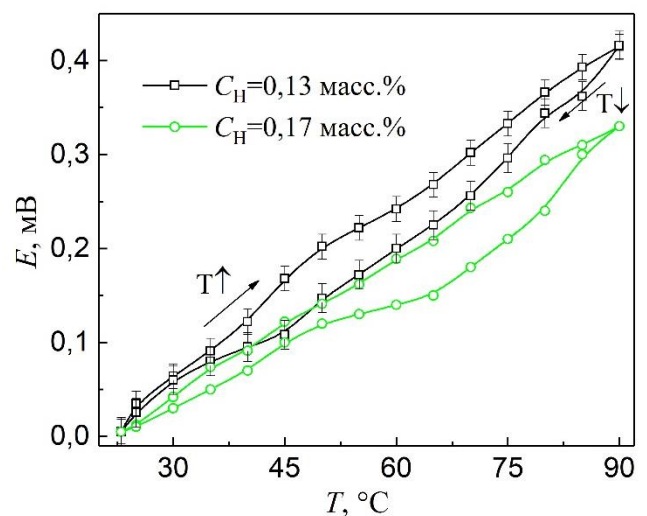


Рисунок 4. Температурный гистерезис термоэдс циркония Э110 с различным содержанием водорода

появляется петля (рисунок 4), площадь которой зависит от концентрации водорода в сплаве.

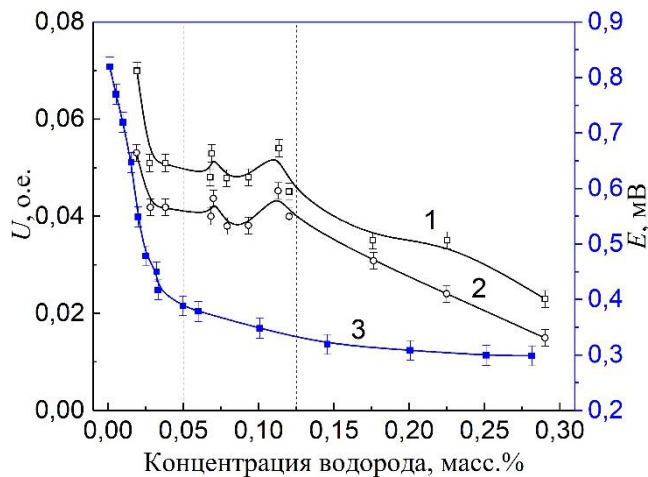


Рисунок 5. Сравнение результатов термоэдс и вихревого тока для титана BT1-0 при различной концентрации водорода (1 - 550 кГц, 2 - 600 кГц, 3 - термоэдс для BT1-0)

Из сравнения данных для титана с различным содержанием водорода, полученных методом вихревых токов, и по данным термоэдс (рис. 5), следует, что термоэдс резко изменяется при низких концентрациях ($< 0,05$ масс.%); а при средних концентрациях ($0,05 < C_H < 0,125$ масс.%), изменение термоэдс становится меньше; при высоких концентрациях ($> 0,125$ масс.%), термоэдс слабо изменяется с увеличением концентрации. Это соответствует результатам, полученным вихретоковым методом.

Анализируя результаты измерения термоэдс титана BT1-0, можно сказать, что метод термоэдс обладает большей чувствительностью по отношению к водороду.

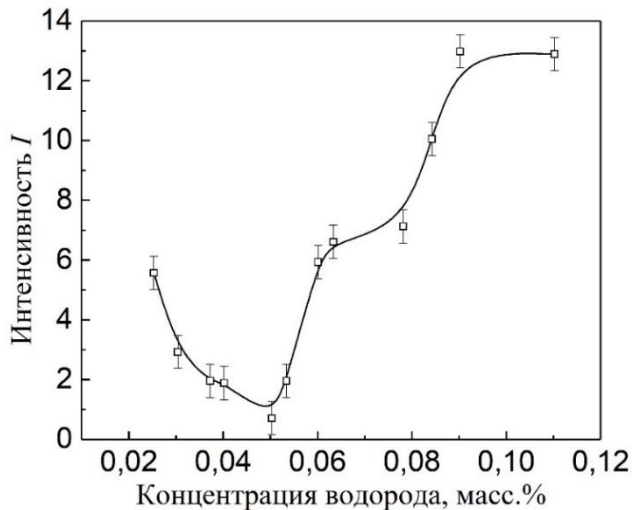


Рисунок 6. Изменение интенсивности долгоживущей компоненты метода ЭПА при увеличении концентрации водорода в титане BT1-0 [1]

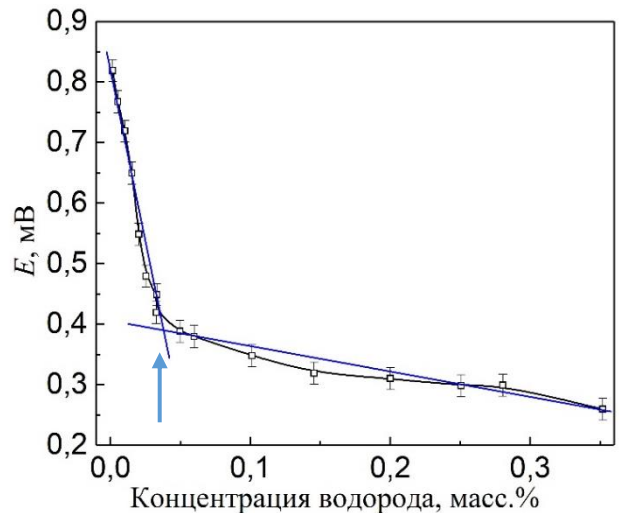


Рисунок 7. Зависимость величины термоэдс ($T = 100$ °C) от концентрации водорода в титане BT1-0.

Апробация способа проведена в сравнении с результатами, полученными методом электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА). При этом впервые установлены две характерные области влияния водорода в титане на величину термоэдс (рис. 6 и рис.7). Обнаружено характерное изменение зависимости

термоэдс от концентрации водорода. В результате найдена концентрация водорода в титане, при которой начинается процесс изменения структуры титана ВТ1-0. Показано, что переход из одного структурного состояния в другое наблюдается уже при концентрациях водорода в титане около 0,05 % по массе. Сопоставление структурно-фазового состояния титанового сплава в виде TiH_2 : 4.04 масс. % TiH : 2.02 масс. % $\text{TiH}_{0.5}$: 1.01 масс. % позволяет осуществлять контроль вида соединений титана с водородом по измерению термоэдс на основе зависимости термоэдс от концентрации водорода в титане.

Относительное изменение величины термоэдс $\Delta E/E$ можно получить по формуле:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{3\pi^2 \hbar Q}{e^2 k_F^2 \rho} \left(\frac{\Delta x}{x} - 1 \right) \quad (1)$$

где $x = -\frac{k_F}{2} \left(\frac{d \ln \rho_0}{dk} \right)_{k=k_F}$, $\Delta x = -\frac{k_F}{2Q} \left(\frac{dQ}{dk} \right)_{k=k_F} - 1$, Q – транспортное сечение рассеяния электронов на дефекте; k_F – волновой вектор на поверхности Ферми; ρ – удельное сопротивление металла; e – заряд электрона; $\hbar$ – постоянная Планка.

Как следует из формулы (1) величина термоэдс после наводороживания титана тесно связана с поперечным сечением рассеяния дефектов в титане и проводимостью гидроида. Поскольку водород накапливается в титане, значение его относительного сечения рассеяния можно определить, как величину $\Delta x/x$. Среди них изменение удельного сопротивления, вызванное накоплением водорода, является очень важным фактором, то есть изменение плотности носителей, вызванное накоплением водорода, имеет большое влияние на значение термоэдс. В то же время наличие дефектов вызывает возможную смену знака производной dQ/dk . Это также показывает, что дефекты, вызванные водородом, вызывают изменение знака термоэдс, что типично и для титана ВТ1-0. Дефекты, вызванные водородом, а именно образование химического соединения водорода с титаном и фазового перехода $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma + \delta$ является причиной резкого изменения термоэдс (рис. 7).

Характер измерения структуры титана при наводороживании прослеживается при анализе уширения линий дифрактограмм. Изменение ширины линий (FWHM) вызвано возможными тремя причинами: дислокации вызывают вращение кристаллической решетки, тем самым непосредственно расширяя FWHM; дислокации нарушают равномерное распределение кристалла и делают угол Брэгга кристалла неравномерным; в сильно деформированных кристаллах между кристаллическими зернами образуются внешние стенки, что приводит к

увеличению размера кристалла. Полуширина FWHM $\beta_m(hkl)$ полученная по методу XRD равна

$$\beta_m^2(hkl) = \beta_0^2(hkl) + \beta_d^2(hkl) + \beta_\alpha^2(hkl) + \beta_\epsilon^2(hkl) + \beta_L^2(hkl) + \beta_r^2(hkl) \quad (2)$$

где $\beta_0(hkl)$ является собственной шириной для исследуемого кристалла, $\beta_d(hkl)$ является собственной шириной для первого кристалла (в случае двухкристаллического дифрактометра) или монохроматора Бартельса (в случае пятикристалльного дифрактометра), $\beta_\alpha(hkl)$ это уширение, вызванное угловым вращением при дислокациях, $\beta_\epsilon(hkl)$ – расширение, вызванное деформацией дислокации, $\beta_L(hkl)$ - это расширение из-за размера кристалла, $\beta_r(hkl)$ это расширение из-за кривизны образцов.

Если влияние расширения кривизны и размера кристалла незначительно на полуширине ($\beta_L^2, \beta_r^2 \ll \beta_m^2$), то:

$$\beta_m^2(hkl) - \beta_0^2(hkl) - \beta_d^2(hkl) = \beta_{adj}^2(hkl) \quad (3)$$

где β_{adj}^2 является уширение дислокации в образце.

Таким образом, плотность дислокаций N_d может быть рассчитана по формуле:

$$N_d = \frac{\pi \beta^2 c t g^2 \theta}{16 b^2}, m^{-2} \quad (4)$$

где β уширение линий спектра рентгеновских лучей, θ – угол соответствующий максимуму рентгеновской линии, b - вектор Бюргерса.

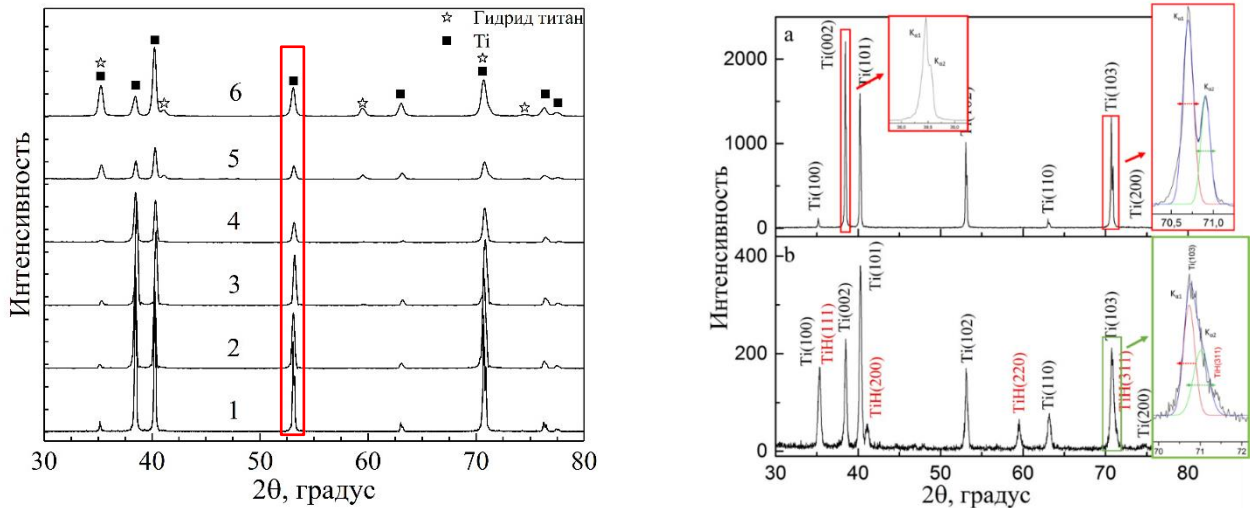


Рисунок 8. Фазовая XRD диаграмма титана BT1-0 с разной концентрацией водорода: 1- 0,038 масс.%, 2- 0,120 масс.%, 3- 0,225 масс.%, 4- 0,562 масс.%, 5- 0,669 масс.%, 6 - 0,789 масс.% (слева) и пример разделения линий и их полуширина для титана с концентраций водорода а – 0,038 масс. %, б – 0,669 масс. % (справа)

На рисунке 8 дана фазовая XRD диаграмма титана BT1-0 и пример разделения соответствующих линий спектра на отдельные линии. По результатам XRD отмечен четкий пик гидрида титана при концентрации водорода 0,669 масс.%. При низких концентрациях (менее 0,1 масс. %) пик титана очень четкий, а форма пика титана становится шире, пиковая интенсивность становится меньше при увеличениях концентрации водорода в титане, что указывает на постепенное образование гидрида титана.

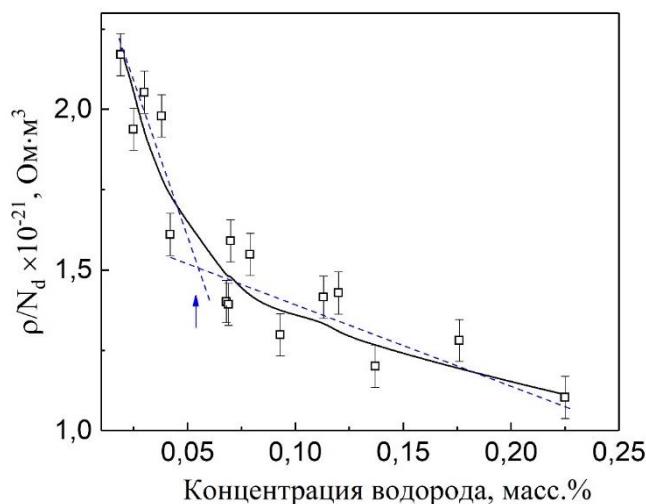


Рисунок 9. Зависимость относительного числа дефектов от весового содержания водорода в титане BT1-0

Из анализа изменения термоэдс в сочетании с изменением плотности дислокаций следует, что образование внутренних дефектов, вызванных водородом, влияет на изменение структуры титана.

На рисунке 9 показано, что относительное число дефектов, повторяет зависимость термоэдс от концентрации водорода (рис. 7). Здесь рассеяние заряда в основном связано с сечением рассеяния и концентрацией носителей заряда. Исследования показали (А. С. Каролик, 1993), что

изменения этих двух параметров связаны с проводимостью и плотностью дислокаций следующим формулой:

$$\frac{\rho}{N_d} = \frac{\hbar k_F \Omega_a Q}{n_s e^2} \quad (5)$$

Удельное сопротивление и плотность дислокаций можно измерить известными методами (четырёхзондовый метод для сопротивления; рентгеноструктурный метод для плотности дислокации), поэтому о надежности метода термоэдс можно судить по сравнению этих параметров. Таким образом, метод термоэдс обладает высокой чувствительностью для измерения содержания водорода в титане.

В четвертой главе приведены результаты исследований миграции водорода в образцах титана BT1-0. Для этого в исследованных образцах создавалась неоднородность концентрации водорода. С этой целью разработан способ неравномерного наводороживания сплавов. Для получения неоднородности концентрации водорода в образцах использовались покрытия TiN толщиной 1-2.6

мкм, сформированные методом магнетронного распыления, а затем проводилось наводороживание не покрытых пленкой частей пластины. Полученный таким образом образец исследуется интегрально по длине образца методом термоэдс и дополнительно как по длине, так и по толщине образца методом вихревых токов (ВТ), включая измерения удельного сопротивления наводороженных образцов. Результаты измерений представлены в таблицах 1 и 2 и на рисунках 10-12.

Таблица 1. Значения термоэдс и удельного сопротивления титана BT1-0

Положение зонда X, см	1 (без TiN)	3	5	7	9
Термоэдс, мВ (T=62 °C)	0,14	0,135	0,138	0,141	0,14
Уд. сопротивление, мкОм.м (T=24 °C)	0,315	0,316	0,318	0,303	0,312

Таблица 2. Распределение термоэдс в пластине титана BT1-0

Положение зонда X, см (T=62 °C)	1	3	5	7	9
До наводороживания, E, мВ	0,141	0,138	0,142	0,141	0,140
После наводороживания (5 час), E, мВ	0,188	0,156	0,139	0,142	0,138
Через 2160 час., E, мВ	0,155	0,153	0,150	0,145	0,143

Результаты измерений приведены на рисунке 10. После наводороживания содержание водорода в части с покрытием медленно уменьшается. Чем больше координата X (расстояние от начальной части гидрирования), тем больше сигнал ВТ датчика.

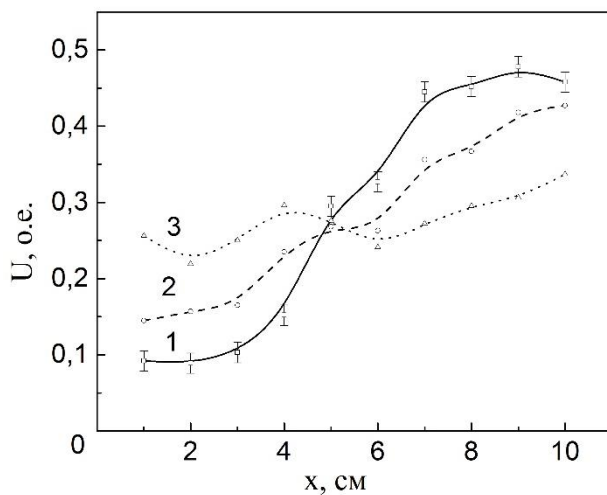


Рисунок 10. Зависимость изменения напряжения вихретокового датчика от координаты его положения на титановой пластине для частоты $f = 50$ кГц (1 - $t = 1,5$ часа, 2 - $t = 48$ часов, 3 - $t = 96$ часа)

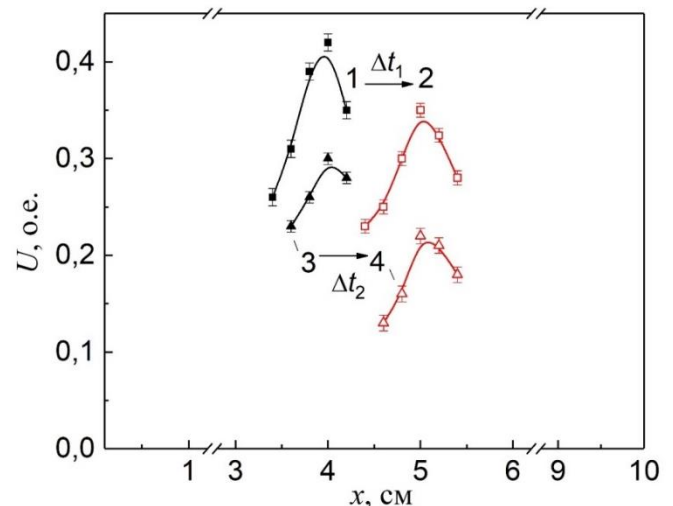


Рисунок 11. Изменение сигнала на датчике при воздействии на титан высокочастотным магнитным полем (1, 2 - $f=350$ kHz; 3, 4 - $f=150$ kHz, $\Delta t_1 = 96$ час $\Delta t_2 = 144$ час)

Максимум напряжения на датчике магнитного спектрометра при миграции смещается противоположно градиенту концентрации водорода в титане. Его положение дополнительно зависит от частоты возбуждающего магнитного поля и соответственно от глубины проникновения поля в материал (рис.11). Коэффициент диффузии может быть определен по формуле Бэррера $t = h^2/6D$. Ниже приведены примеры вычисленных значений коэффициента диффузии для частот 150 кГц и 350 кГц соответственно. Предполагается, что это происходит вследствие различия в концентрации водорода в слоях.

$$D_1 = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}; D_2 = 3.1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Обнаруженные различия характерны и для других координат образца. Таким образом, мы предполагаем, что данный метод исследования миграции водорода носит универсальный характер.

Как видно из рисунка 12 (а), термоэдс при $X = 1$ см имеет наибольшее значение. Затем её величина уменьшается с увеличением X . С течением времени её значение не возвращается к первоначальному. Величина термоэдс становится равной во всех точках образца, что позволяет судить о равномерном распределении водорода по образцу титана уже через 140-150 часов.

Показано, что значения термоэдс характеризуют распределение водорода в титановой пластине (рисунок 12b). Из таблицы 2 видно, что через 2160 час. значения термоэдс становятся одинаковыми по всей длине титановой пластины. Таким образом, процесс миграции практически завершён за время 144 час. Т.е. по изменению величины термоэдс и ВТ вдоль координаты образца можно оценить процесс миграции водорода в исследуемых сплавах.

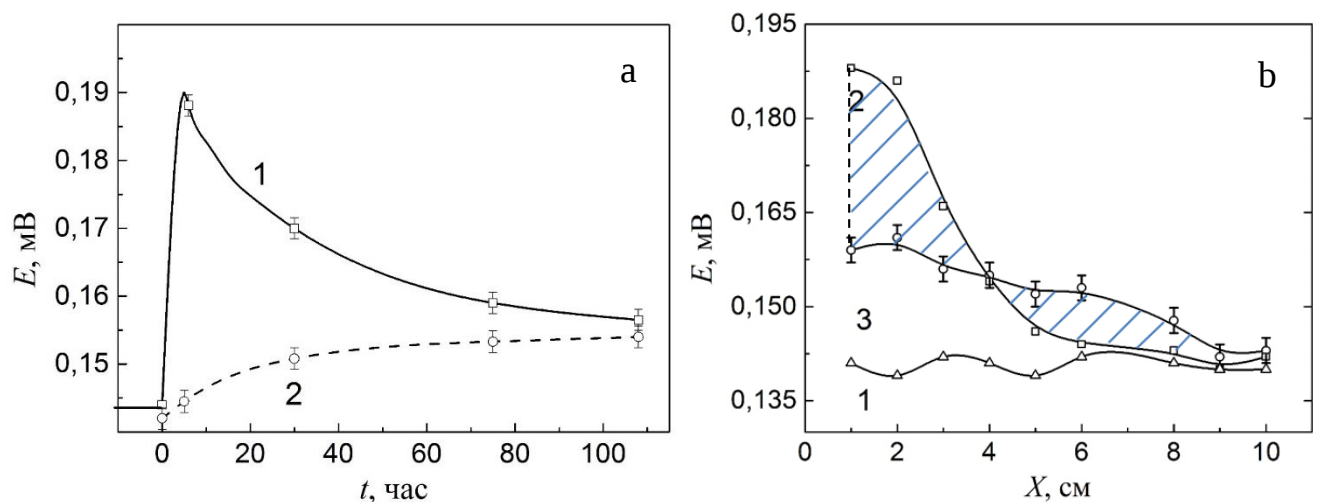


Рисунок 12. Изменение значений термоэдс во времени (1 - $X = 1$ см, 2 - $X = 5$ см) (а). Распределение термоэдс титановой пластине (b) (1 - до наводороживания, 2 - после наводороживания до 1,5 часов, 3 - до 144 часа, $T = 62^\circ\text{C}$)

В пятой главе представлены результаты исследования облучения

нейтронами с энергией 0,1 МэВ наводороженного титанового сплава VT1-0. В этом случае происходит ядерная реакция $Ti_{22}^{46} + n_0^1 \rightarrow Sc_{21}^{46} + p_1^1 + \gamma$, которая сопровождается увеличением концентрации водорода в образцах титана и наличием гамма-квантов с энергией 889 кэВ и 1120 кэВ. Процесс исследовался измерением величины термоэдс, изменение которой составляет до 20%.

После облучения образцы анализировали на анализаторе CANBERRA. Гамма спектры облученных нейтронами образцов титана VT1-0 с различным содержанием водорода от 0% до 0,07% весовых процентов отличаются площадью пика. Площадь пика Sc_{22}^{46} с энергией 889 кэВ равна $1,7 \times 10^4$, а с энергией 1120 кэВ – $1,3 \times 10^4$. Образец с содержанием $C_H = 0,07$ масс.%. Площадь пика Sc_{22}^{46} с энергией 889 кэВ равна $1,9 \times 10^4$, а с энергией 1120 кэВ – $1,5 \times 10^4$. Образец с содержанием $C_H = 0,06$ масс.%. Площадь пика Sc-46 с энергией 889 кэВ равна $1,7 \times 10^4$, а с энергией 1120 кэВ – $1,3 \times 10^4$. Образец ($C_H = 0$). Площадь пика Sc46 с энергией 889 кэВ равна $1,4 \times 10^4$, а с энергией 1120 кэВ – $1,5 \times 10^4$. Образец ($C_H = 0,05$ масс.%). Площадь пика Sc-46 с энергией 889 кэВ равна $1,95 \times 10^4$, а с энергией 1120 кэВ – $1,55 \times 10^4$.

Как пример в случае внешнего облучения гамма квантами с энергией 1 МэВ и электронами, наблюдается нерегулярная дефектность структуры образца титана VT1-0. Появляются области изменения структуры размером до 8-10 мкм. Эти изменения носят вид кратеров. Возможен выход водорода из образца через кратеры.

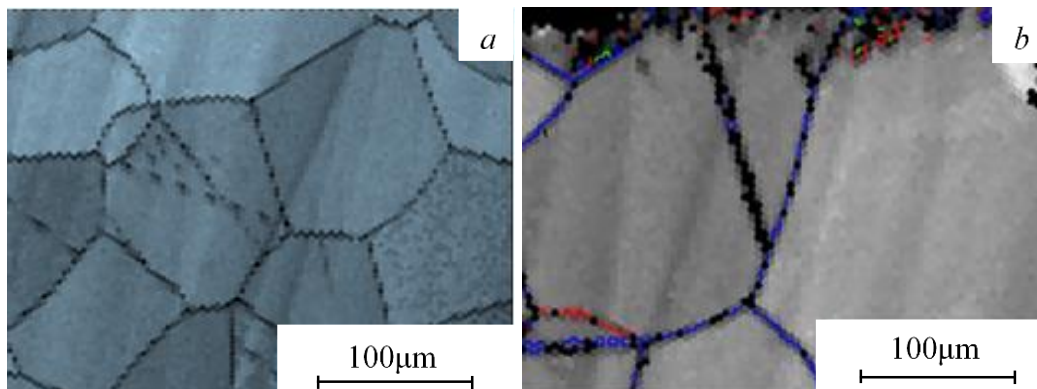


Рисунок 13. Дифракция обратного рассеяния электронов (EBSD) карта микроструктуры боковой грани технического титана VT1-0. а – до облучения и б – после облучения нейтроны.

Для изучения структуры облученного нейтронами титана применен метод дифракции обратно рассеянных электронов. Методом дифракции обратно отраженных электронов (ESBD) определили тип и ориентацию кристаллической решетки локально в каждой точке образца титана. Локальность при изучении

массивных образцов составляет ~ 30 нм, т.е. зерно размером от 100 нм может быть надежно диагностировано. Анализ EBSD-карт зеренной структуры образцов ВТ1-0 до и после облучения нейтронами приведен на рисунке 13. Видно, что возникают некоторые внутренние напряжения в облученных образцах. Отмечено увеличение среднего размера приповерхностных зерен. В данном случае в отличие от облучения электронами в титане не наблюдается приповерхностных эффектов. В таблице 4 приведены результаты измерения термоэдс титана ВТ1-0 до и после облучения нейтронами.

Таблица 4. Изотерма (334 К) термоэдс наводороженного титана ВТ1-0 до и после облучения нейтронами

C_H , масс. % (до)	0,01	0,042	0,05	0,06	0,07
E , мВ (до)	0,346	0,315	0,176	0,123	0,123
E , мВ (после)	0,169	0,162	0,141	0,109	0,103
C_H , масс. % (после)	0,016	0,05	0,07	0,072	0,086

В первой строке таблицы приведена концентрация водорода в образцах титана ВТ1-0. Во второй строке таблицы даны термоэдс этих образцов титана ВТ1-0 до нейтронного облучения, а в третьей строке - термоэдс этих образцов после нейтронного облучения.

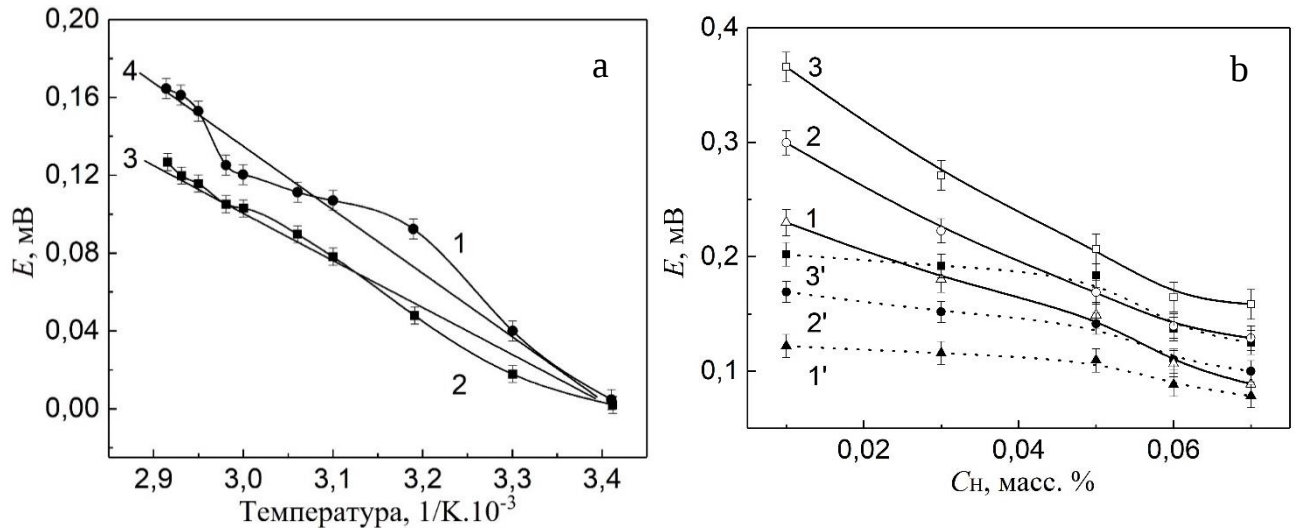


Рисунок 14. (а) – Зависимость термоэдс титана ВТ1-0 от обратной температуры (1- необлученный титан, 2 - облученный титан, 3, 4 - касательные к кривым 1 и 2). Концентрация водорода в титане равна 0,07 масс. %. (б) – Зависимость термоэдс от концентрации водорода в ВТ1-0 до облучения резонансным нейтронами ((1) – $T = 50$ °С, (2) – $T = 60$ °С, (3) – $T = 70$ °С) и после облучения нейтронами ((1') – $T = 50$ °С, (2') – $T = 60$ °С, (3') – $T = 70$ °С)

Наблюдается увеличение разности значения термоэдс с увеличением

температуры. Эффективная энергия проводимости E в необлученном титане равна 0,17/0,5, для облученного 0,122/0,5 мВ.К и соответственно изменяется на 30 %. Термоэлектрический перенос электронов в титане ВТ1-0 после нейтронного излучения можно объяснить по рассеянию примесных атомов и точечных дефектов и накопление носителей в титане. Нелинейность зависимости $E(T)$, зафиксированная в экспериментах, может свидетельствовать о рассеянии на фононах (акустических или оптических). Для облученного титана ВТ1-0 (1', 2', 3') наблюдается большой перегиб кривых $E(C_H)$ по сравнению с необлученным с общим уменьшением термоэдс в первом случае. Стоит отметить, что при нейтронном облучении титана водород не выделяется из образца, а накапливается в нем. В этом состоит отличие от электронного облучения титана, при котором происходит значительное увеличение скорости выделения водорода.

При высоких концентрациях водород в титане обычно имеет два состояния: твердый раствор и гидрид. Было отмечено, что при исследовании титановых сплавов появление δ -гидридов титана наблюдалось, когда содержание водорода достигло 0,3 масс.%. Уменьшение подвижности водорода из-за образования δ -гидрида титана может объяснить уменьшение термоэдс E с увеличением концентрации водорода в образцах титана (рисунок 14).

Таким образом, экспериментально подтверждено наличие ядерной реакции в титане при облучении нейтронами с энергией 0,1 МэВ, которое сопровождается повышением в образцах содержания водорода. При нейтронном облучении образуется радиоактивный скандий $^{46}_{22}\text{Sc}$ и наблюдаются гамма-кванты с энергией 889 и 1120 кэВ, что подтверждается литературными источниками. Изменение интенсивности гамма излучения до 12-20% зависит от концентрации водорода, предварительно насыщенного им титанового сплава. Возможно влияние гамма-излучения на возбуждение водородной подсистемы титанового сплава. Облучение нейтронами снижает термоэдс, хотя проводимость титана и скандия примерно равны. По чувствительности термоэдс к накоплению водорода в титане, метод термоэдс, может быть, использован для контроля безопасности персонала ядерных энергетических объектов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В работе впервые было проведено комплексное исследование электрических свойств титана ВТ1-0 в зависимости от содержания водорода с применением модифицированных методов вихревых токов и термоэдс. В ходе исследования впервые использован метод диэлектрических потерь и показаны его

преимущества. Определены процессы накопления водорода при использовании титановых сплавов в условиях нейтронного облучения. В частности:

1. Разработана модель и исследовано распределение плотности вихревого тока в образцах титана BT1-0 с послойной электропроводностью на основе решения уравнения Максвелла с последующей визуализацией результатов.

2. Построена модель послойного анализа водорода вихретоковым (ВТ) методом.

3. Проанализировано влияние водорода в титане BT1-0 на проводимость для послойного измерения концентрации водорода в сплаве. В этом случае проводимость выбрана в качестве критерия неоднородного распределения водорода в титане

4. Показано, что диэлектрические потери в титане BT1-0 существенно зависят от концентрации водорода в различных слоях титановых образцов водородом. На частотной зависимости $\tan\delta$ обнаружены два пика (максимума) при 250 и 550 кГц для разных концентраций водорода. Это позволяет использовать данный параметр для изучения послойного распределения водорода в титане.

5. Разработан способ определения изменения структуры, концентрации и типа дефектов наводороживания с помощью измерения термоэдс титана BT1-0 в зависимости от концентрации водорода. Метод доказан сравнением с результатами, полученными при ЭПА (электронно-позитронной аннигиляции). Установлено две характерные области влияния водорода в титане на величину термоэдс. Обнаруженное характерное изменение зависимости термоэдс от концентрации водорода позволяет установить концентрацию водорода в титане, при которой начинается процесс изменения структуры титана BT1-0. Показано, что переход из одного структурного состояния в другое наблюдается уже при концентрациях водорода в титане около 0,05 % по массе. Сопоставление структурно-фазового состояния титанового сплава в виде TiH_2 : 4.04 масс. % TiH : 2.02 масс. % $\text{TiH}_{0,5}$: 1.01 масс. % позволяет осуществлять контроль вида соединений титана с водородом по измерению термоэдс на основе зависимости термоэдс от концентрации водорода в титане.

6. Методом разделения пиков (максимумов) на рентгеновских спектрах рассчитаны значения плотности дислокации. При содержании водорода выше 0,5 масс.%, плотность дислокаций в титане изменяется от $(0,1-3) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ до $5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ при образовании гидридов в материале с увеличением содержания водорода .

7. Предложен способ создания неравномерного насыщения водорода из газовой фазы методом барьерного напыления покрытия TiN на образец титана с

последующим его наводороживанием. Разработан оригинальный метод воздействия высокочастотным магнитным полем на неоднородно наводороженный титан для определения коэффициентов послойной диффузии водорода в титане. Определены коэффициенты диффузии для двух частот. Процесс миграции водорода в титане дополнительно изучен методом вихревых токов (ВТ) и термоэдс. Показано, что по величине изменения ВТ и термоэдс вдоль координаты образца можно оценить процессы миграции водорода в титане как во времени, так и в объёме образца.

8. Подтверждена экспериментально ядерная реакция $Ti^{46}(n, p)Sc^{46}$ в титане ВТ1-0, подвергнутом облучению нейтронами с энергией 0,1 МэВ, что сопровождается увеличением концентрации водорода в образцах титана. Процесс происходит в условиях наличия внутреннего поля гамма-квантов с энергией 889 кэВ и 1120 кэВ.

9. Наводороживание титана при облучении приводит к изменению величины термоэдс до 20%. Поэтому применение измерения термоэдс может быть использовано для оперативного неразрушающего контроля материалов атомной энергетики при организации защиты персонала ядерных объектов. Отдельно можно выделить следующие преимущества: а) температура реакции компонентов для получения максимально насыщенного титана водородом соответствует комнатной; б) при облучении образца титана нейтронами сокращается время насыщения материала водородом; в) увеличивается содержание водорода в материале; г) повышаются качественные характеристики материала, насыщенного водородом.

В заключение необходимо отметить, что перспективы дальнейшей разработки темы связаны с созданием и усовершенствованием системы изучения физических свойств наводороженных металлов вихревыми токами, создания сенсоров для водорода, систем защиты при облучении технических узлов в судостроении, атомной и космической промышленности в условиях облучения материалов реакторных установок и т.д., разработкой рекомендаций для удаленных средств изучения материалов в процессах эксплуатации в совокупности с продолжением исследования их свойств. Представленный в диссертационной работе комплексный подход к изучению электрофизических свойств титана при наводороживании представляет собой основу для решения задачи получения, хранения, транспортировки и применения водорода в различных отраслях народного хозяйства как технологическое приложение физики конденсированного состояния.

Список цитируемой литературы

1. Бордулев Ю.С., Лаптев Р.С., Кудияров В.Н., Лидер А.М. Исследование структуры титанового сплава ВТ1-0 при накоплении и термостимулированном выходе водорода методом спектрометрии по времени жизни позитронов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Vol. 56, № 11/3. – С. 167–172.

Список публикаций по теме диссертации:

1. **Сюй Ш.** Характеристика миграции водорода в титановом сплаве ВТ1-0 с помощью методов неразрушающего контроля: термо-ЭДС и вихревых токов / Ш. Сюй, В. В. Ларионов, В. Н. Кудияров, Р. Р. Эльман, А. М. Лидер // Металлы. – 2020. – № 6. – С. 41–47.
2. **Xu S.** Analysis for hydrogen concentration in titanium alloys using Multi-frequency eddy current / S. Xu, V. V. Larionov, A. Soldatov, J. Chang // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 2021. – Vol. 70. – P. 1–8. – DOI: 10.1109/TIM.2020.3017899
3. Larionov V. V. Control of hydrogen absorption by nickel films obtained upon magnetic spraying of zirconium alloy using the thermoEMF method / V. V. Larionov, **S. Xu**, V. N. Kudiyarov // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. – 2020. – Vol. 86, № 8. – P. 32–37.
4. Larionov V. V. Accumulation of hydrogen in titanium exposed to neutron irradiation / V. V. Larionov, V. A. Varlachev, **S. Xu** // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, № 30. – P. 15294–15301. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.014
5. **Xu S.** Dielectric Losses in Hydrogen-Saturated VT1-0 Titanium Induced by Eddy Current Propagation / S. Xu, V. V. Larionov, A. M. Lider // Technical Physics. – 2020. – Vol. 65, № 1. – P. 93–95. – DOI: 10.1134/S1063784220010260
6. **Сюй Ш.** Исследование неоднородно наводороженного титана методом измерения термоэдс / Ш. Сюй, В. В. Ларионов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2019. – № 2. – С. 33–37.
7. **Xu S.** Measuring the dislocation density of VT1-0 titanium alloys with different content of hydrogen by x-ray diffraction method / S. Xu, V. N. Kudiyarov, K. Li, V. V. Larionov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 668, № 1. – Article number 012006. – 6 p. DOI: 10.1088/1757-899X/668/1/012006
8. Lider A. M. Monitoring the Changes in Titanium Defect Structure during Titanium Hydrogen Saturation / A. M. Lider, V. V. Larionov, **S. Xu**, R. S. Laptev // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2019. – Vol. 55, № 12. – P. 928–934. DOI:

10.1134/S1061830919120052

9. Larionov V. V. Compulsory Checking of Nuclear Power Engineering Materials by Direct and Eddy Current / V. V. Larionov, A. M. Lider, D. A. Sednev, **S. Xu** // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 142, № 1. – Article number 012032. – 6 p. DOI: 10.1088/1757-899X/142/1/012032
10. Larionov V. V. Measurements of hydrogenated titanium by electric methods / V. V. Larionov, **S. Xu**, M. Syrtanov // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772, – Article number 040005. – 7 p. DOI: 10.1063/1.4964564
11. Larionov V. V. Effect of Hydrogen on Conductivity of Metals / Larionov V. V., **Xu S.**, Shi K., Kroning M. X. // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1084. – P. 21–25. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1084.21