

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»**

На правах рукописи

**Сюй Шупэн**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ И  
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА VT1-0**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
Доктор педагогических наук, профессор  
Ларионов Виталий Васильевич

Томск – 2021 г.

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Современные исследования структуры и электрофизических свойств титана VT1-0 при его наводороживании .....	11
1.1 Влияние водорода на свойства металла .....	12
1.1.1 Кристаллическая структура в системе металл-водород .....	13
1.1.2 Диффузия водорода в металлах .....	16
1.1.3 Влияние водорода на удельное сопротивление металлов.....	19
1.2 Газофазное наводороживание для сплавов титана.....	23
1.3 Влияние материала покрытия на свойства наводороженных сплавов.....	26
1.4 Влияние нейтронного облучения .....	29
1.5 Методы исследования дефектной структуры наводороженных металлов (рентгеновский (XRD), вихретоковый, метод термоэдс).....	31
1.5.1 Метод XRD.....	32
1.5.2 Вихретоковый метод.....	35
1.5.3 Метод термоэдс.....	41
1.6 Выводы по главе .....	44
Глава 2. Исследование содержания водорода в титане вихретоковым методом ...	45
2.1. Оборудование для вихретокового контроля .....	47
2.2 Анализ концентрации водорода в титане VT1-0 с помощью многочастотного вихревого тока.....	48
2.3 Измерение содержания водорода в титане VT1-0 методом диэлектрических потерь при распространении в нем вихревых токов.....	52
2.4 Выводы по главе .....	57
Глава 3. Исследование методом термоэдс титана VT1-0 с различным содержанием водорода .....	59
3.1 Оборудование для термоэлектрического контроля и влияние водорода на величину термоэдс.....	59
3.2 Изменение термоэдс при разных условиях и материалах .....	62

3.3 Исследование изменения структуры, концентрации и типа дефектов наводороживания в титане VT1-0 методом термоэдс .....	70
3.3.1 Сравнение исследования титана VT1-0 методом электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА) и термоэдс.....	70
3.3.2 Изменение плотности дислокаций в титане VT1-0 с различным содержанием водорода.....	74
3.4 Выводы по главе .....	82
Глава 4. Исследование неоднородно наводороженного образца, полученного посредством барьерного покрытия нитрида титана TiN .....	83
4.1 Характеристика миграции водорода в неоднородно наводороженном титане VT1-0 методом вихревых токов.....	83
4.2 Исследование миграции водорода в титане VT1-0 методом термоэдс при градиентном распределении водорода, созданном при барьерном покрытии нитридом титана.....	87
4.3 Выводы по главе .....	93
Глава 5. Влияние облучения нейтронов на содержание водорода в сплаве титана VT1-0.....	95
5.1 Механизм накопления водорода в титане при нейтронном облучении.....	97
5.2 Измерение термоэдс образцов титана до и после облучения нейтронами	102
5.3 Выводы по главе .....	104
Основные выводы .....	106
Список использованной литературы.....	109

## Введение

### 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 [1–4]. Однако научные основы для безопасного и эффективного использования материалов для указанных выше технологий разработаны не в полной мере [5,6]. 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 [7,8]. 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 [9]. 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 [10–12], 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 междуузлиях 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. Полькин, Б.А. Калинин [13], Л.Б. Беграмбеков [14], В.А. Маркелов [15], С.А. Никулин [16], И.П. Чернов [3], Ю.И. Тюрин [17], А.М. Лидер [18, 19], В. Hanson, R. Shimskey [20], С. Lavender [21], А. Motta, К.В. Colas [22] и многие другие [23-26]. 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 VT1-0 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 VT1-0 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 VT1-0 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 VT1-0 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 ВТ1-0 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 ВТ1-0 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 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. %  $TiH_{0,5}$ : 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 ВТ1-0 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 ВТ1-0, 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. Объём детектора 42,6



кубических см. Энергетическое разрешение детектора равно 1,9 кэВ по гамма-линии с энергией  $E = 1,33$  МэВ.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Воздействие многочастотным магнитным полем на титан VT1-0, 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 Международной научно-практической конференции «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.

## **Глава 1. Современные исследования структуры и электрофизических свойств титана VT1-0 при их наводороживании**

Известно, что водород в металлах и сплавах обладает высокой диффузионной подвижностью, способен образовывать сложные комплексы, в которые входят дефекты вакансионного типа, примесные атомы, дислокации, собственные междоузельные атомы, а также границы зерен [27–30]. Во время обработки и использования в материале будет накапливаться водород [31]. Водород оказывает как негативное влияние, например, охрупчивание, так и положительное влияние, пластифицируя металл. Эти процессы представляют проблему для аэрокосмической, химической и нефтегазовой промышленности [32,33]. Гидрирование чаще всего сопровождается образованием гидридов металлов. Изучение гидридов имеет несколько целей. В частности, гидриды титана были теоретически и практически детально изучены для различных целей уже указанных отраслей производства [34]. Стоит отметить, что титан является компонентом многих интерметаллических соединений, которые используются для хранения и транспортировки водорода [35,36]. Системы хранения водорода на основе металлических гидридов интересны своей большой емкостью, компактностью и безопасностью [37]. С этой же целью свойства растворимости водорода были исследованы для разработки гидридов сплавов на основе титана. Они могут быть использованы в системах с большим количеством трития в термоядерных реакторах [38], а также в качестве материалов с высоким содержанием водорода для защиты от нейтронного облучения [8]. Водород не только активно взаимодействует с существующими структурными дефектами [39], но и вызывает образование большого количества новых дефектов [40,41]. Изменения свойств материала, вызванные накоплением водорода в материале, можно проанализировать разными методами, в частности с помощью многочастотных вихревых токов [42]. Материалы на основе титана широко используются в ядерных энергетических реакторах, в судостроении [43–45], при производстве атомных подводных лодок и т.д. [1,2].

Водород легко проникает в изделия из таких сплавов. Поэтому был разработан ряд методов обработки поверхности изделий и создания защитных покрытий [3,46,47]. Обнаружено, что обработка титановых и циркониевых сплавов приводит к значительному (в 2-3 раза) снижению содержания водорода в сплаве по сравнению с необработанными образцами. Перспективным направлением является защита титановых и циркониевых сплавов от водородной коррозии [48] с использованием нитрида титана (TiN) или никеля, нанесенных вакуумным ионно-плазменным методом. Никель является также легирующим элементом, который способствует абсорбции водорода по причине подавления рекомбинации атомов водорода в молекулы [46,49]. В любом случае необходимо измерение концентрации водорода в металлах. Дальнейшее развитие технологий для промышленного применения, таких как авиация, ядерная энергетика, ракеты и космическая техника, требует новых средств для подавления и измерения содержания водорода в титане. Поэтому необходимо изучить механизм дефектов, вызванных водородом, и разработать методы исследования структуры и свойств металлов, содержащих водород.

Предлагаемые нами исследования включают измерения проводимости насыщенного водородом титана VT1-0 путем измерения термоэдс и вихревых токов различных частот на различных слоях материала, измерения тангенса угла диэлектрических потерь.

### **1.1 Влияние водорода на свойства металла**

Водород обычно имеет в титане два состояния: твёрдый раствор и гидрид. В лабораторных условиях необходимо иметь представление с какими факторами связано состояние водорода в титане. Во-первых, сам метод наводороживания является важным фактором исследования. В обычных условиях, если наводороживание происходит электрохимически, то водород существует в разных видах, включая твердый раствор. Для образцов титана после насыщения по методу Сиверта на установке «Gas Reaction Controller», водород существует как в состоянии твердого раствора, так и в состоянии гидрида [17].

Наводороживание с помощью оборудования «Gas Reaction Controller» свидетельствует о том (из результатов рентгеновской дифракции), что при низких концентрациях водорода в титане не существует гидридной фазы. Только в титане с высокими концентрациями содержания водорода (например, атомное отношение достигает 24,24 ат.%), может наблюдаться гидрид [50].

Как кристаллографическая, так и термодинамическая теории доказали, что в твердых растворах титан-водород атомы H находятся в положении октаэдрической щели, занимающего решетку  $\alpha$ -Ti. Это положение является стабильным, также как и положение тетраэдрической щели решетки  $\beta$ -Ti. Это обеспечивает интересное направление для исследования диффузии водорода в титане [51]. Отмечается, что  $\delta$  - фаза появляется при высоких концентрациях водорода. В целом образование гидридов в титане сильно влияет на исходную структуру титана.

### **1.1.1 Кристаллическая структура в системе металл-водород**

Кристаллическая структура является основным свойством материала, включая постоянную решетки, угол решетки, атомное заполнение и т. д. Точная кристаллическая структура является основой для анализа свойств материала. Исследование металл-водородных систем не является исключением. В металлах существует две формы водорода: поскольку атомный радиус атомов водорода чрезвычайно мал, они будут существовать в виде атомов водорода в твердом растворе в решётке при низком содержании водорода, образуя твердый раствор металл-водород. При увеличении содержания водорода, дополнительно образуется гидрид в системе. Для твердых растворов металл-водород существует два типа щелей (тетраэдрическая щель и октаэдрическая щель) внутри наиболее плотно упакованной решетки. Очень важно определить точное расположение атомов водорода в решетке. В настоящее время заполнение решетки атомами водорода определяется главным образом путем сравнения величины искажения решетки металла и теплоты растворения водорода в металле.

Для металл-водородной системы наблюдают следующую кристаллическую структуру. На рисунке 1 показана структурная модель, когда водород занимает промежутки между тетраэдром и октаэдром ОЦК, ГПУ и ГЦК металлических решеток. Добавление атомов водорода вызовет искажение решетки и увеличивает объем решетки, и чем выше концентрация водорода, тем больше скорость объемного расширения. Когда атомы водорода находятся в тетраэдрическом зазоре, скорость объемного расширения больше, чем октаэдрический зазор [52].

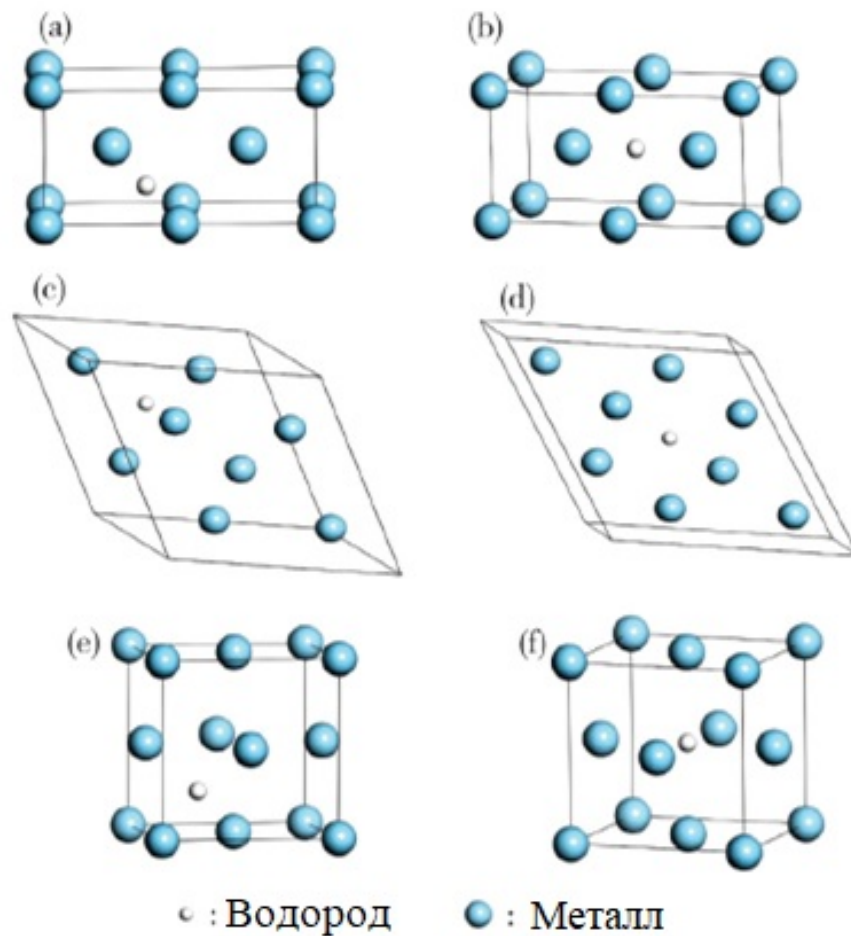


Рисунок 1. Модель структуры металл-водород

В системе металл-водород водород существует в материале в форме твердого раствора и гидрида. Растворимость водорода в металлах ограничена и связана с температурой материала.

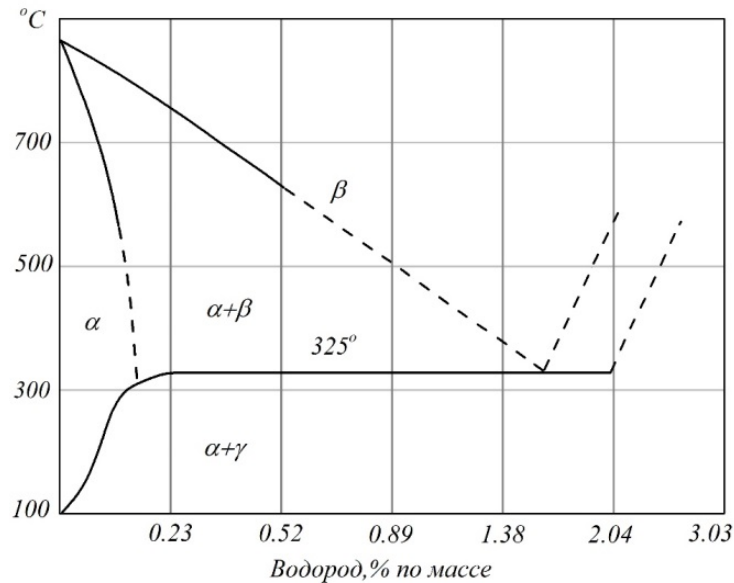


Рисунок 2. Диаграмма состояния системы титан – водород

Из диаграммы состояний титан – водород, видно, что разные концентрации водорода соответствуют разным фазам титан – водород ( $\alpha$ -фаза или  $\gamma$ -фаза). На рисунке 2 представлена фазовая диаграмма Ti-H. Атом водорода снижает точку перехода  $\beta$ -фазы и стабильность  $\beta$ -фазы увеличивается. Как правило, растворимость водорода в сплаве ограничена многими причинами. При рабочей температуре около 350°C в реакторе предельная растворимость водорода в твердом, например в циркониевом сплаве [53] составляет около 130 ppm [54]. Когда содержание водорода превышает его предельную растворимость в твердом веществе, образуется гидрид циркония, который снижает механические свойства сплава циркония и приводит к охрупчиванию.

Для исследования применяют различные методы. Метод акустической эмиссии (АЕ) и технология наноиндентирования были использованы в исследованиях гидридов. В работе Pules [5] рассчитана деформация, при которой гидрид подвержен хрупкому переходу. Используя технологию акустической эмиссии (АЕ), получено, что её величина равна всего 1 МПа·м<sup>2</sup> и составила 0,2% от вязкости разрушения гидрида  $\epsilon$ -циркония, измеренная по технологии наноиндентирования [55]. Наиболее распространенным объяснением водородного

охрупчивания является наличие хрупкого гидрида циркония, который вызывает образование пустот и микротрещин поблизости от них. Гидрид (ориентация и размер), содержание водорода и рабочая температура будут влиять на механические свойства сплава. Когда температура ниже  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , гидрид проявляет хрупкость, а выше  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  он показывает характерную пластичность. Следовательно, чем выше температура, тем менее очевидно водородное охрупчивание.

### 1.1.2 Диффузия водорода в металлах

Процесс диффузии играет важную роль физических и химических изменениях металлических материалов. Существует много проблем, связанных с диффузией в металлических материалах, таких как диффузионное фазовое превращение, гомогенизация, ползучесть, водородное охрупчивание и т. д., которые тесно связаны с миграцией и диффузией атомов водорода. Поскольку многие свойства и явления металлических материалов связаны с диффузией, изучают диффузию в чистых кристаллах.

Например, когда металл находится в растворе кислоты или (катод насыщается водородом), на поверхности металла образуется адсорбционный водородный слой, и атомы водорода, адсорбированные на поверхности металла, диффундируют с поверхности во внутрь материала. Диффузия атомов водорода зависит от степени концентрации водорода на поверхности металла. Когда степень насыщения низкая, водород адсорбируется только в том месте, где энергия адсорбции велика, и атом водорода плотно связан, чтобы ограничить его движение. Когда концентрация водорода возрастает, атомы водорода также адсорбируются на поверхности металла, хотя энергия адсорбции уменьшается. В то же время энергии активации атомов водорода достаточно, чтобы избавиться от энергии связи, чтобы они могли диффундировать в металл. По термодинамической теории диффузия водорода в металле обусловлена тем фактом, что водород в металлической решетке совершает тепловые колебания вблизи своего положения термодинамического равновесия. Когда энергия



колебаний больше энергии активации диффузии, водород будет переходить из одного положения зазора в другое, вызывая изменение энтропии и локальное упругое искажение соседней кристаллической решетки, и как следствие вызывая миграцию водорода. В принципе, наличие химического потенциала вызовет диффузию водорода, а неравномерная концентрация водорода и температура в металле создадут разность химических потенциалов (химические потенциалы двух фаз в металле не равны) и направленное движение водорода, которое и приводит к выравниванию концентрации или температуры.

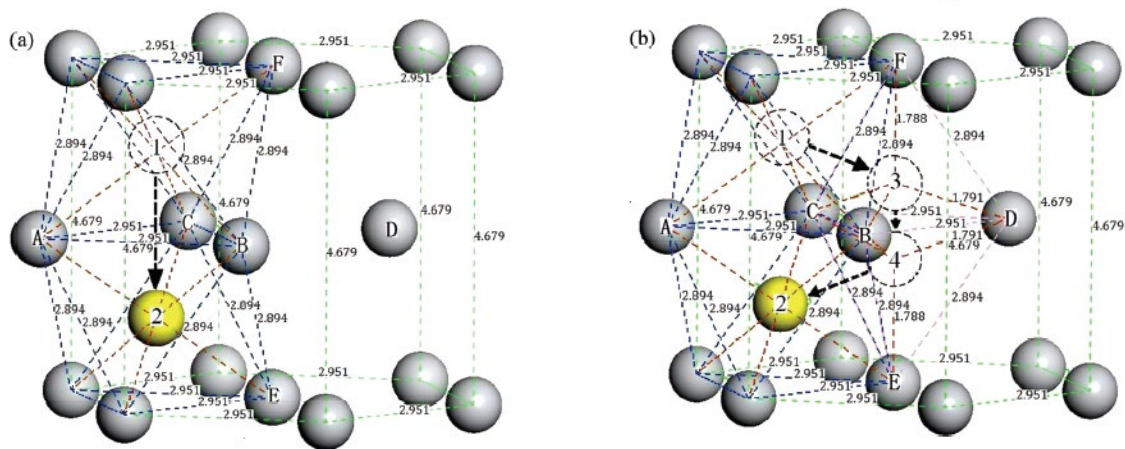


Рисунок 3. Различные пути диффузии атомов водорода в решетке  $\alpha$ -титана, (a) O–O; (b) O–T–T–O

Исследования показывают, что существует 4 различных механизма диффузии (миграции) водорода в металлах [31,56]. При очень низких температурах водород делокализован как зонное состояние, и его диффузия в зонном состоянии ограничена рассеянием фононов и дефектов решетки. При несколько более высоких температурах водород локализуется в определенных местах зазора, и для изменения состояния требуется тепловая энергия. Одна возможность - туннелирование местоположения промежутка требует тепловой энергии, чтобы регулировать уровни энергии в этих двух местоположениях к тому же самому значению; другой возможностью является переход между двумя положениями - это классический диффузионный механизм, который включает энергию активации и играет важную роль при более высоких температурах. При самой высокой температуре многие атомы водорода находятся в энергетическом

состоянии выше барьера, и диффузия водорода аналогична диффузии в плотном газе и жидкости. Также отмечается, что не существует строгого разделения температурного диапазона, в котором работают различные механизмы диффузии.

Согласно классическому механизму диффузии, диффузия водорода в металлах основана на первом и втором законе Фика. Первый закон устанавливает связь между скоростью потока вещества и градиентом его концентрации, а второй закон - это закон об изменении концентрации со временем, полученный на основе первого закона.

Коэффициент диффузии по закону Аррениуса, полученного из закона Фика, дает соотношение между коэффициентом диффузии и температурой:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

где  $E_a$  – диффузионная энергия активации,  $D_0$  – частотный фактор (для  $\alpha$  - фазы Ti -  $D_0 \approx 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ;  $E_a \approx 23,9 \text{ кДж моль}^{-1}$  при температурах 20-200 градусов) тогда как для фазы  $TiH_{2-x}$  значение  $D_0$  примерно на порядок меньше [57],  $R$  – газовая постоянная.

Коэффициенты диффузии в практических целях, например через пластину, можно определить тайм-лаг-методом по формуле Бэррера

$$t = \frac{h^2}{6D} \quad (2)$$

где  $t$  – время установления стационарного потока водорода через металлическую мембрану,  $h$  – толщина металлической мембраны,  $D$  – коэффициент диффузии.

В металлах с малой концентрацией водорода диффузия представляет последовательное пересечение междоузлий соответствующего типа решетки. В условиях неоднородности структуры металла это приводит к неравномерному распределению водорода по объему металла. При больших концентрациях водорода образуются гидриды металла [58,59]. На величину коэффициента диффузии влияют также границы зерен, пористость материала, механические напряжения и динамические нагрузки, возникающие в металле [60].

### 1.1.3 Влияние водорода на удельное сопротивление металлов

Известно, что на проводимость металлов оказывает влияние множество факторов, в частности проводимость металлов является сложной функцией многих параметров, включая примеси в виде водорода. Например, тензор проводимости металла может быть опаределён так:

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 - \frac{e^2 \tau^2 K_F L_S}{2\pi \hbar^3 \Omega} \left( \frac{2}{3} \varepsilon_F A \right)^2 \int d^2 p p_x^2 p_y^2 p^{-5} \times \theta(2K_F - p) \sum_{i,j} \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}_{i,j}) \quad (3)$$

$$\sigma_{yy} = \sigma_0 - \frac{e^2 \tau^2 K_F L_S}{2\pi \hbar^3 \Omega} \left( \frac{2}{3} \varepsilon_F A \right)^2 \int d^2 p p_y^4 p^{-5} \times \theta(2K_F - p) \sum_{i,j} \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}_{i,j}) \quad (4)$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_0 = \frac{e^2 \tau^2 K_F}{m} \quad (5)$$

где приняты следующие обозначения:  $\tau$  – длина пробега электрона;  $\sum_{i,j} \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}_{i,j})$  – фактор структуры решетки;  $k_F = (3\pi^2 n_s / \Omega)^{1/3}$  – волновой вектор на поверхности Ферми,  $A = -b(1 - 2\nu) / 2\pi(1 - \nu)$  – параметр решетки,  $b$  – вектор Бюргера,  $\varepsilon_F$  – энергия Ферми, соответствующая данному значению волнового вектора, равная  $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m_e$ .

Поверхность Ферми для различных металлов имеет различный вид. Например, энергия Ферми для меди равна 7.0 эВ, для титана равна 2 эВ,  $n_s$  – концентрация эффективных носителей тока в металле;  $\Omega$  – атомный объем,  $N$  – число дислокаций.

В случае малоуглового рассеяния электронов на дислокациях, расчетные формулы для проводимости значительно упрощаются:

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 - \frac{e^2 \tau^2 K_F L_S}{2\pi \hbar^3 \Omega} \left( \frac{2}{3} \varepsilon_F A \right)^2 I_x \quad (6)$$

$$I_x \approx \int d^2 p p_x^2 p_y^2 p^{-5} \times \theta(2K_F - p) \sum_{i,j} \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}_{i,j}) = \frac{1}{2} \pi N k_F \quad (7)$$

$$\sigma_{yy} = \sigma_0 - \frac{e^2 \tau^2 K_F L_S}{2\pi \hbar^3 \Omega} \left( \frac{2}{3} \varepsilon_F A \right)^2 I_y \quad (8)$$

$$I_y \approx \int d^2 p p_y^4 p^{-5} \times \theta(2K_F - p) \sum_{i,j} \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}_{i,j}) = \frac{3}{2} \pi N k_F \quad (9)$$

При применении вихревых токов для исследования наших процессов (как следует из формул (6)-(9)) проводимость по различным направлениям распространения вихревого тока (ВТ) может отличаться на значительную величину. Выбирая разную частоту вихревого тока, изменяем тем самым глубину проникновения тока в металл и направление распространения вихревого магнитного поля. Следовательно, при выборе частоты необходимо исследовать зависимость величины ВТ от углового положения датчика спектрометра.

Таким образом проводимость и удельное сопротивление являются важным инструментом при исследовании сплавов титана. С этой целью на предварительном этапе исследований нами проведены измерения электропроводности (удельного сопротивления) четырёхзондовым методом. Зависимость удельного сопротивления от концентрации водорода в титане ВТ1-0 при комнатной температуре приведены на рисунке 4.

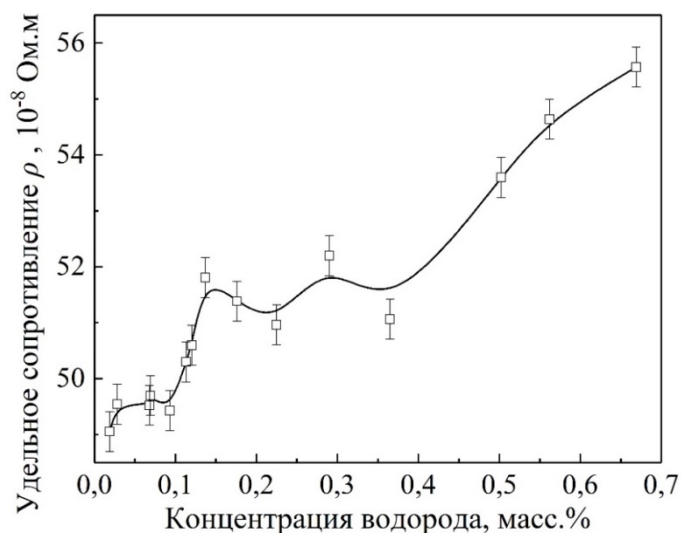


Рисунок 4. Результат измерения удельного сопротивления титана ВТ1-0 при различных концентрациях водорода четырёхзондовым методом

Следует отметить, что данные измерения позволяют определить концентрацию водорода в среднем по всему объёму образца и при послойном определении сравнить её значение, суммируя данные по слоям. Этот метод

позволяет увеличить точность определения концентрации водорода исследуемых образцов. Как правило погрешность послойного определения вызвана усреднением глубины проникновения вихревого тока в материал, согласно уравнению Максвелла [44]. Зависимость удельного сопротивления от концентрации водорода для титана VT1-0, как видно из рисунка 4, носит платообразный характер. Наблюдается два заметных плато в диапазоне концентраций от 0.03 масс. % до 0.1 масс. % и от 0.13 масс. % до 0.38 масс. %. Основной недостаток метода состоит в учёте влияния однородности материала. Из-за явления расслоения в реальной ситуации для образца водородопроницаемого титана и эффекта насыщенного гидрида поверхностного слоя, измеренное удельное сопротивление теоретически больше фактического результата. Очевидно, что платообразный характер свидетельствует об однородности процессов рассеяния электронов проводимости или протонной проводимости в данном диапазоне концентраций водорода. Возможное объяснение может быть почерпнуто из анализа гидрирования металлов.

При обсуждении данного процесса используют понятие времени релаксации электрического заряда, вызванного наличием протонов и электронов проводимости. Как известно механизм рассеяния определяется как зависимость среднего времени релаксации заряда от энергии и температуры. Время релаксации  $\tau$  позволяет оценить те процессы, которые сопровождают рассеяние электронов проводимости на решетке наводороженного металла. Это время приближённо можно оценить по формуле  $\tau = \varepsilon_0 / \sigma$ . Для титана и циркониевого сплава водород изменяет их электропроводность  $\sigma$  (см. уже приведённый ранее рис. 4). В наводороженных сплавах можно предположить наличие следующих явлений рассеяния: рассеяние на ионах и рассеяние ионов водорода, рассеяние на точечных дефектах, рассеяние на нейтральных примесных атомах, рассеяние фононов и рассеяние фотонов. В данной работе мы оценили изменение времени релаксации, вызванное концентрацией водорода в циркониевых сплавах (рисунок 5 и 6). Здесь отмечается резкое отличие зависимости удельного сопротивления циркониевого сплава Э110 от концентрации водорода от титана.

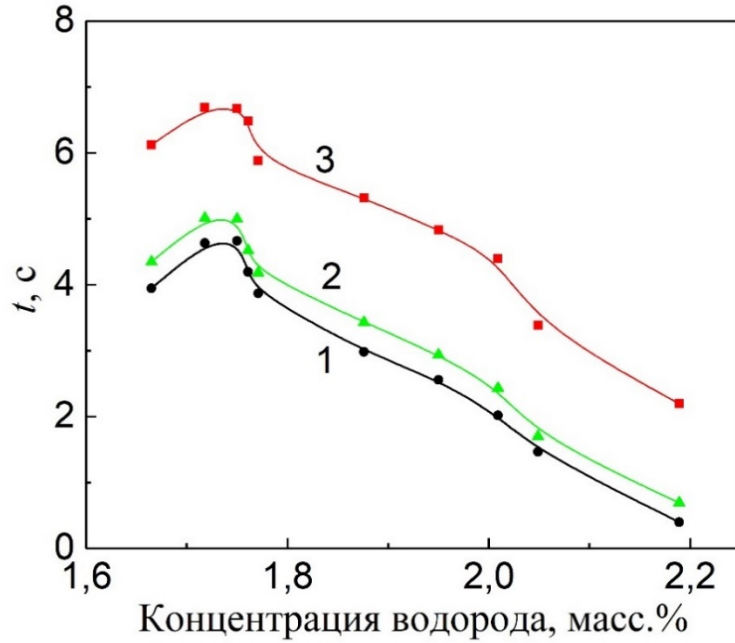


Рисунок 5. Зависимость омического времени релаксации от концентрации водорода в цирконии при различных температурах (1- 4,2 К, 2 – 77 К, 3 – 300К, по данным [61])

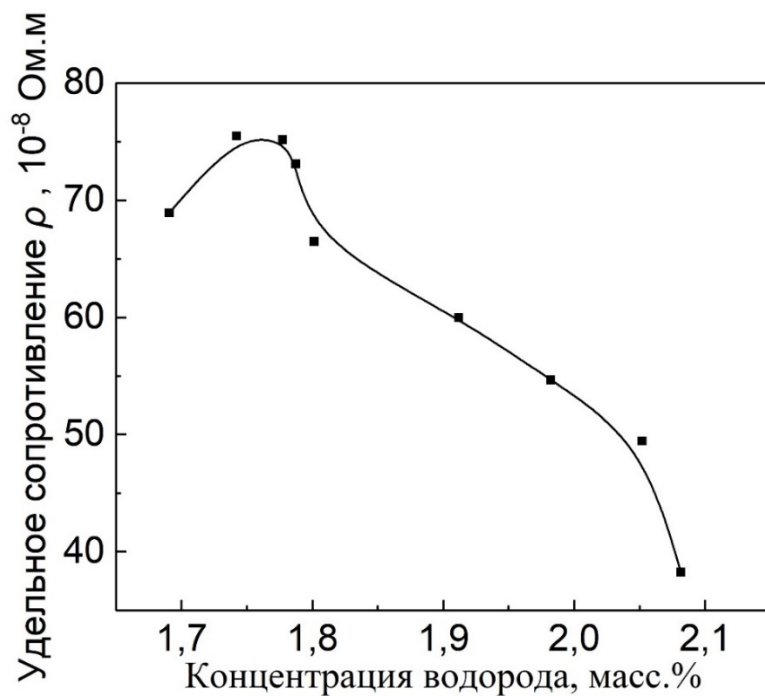


Рисунок 6. Зависимость удельного сопротивления наводороженного циркония от концентрации водорода

Вместе с тем, наблюдается чёткая корреляция между временем релаксации, проводимостью и концентрацией водорода в материале. В заключение данного

параграфа отметим, что величина проводимости материала может быть оценена из закона Видемана – Франца

$$\lambda_e^{ZrH_x} = L_e^{ZrH_x} \cdot \sigma^{ZrH_x} \cdot T \quad (10)$$

где  $\sigma^{ZrH_x}$  и  $L_e^{ZrH_x}$  – электропроводность и коэффициент Лоренца электронной проводимости материала. Величина  $L_e^{ZrH(D)_x}$  равная  $(\pi^2/3) \cdot (k_B/e) = 22.45 \times 10^{-8} [W \cdot \Omega/K^2]$  и не зависит от температуры и концентрации водорода,  $k_B$  и  $e$  – постоянная Больцмана и элементарный электрический заряд. Электропроводность исследуемого материала можно вычислить с помощью фононной проводимости ( $\lambda_p^{MeH_x}$ ) путем вычитания  $\lambda_e^{MeH_x}$  из  $\lambda_p^{MeH_x}$ . Данное обстоятельство существенно увеличивает информативность предложенного способа послойного определения концентрации водорода в материале. С этой целью можно воспользоваться измерениями теплопроводности материалов исследования, указанных в задачах исследования.

## 1.2 Газофазное наводороживание для сплавов

Как известно, процессы сорбции и десорбции водорода титаном могут быть оценены на основе значения коэффициента диффузии водорода в титане [62]. В данном методе предполагается, что когда атомы Н проникают в кристаллическую решетку с внешней стороны, атомы водорода, растворенного в металле, эквивалентны точечным дефектам в кристаллической структуре. Для оценки насыщения металла водородом и структурного состояния материалов можно использовать вихретоковые и электромагнитные методы, величину электрического сопротивления [63]. В частности в работах [64, 65] было показано, что миграцию водорода в титане можно описать классическим уравнением диффузии, если использовать уравнение  $C_H = kU_{ec}$ , где  $U_{ec}$  – напряжение на измерительной катушке вихретокового спектрометра ЗМА-II,  $k$  – коэффициент пропорциональности, который находят экспериментально с использованием

независимых способов определения концентрации водорода,  $C_n$  – концентрация водорода в начальный момент времени. Подчеркнем, что метод измерения термоэдс [66, 67] также применим для измерения концентрации водорода.

Наиболее распространенным и точным методом определения водорода в настоящее время является метод Сивертса, не исключая ВИМС и измерения методом тлеющего разряда. Растворимость водорода в металлах при различных давлениях и концентрациях можно описать законом Сивертса [57] (рис. 7 и 8). Из экспериментальных результатов скорость увеличения концентрации водорода в металле не всегда возрастает с увеличением давления, но при относительно высоком давлении (примерно 1,4 ГПа), она будет значительно замедляться, что приводит к отклонению от закона Сивертса [68,69].

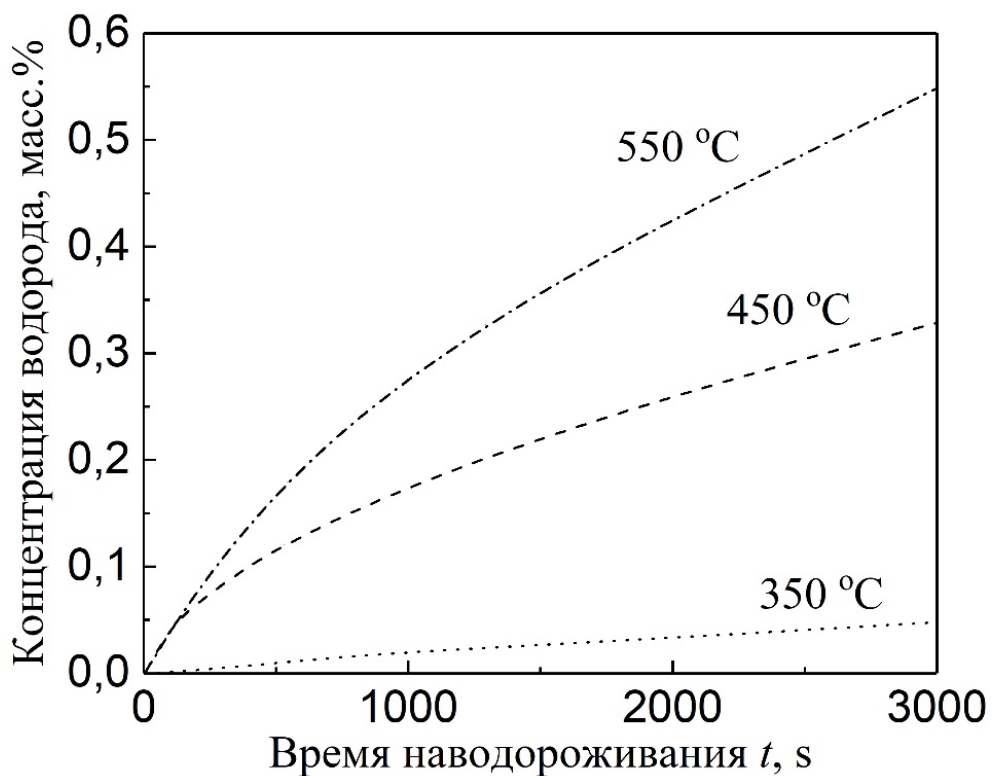


Рисунок 7. Процесс наводорожения титана ВТ1-0 в атмосфере водорода при различных температурах по методу Сивертса



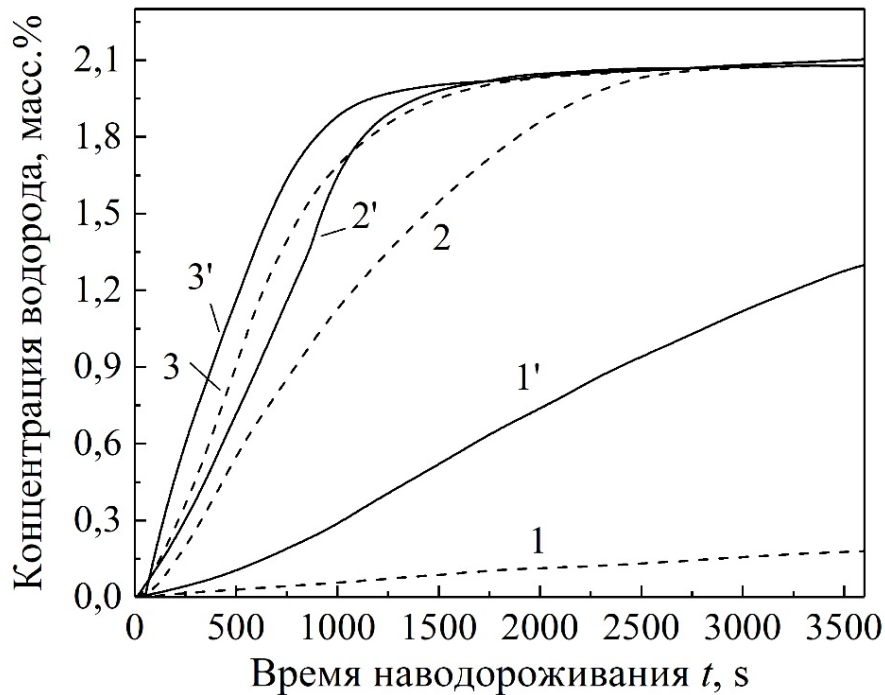


Рисунок 8. Процесс наводорожения при разной температуре (1, 1') - 350 °С, (2, 2') - 450 °С, (3, 3') - 550 °С циркониевым сплавом Э110 (1, 2, 3) - до и (1', 2', 3') - после никелирования

Для насыщения материалов водородом использовали автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC) путем регулирования температуры и давления. Расчёт согласуется с экспериментом по закону Менделеева-Клапейрона [70].

$$\frac{pV}{RT} = n + \frac{n^2}{V} \left( B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3} \right) + \frac{n^3}{V^2} \left( -B_0b + \frac{A_0a}{RT} - \frac{B_0c}{T^3} \right) + \frac{n^4}{V^3} \frac{B_0bc}{T^3}, \quad (11)$$

Для водорода  $A_0 = 0,1975$ ,  $a = -0,00506$ ,  $B_0 = 0,02096$ ,  $b = -0,04359$ ,  $c = 504$ . Эта формула позволяет точно определить содержание водорода в камере с фиксированным объемом при данном давлении и температуре. Таким образом, количество водорода в металле  $N_s$  может быть получено по формуле:

$$N_s = N_0 - N_g, \quad (12)$$

где  $N_0$  – молярное количество водорода в баллоне наводороживания,  $N_g$  – остаточное водорода в камере после наводороживания. Исходя из этого,

относительное значение количества, поглощенного водорода в массовых процентах (масс. %) можно определить по формуле:

$$C_H = \frac{N_s \cdot M_G}{m \cdot 100}, \quad (13)$$

где  $m$  – масса образца и  $M_G$  – молярная масса газа (Эта статья в основном водород). На приведенном рисунке (рис 7, 8) показаны данные насыщения титана и циркония [71] по методу Сивертса.

### 1.3 Влияние материала покрытия на свойства наводороженных сплавов

Предложенный нами способ создания неоднородно наводороженных образцов состоит в нанесении барьерных покрытий на титановый образец. В целом данный вопрос многопланово связан с процессами миграции водорода при работе, например с материалами активной зоны реактора, для создания защиты металлических конструкций от водорода и окисления. Используется ряд методов обработки поверхности изделий и создания защитных покрытий, в частности путем ионной обработки поверхности (ионная имплантация) и электронными пучками различных модификаций. Результаты работы [72] указывают на то, что даже положительные мюоны могут быть использованы для изучения взаимодействия водорода и дислокаций в металлах. Так обработка поверхности циркониевого сплава импульсными электронами позволяет значительно снизить проникновение водорода в сплавы (в 2-3 раза). Электронное облучение приводит к образованию мартенсита сложной морфологии в поверхностном слое сплава, в частности обнаружено, что водородопроницаемость после облучения в два раза ниже, чем до облучения [3,73]. Влияние обработки поверхности электронным облучением на адсорбцию водорода связано с образованием защитной оксидной пленки после облучения [35]. Электронное облучение влияет на морфологию поверхности, химический состав, микроструктуру, нанотвердость и фрикционные свойства материала [4,74]. Полученные результаты показали, что низкоэнергетические высокоточные электронные пучки демонстрируют перспективность разработки новых и высокоэффективных технологий обработки

поверхности материалов [75]. Облучение тяжелыми ионами может существенно изменить фазовое распределение в оксиде сплава [76]. Недостатком этих методов является то, что оксидные пленки, образующиеся после облучения электронами, на короткое время защищают от водорода. Они легко растворяются при взаимодействии с водородом в бескислородной атмосфере. Время растворения оксидного слоя зависит от температуры и уменьшается с повышением температуры. Другой метод защиты - нанесение различных металлов на поверхность изделий, эксплуатируемых в вакууме [77–79]. Перспективным направлением является защита сплавов от водородной коррозии [48] с помощью нитрида титана (TiN), нанесенного вакуумным ионно-плазменным методом [80]. В частности, никель обеспечивает защиту от коррозии, эрозии и износа различных металлов, а также может использоваться для противодействия эрозии материала от различных газов [81]. Из работы [49] следует, что никелевое покрытие значительно увеличивает скорость поглощения водорода титаном.

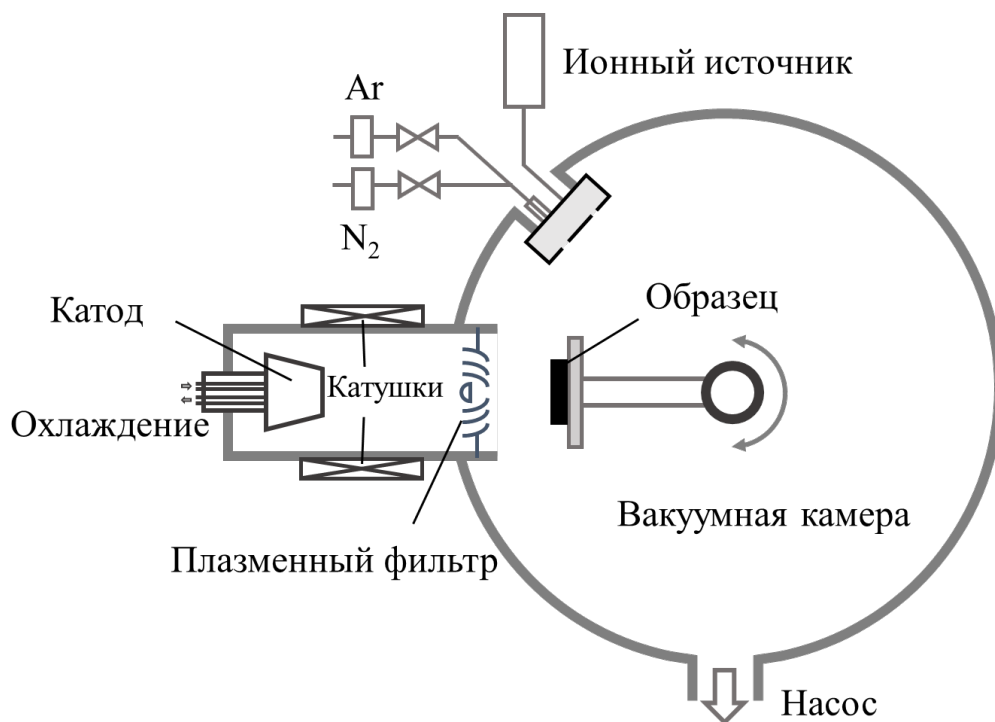


Рисунок 9. Схема нанесения покрытий на образцы («Радуга Спектр»), разработанные в Томском политехническом университете (Россия)

Осаждение покрытия TiN на изделие схематично показано на рисунке 9. Использовался вакуумный дуговой испаритель для получения микрокапель с

коаксиальным плазменным фильтром (разработанный авторами [82,83]). Микрокапли образуются при дуговом разряде. Микрокапли, испускаемые с поверхности катода, должны быть отрезаны от объема вакуумной камеры. Магнитное поле создается катушками, поток плазмы находится под действием как электрического, так и магнитного полей и движется к плазменному фильтру. Плазменный фильтр использовался для очистки дуговой плазмы. Камеру предварительно откачивали до давления  $2,5 \times 10^{-3}$  Па. Перед осаждением образцы подвергали воздействию ионов в аргонной плазме тлеющего разряда при 1500 В в течение 5 минут для очистки поверхности. Метод ионной очистки поверхности позволяет получить практически атомарную поверхность и улучшает адгезию нанесенного материала к подложке. Микрокапли попадают в вакуумную камеру и наносятся на поверхность образца.

Таблица 1. Параметры распылительной очистки и осаждения.

Рабочий газ	Потенциал смещения, В	Мощность, Вт	Рабочий ток, А	Давление в вакуумной камере, Па	Время, мин
<b>Очистка распылением</b>					
Ar	1800-2000	400	0,2	0,06	3
<b>Магнетронное распыление</b>					
Ar	510-520	2000	3,5	0,12	10–50

Подложки были подготовлены на шлифовально-полировальной машине, затем промыты спиртом и высушены сжатым воздухом. Перед напылением подложки обрабатывались ионным источником в атмосфере Ar для удаления поверхностных оксидов и загрязнений (давление 0,15 Па, ускоряющее напряжение 2,5 кВ, ток 40 мА, время 20 мин). Покрытия наносили при постоянном давлении 0,2 Па. В таблице 1 представлены остальные параметры нанесения покрытия.

### 1.4 Влияние нейтронного облучения

Как правило, в ядерном реакторе нейтроны, образующиеся в результате ядерной реакции, влияют на материалы камеры и влияют на срок службы. Обычно выделяют пять групп нейтронов по энергетическим группам (таблица 2).

Таблица 2. Классификация нейтронов по энергии

<b>Название</b>	<b>Энергия частицы</b>
<b>Тепловые нейтроны</b>	$< 0,1$ эВ
<b>Медленные нейтроны</b>	$0,1 - 500,0$ эВ
<b>нейтроны промежуточных</b>	$0,5 - 100,0$ кэВ
<b>Быстрые нейтроны</b>	$0,1 - 10,0$ МэВ
<b>Нейтроны очень больших энергий</b>	$10 - 1000$ МэВ
<b>Сверхбыстрые (релятивистские) нейтроны</b>	$> 1000$ МэВ

Между нейтронами и веществом существует два основных взаимодействия. Во-первых, когда нейтроны проходят через вещество, они рассеиваются атомными ядрами, и в процессе происходит передача энергии, которая вызывает ионизацию материала. Данный механизм применим только к взаимодействию нейтронов с легкими ядрами. Во-вторых, когда энергия нейтрона выше определенного уровня (минимальная энергия связи ядра), произойдет ядерная реакция. Большинство ядерных реакций может быть вызвано тепловыми нейтронами.

Согласно принципу обнаружения, детектор обычно может измерять только количество нейтронов, но не может полностью определять энергию нейтронов. Обычно замедлитель нейтронов (который может быть твердым, жидким или газовым) окружает детектор нейтронов, что может повысить эффективность обнаружения. В этом случае можно получить только диапазон энергий нейтрона в соответствии с изменением материала обнаружения.

Наиболее распространенные взаимодействия между нейтронами и ядрами вещества - это рассеяние и захват. Рассеяние нейтронов на ядрах традиционно

определяют как упругое и неупругое, под действием последних нейтроны уменьшают часть кинетической энергии и передают её ядру.

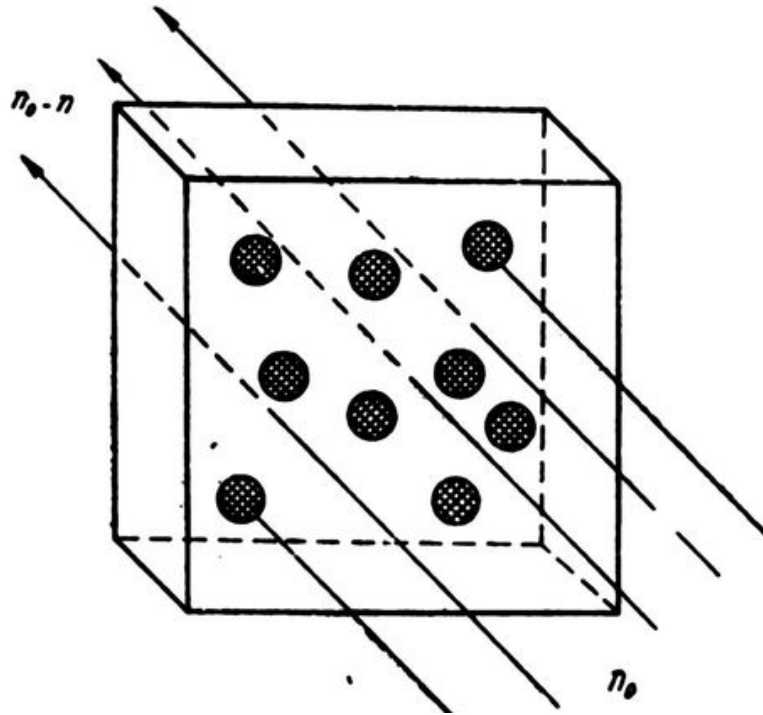


Рисунок 10. Схема определения эффективного сечения взаимодействия между нейтронами и ядрами ( $n_0$  - количество падающих нейтронов в единицу времени;  $n_0 - n$  - количество прошедших нейтронов)

На рисунке 10 показано взаимодействие нейтронов с ядром вещества. Можно предположить, что ядра мишени распределены равномерно, а мишень представляет собой тонкую пластину, которая практически не вызывает ослабления нейтронного потока. Пластина содержит  $N$  идентичных ядер, а площадь пластины равна  $S$ . Из  $n_0$  падающих нейтронов только  $n$  вызовут исследуемую реакцию. Очевидно, что реагирующий нейтрон  $n$  пропорционален падающему нейтрону  $n_0$  и количеству ядер на единицу площади  $N_0$ :

$$n = \sigma n_0 N_0, \quad N_0 = \frac{N}{S} \quad (14)$$

где  $\sigma$  - коэффициент пропорциональности

Из выражения видно, что коэффициент  $\sigma$  имеет размерность площади ( $\text{см}^2$ ), которая представляет собой эффективную площадь сечения реакции. Средний радиус ядра составляет около  $10^{-12}$  см, а эффективное сечение  $\sigma$  составляет

около  $10^{-24}$  см<sup>2</sup>, что близко к геометрическому сечению ядра. Эта единица называется «барн».

При каждом упругом столкновении нейтрона с ядром атома часть кинетической энергии передается ядру, и скорость нейтрона, теряющего энергию, замедляется. Согласно закону сохранения энергии и импульса, когда нейтрон с энергией  $E_0$  сталкивается с атомным ядром с массой  $M$ , средняя потеря энергии  $\overline{\Delta E}$  равна:

$$\overline{\Delta E} = E_0 \frac{2Mt}{(M + m)^2} \quad (15)$$

где  $m$  – масса нейтрона

Масса нейтронов близка массе легких ядер, поэтому нейтроны могут передавать большую часть своей энергии легким ядрам. Например, когда нейтроны рассеиваются ядрами водорода, они могут полностью терять энергию, и их средняя потеря энергии составляет только половину начальной энергии. При рассеянии на дейтронах нейтроны теряют в среднем 44% своей начальной энергии. Точно так же можно определить, что при столкновении нейтрона с ядром гелия средняя потеря энергии составит 32%, а урана - 0,8% и т.п.

До тех пор, как потери энергии нейтронов в процессе столкновения значительно превышают энергию связи атомов в молекуле или материале решетки, такое рассеяние нейтронов может возбуждать молекулу, перевести её в другое состояние энергии, или «разрушить» её, и в то же время большая часть кинетической энергии нейтрона будет потеряна. Этот вид рассеяния можно рассматривать как неупругий, и возникновение такого рассеяния требует, чтобы нейтроны имели достаточно высокую энергию. Ядро, подверженное неупругому рассеянию нейтронов, перейдет в возбужденное состояние. Обычно возбуждение сопровождается испусканием гамма-квантов.

### **1.5 Методы исследования дефектной структуры наводороженных металлов (рентгеновский, вихретоковый, термоэдс)**

Титановые сплавы с водородом широко используются как материал для

защиты для нейтронного облучения, для хранения водорода на основе их высокого поглощения водорода [84-86] и др. В любом случае, принимая во внимание процессы охрупчивания, хранения и транспортировку водорода, требуется совершенствовать методы измерения концентрации водорода в металлах. В широком плане существует несколько методов определения концентрации водорода в металле, включая такие как: датчик водорода [87,88], газовый волюметр [89], газовая гравиметрия [90], оптическая эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда [91], масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС, SIMS) [92], метод упругой отдачи (ERDA) [93], метод дифракции рентгеновских лучей (XRD) [94], по значению удельного сопротивления [95], метод набухания [96], метод акустической эмиссии [97], тепловая десорбционная спектроскопия (TDS) [98] и 3D атомно-зондовая томография (3D-APT) [99]. У этих методов есть свои достоинства и недостатки. Наиболее существенные недостатки заключаются в применении многих из перечисленных в лабораторных условиях и разрушающие способы. В частности метод ВИМС при послойном анализе требует разрезания образца при высоких температурах. В результате до анализа происходит термостимулированное выделение водорода, что резко снижает точность измерений. Далее мы подробно обсудим измерение методом XRD, методом вихревых токов и определение концентрации методом термоэлектрического потенциала.

### **1.5.1 Метод XRD (дифракция рентгеновских лучей)**

Применение дифракции рентгеновских лучей для анализа твердых тел широко применяется при лабораторных измерениях, так и в промышленности.

Диапазон длин волн рентгеновского излучения составляет от 0,001 нм до 100 нм. В электромагнитном спектре частотный диапазон рентгеновских лучей находится между ультрафиолетовым и гамма-излучением как показано на рисунке 11.



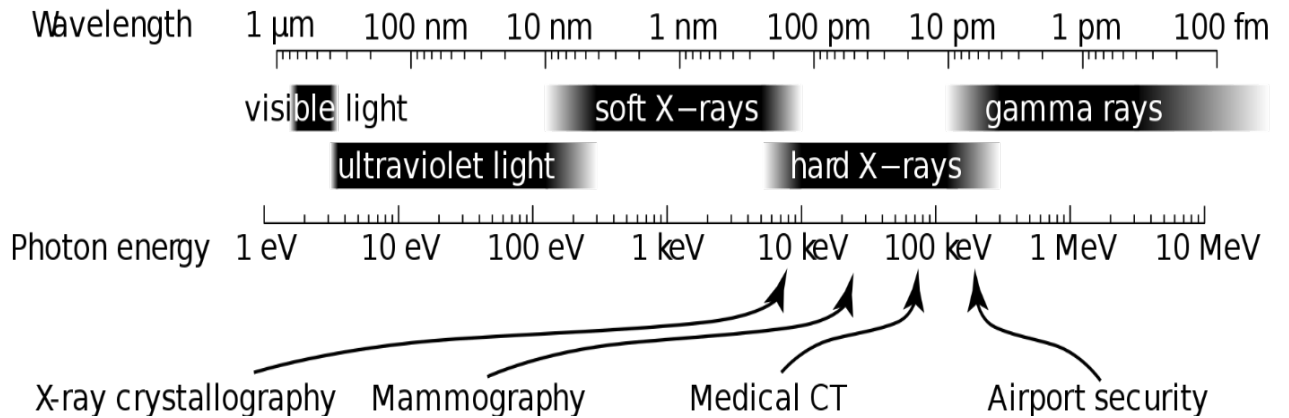


Рисунок 11. Энергия излучения различных длин волн

Для анализа используется характеристическое рентгеновское излучение. В дифракционном спектре наблюдаются характерные линии, отражающие состав и структуру исследуемого материала. В последние годы широкое применение находят высокоинтенсивные рентгеновские лучи, которые получают на синхротронах или с помощью лазеров на свободных электронах.

Метод использования рентгеновских лучей для изучения вещества называется рентгеновской спектроскопией. Принцип дифракции Брэгга может быть использован для изучения периодической структуры металлов.

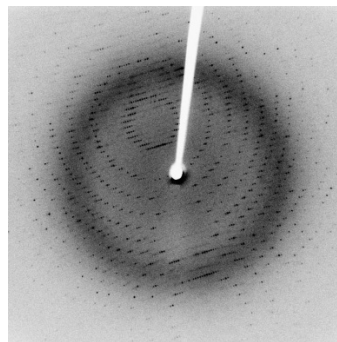


Рисунок 12. Типичная дифракционная картина

Как известно рентгеноструктурный анализ основан на классической формуле Вульфа - Брега для рентгеновских лучей:

$$2d\sin\theta = m\lambda, \quad (16)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол скольжения между отражающей плоскостью и падающим рентгеновским лучом,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения и  $m$  – порядок спектра (положительное целое число). Детекторным

оборудованием, разработанным на основе этого принципа, является дифрактометр XRD.

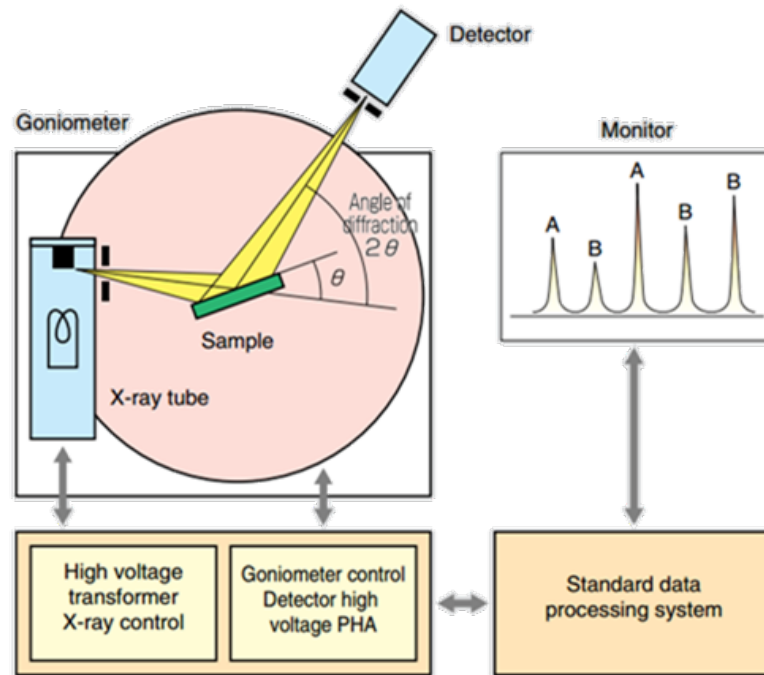


Рисунок 13. Схема проведения рентгеноструктурного анализа

Для определения структурной фазы и основных параметров образца титана до и после гидрирования использовали стандартную методику на основе измерения на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S, использующий излучение на меди  $\text{Cu K}\alpha_1$  и  $\text{K}\alpha_2$ . Основные параметры прибора: скорость -  $2^\circ$  в минуту; разрешающая способность -  $0,03^\circ$ ; диапазон углов скольжения от  $20$  до  $90^\circ$ . Используется формула Дебая-Шеррера, чтобы определить средний размер параметров исследуемых веществ. На рисунках 14 и 15 приведены примеры дифракционных спектров в трехмерном отображении для различных фаз титана и циркония.

В работах [100,101] обсуждается применение рентгеновского дифрактометра для исследования фаз наводороженного титана и циркониевого сплава. На рис. 15 для сравнения выделен дифракционный спектр никеля. Как следует из анализа приведённых графиков точность рентгеновского анализа существенно зависит от ширины линий на их полувысоте, т.е. от разрешающей способности дифрактометра.

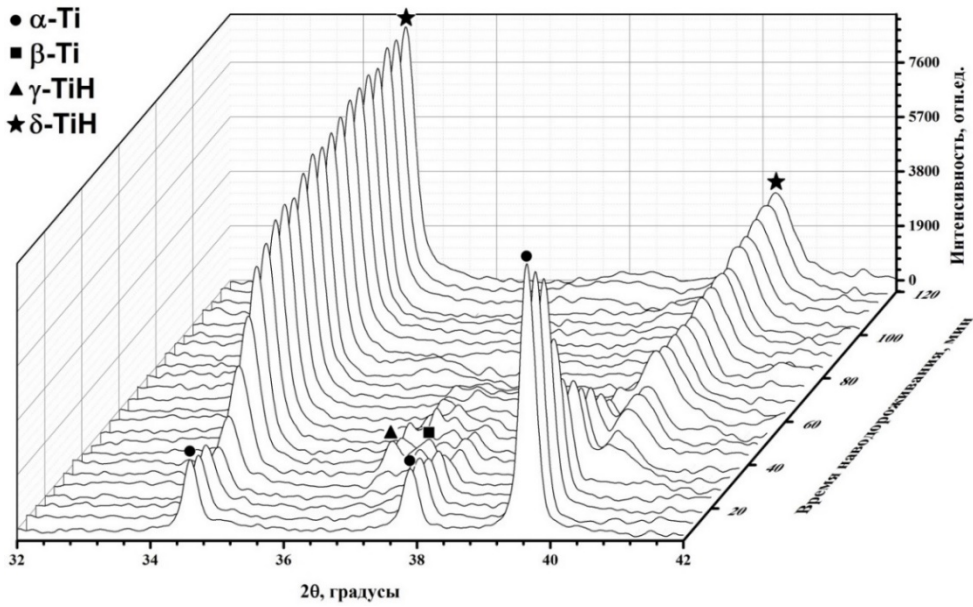


Рисунок 14. Фазовые переходы в порошке титана VT1-0 в процессе газозатравки при температуре 500 °С и давлении 0,5 атм.

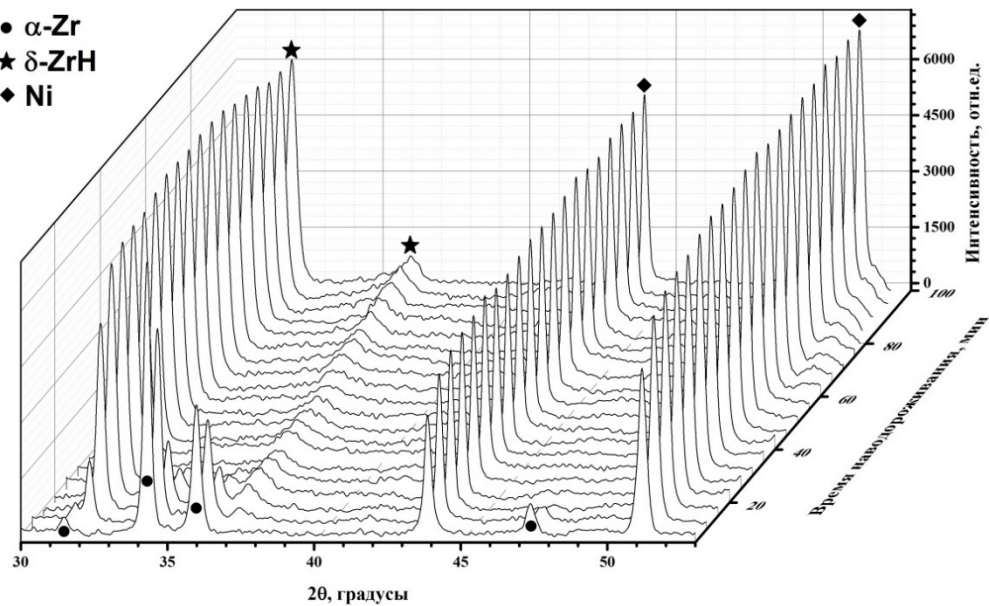


Рисунок 15. Фазовые переходы в процессе газозатравки циркониевого сплава Э110 после никелирования при температуре 350 °С

### 1.5.2 Вихретоковый метод

Вихретоковый метод анализа основан на закона электромагнитной индукции Фарадея. В исследуемом образце генерируется переменное магнитное поле, распространение которого в исследуемом образце с дефектами, изменяет

интенсивность и распределение вихревых токов, возникающих в образце. По изменению вихревых токов можно судить о наличии дефекта. По сравнению с другими методами исследования, аппаратное сопровождение данного метода наиболее легко автоматизировать.

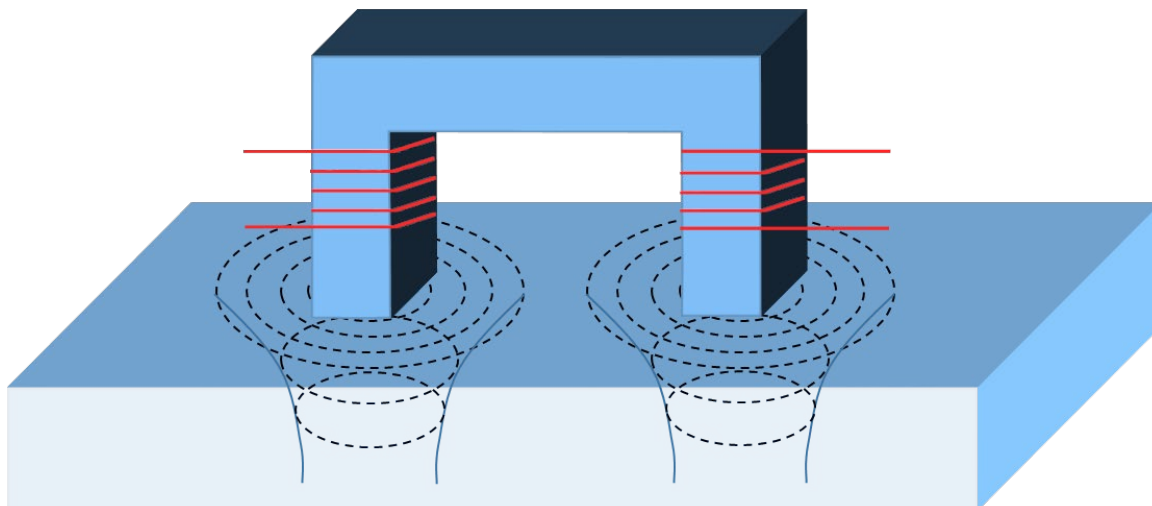


Рисунок 16. Принципиальная схема вихретокового исследования. Здесь электромагнит с катушками возбуждения и приема сигналов располагается на образце

В настоящее время, с развитием технологий обработки и идентификации сигналов, вихретоковые испытания широко используются в различных областях, промышленности и научных исследования. Перечислим некоторые из них.

1. Авиационно-космическая промышленность. Вихретоковая технология используется для обнаружения поверхностных и подповерхностных дефектов, таких как трещины в лопастях авиационных двигателей, болтов, отверстий под винты, многослойные конструкции самолетов, шасси, ступицы и алюминиевые обшивки, для обнаружения дефектов в сварных швах соединения крыльев. Технология обнаружения магнитной памяти металла может использоваться для диагностики концентрации напряжения или раннего повреждения вышеуказанных компонентов.

2. Энергетическая нефтехимия. Технология контроля вихревых токов используется на электростанциях (тепловые электростанции, атомные электростанции), нефтехимии (нефтяные месторождения, нефтеперерабатывающие заводы, химические заводы) и других областях

трубопроводов из цветных и черных металлов, для обнаружения межкристаллитной коррозии трубопровода, истончения толщины стенки и износ наружной стенки трубопровода.

3. Металлургическое машиностроение. В этой области технология вихретокового анализа используется для дефектоскопии металлических труб, стержней, проволоки. Метод обладает высокой чувствительностью для обнаружения дефектов на внутренней и внешней стенках металлических труб, а также может использоваться для смешивания и сортировки механических деталей, оценки глубины науглероживания и состояния термообработки стенок, измерения твердости.

4. Атомная энергетика и военная промышленность. В области ядерной энергетики существуют строгие требования к ядерным топливным стержням, титановым трубкам, трубкам с резьбой и другим материалам. Эти дефекты могут быть обнаружены методом вихревых токов. В военной промышленности вихретоковый метод также может использоваться для устранения повреждений оборудования.

Как метод бесконтактного контроля (ЕСТ) широко используется в промышленности для определения физических и геометрических свойств материалов проводящих конструкций. Известно, что ЕСТ имеет множество преимуществ, высокую чувствительность, высокую скорость контроля, бесконтактность, универсальность [102]. С развитием численных испытаний область применения ЕСТ продолжает расширяться, особенно в ядерной энергетике и авиакосмической области. Вихретоковым методом определяют электропроводность материала, наличие трещин и толщину материала [103, 104]. Согласно недавнему исследованию [105], измерение проводимости можно использовать для неразрушающей оценки поверхностного остаточного напряжения [106]. ЕСТ также можно использовать для измерения толщины проводящих слоев [107,108]. Кроме того, с помощью ЕСТ также была оценена чистота многих материалов. Чтобы расширить диапазон неразрушающего измерения материалов методом ЕСТ, нами были предложен [109] способ

измерения концентрации водорода в титане с использованием вихретокового метода.

### Послойный анализ вихретоковым методом

Для послойного анализа нами разработан следующий метод. Для определения концентрации водорода в металле выбираем два значения толщины металлических слоев  $a_1$  и  $a_2$ , а затем определяем их разность. В частности, значения сопротивлений  $R_1$  слоя  $a_1$  и  $R_2$  слоя  $a_2$  рассчитываются с учетом углового положения датчика (рисунок 17).

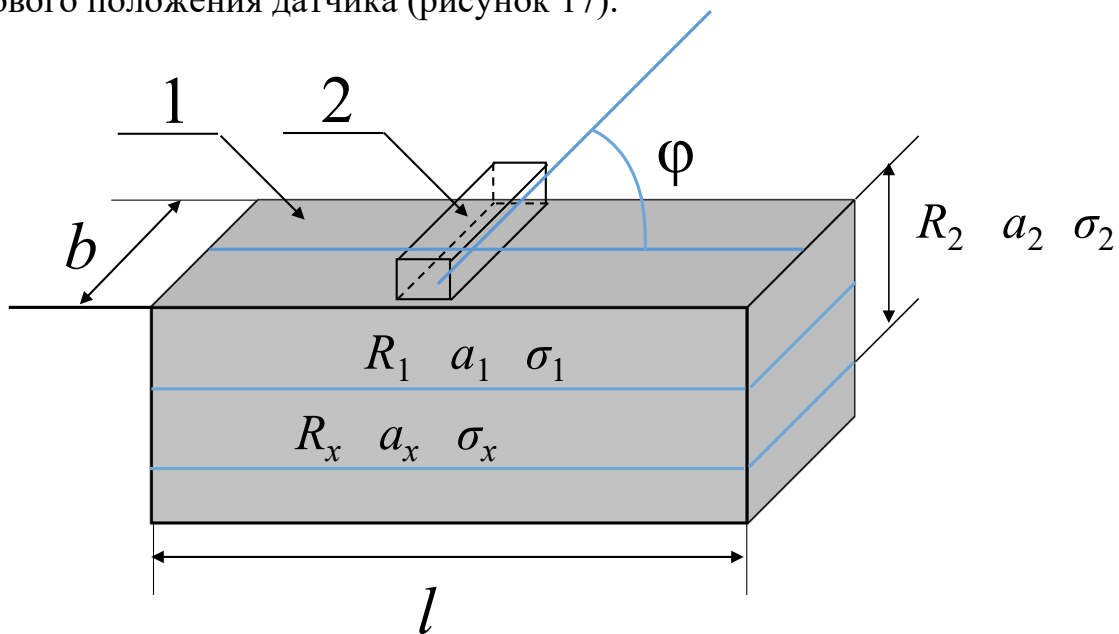


Рисунок 17. Схема расположения датчика на металлической поверхности: 1 - металлический образец, 2 - вихретоковый датчик,  $l, b$  - геометрические размеры образца

Сопротивление материала равно:

$$\sigma = \frac{l}{Rab} \quad (17)$$

Согласно теории скин-эффекта глубина проникновения вихревого тока в материал равна

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \mu_0 \sigma}} \quad (18)$$

где  $\mu$  – магнитная проницаемость вещества проводника,  $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $\sigma$  – удельная электрическая проводимость,  $f = \omega/2\pi$  – частота переменного тока. Вихревой ток проникает в металл в слой толщиной  $a$

$$a = \frac{Rb}{\pi f \mu \mu_0 l} \quad (19)$$

где  $R$  – сопротивление толщины слоя  $a$ ,  $f$  – частота вихревого тока,  $\mu$  – магнитная проницаемость металла,  $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $b$  и  $l$  – геометрические размеры образца.

Материал можно рассматривать как параллельный тонкий кольцевой провод

$$dI = j dS, I = \int dI = \int j dS$$

Для послойного измерения материал можно разделить на поверхностный слой и внутренний слой. В отличие от многослойной модели предлагаем использовать двухслойную модель. Такая модель даёт возможность получить информацию на любой глубине, вычитанием толщины одного слоя из другого.

Для двух слоев сопротивление вычисляется простейшим способом [110]:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_x} \quad (20)$$

Из уравнения для расчета проводимости легко видеть, что проводимость слоя  $\sigma_x$  толщиной  $a_2 - a_1$  равна

$$\sigma_x = \frac{l |R_2 - R_1|}{a_x b R_2 R_1} \quad (21)$$

Размер  $l$  должен соответствовать измеренным значениям вихревых токов в зависимости от площади поперечного сечения образца. Значение  $a_2 - a_1 = a_x$  соответствует толщине и координате слоя, в котором необходимо определить концентрацию водорода.

Таким образом, чтобы определить концентрацию водорода на определенной глубине образца, согласно формуле, вычисляются частоты  $f_1$  и  $f_2$  и на этих частотах измеряются сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  в зависимости от углового положения датчиков, по максимальным значениям. По формуле 21 находят электропроводность слоя, находящегося на глубине  $a$ . Затем концентрация водорода в металлическом слое определяется из соотношения 21 по значению величины  $\sigma$ .

Из формулы глубины проникновения, полученной из уравнения Максвелла, следует, что для разных материалов характерна разная глубина проникновения на одной и той же частоте. Рассматриваем разные материалы как эквивалентную комбинацию двух неоднородных материалов как показано на рисунке 17. Таким образом, эквивалентная проводимость, вызывающая изменение общей проводимости материала, равна:

$$\sigma_x = \frac{l|R_1 - R_2|}{\frac{b|R_2 - R_1|}{\pi f \mu \mu_0 l} R_1 R_2 b} = \frac{l^2 \pi f \mu \mu_0}{b^2 R_1 R_2} \quad (22)$$

где

$$R_1 R_2 = \frac{l^2}{\sigma_1 \sigma_2 a_1 a_2 b^2}; a_1 a_2 = \frac{1}{\pi f \mu \mu_0 \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}}$$

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_1 \sigma_2} \quad (23)$$

Таким образом исходя из изложенного, нами предложено использовать двухслойный метод, сущность которого состоит в том, что изменяя частоту, изменяем глубину проникновения вихревого тока для двух слоёв. Проводя последовательное сканирование двухслойным методом на разных частотах, упрощаем схему анализа, которая ранее использовалась для многослойного способа.

### Метод диэлектрических потерь

Диэлектрические свойства различных веществ (диэлектриков, полупроводников, плазмы и т. д.) являются важными свойствами материала и анализируются с помощью концепции тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan\delta$ . В веществах с плотной упаковкой атомов при наличии примесей, дефектов, дислокаций, искажающих решетку, возникают диэлектрические потери вихревых токов. Обычно потери связаны с явлением поляризации и изменением электропроводности. На это указывают измерения проводимости, например в работе [10]. При разной концентрации водорода в титане нами обнаружены две ветви зависимости  $\tan\delta$  от концентрации водорода. Такая зависимость объясняется дипольным характером структуры системы металл-водород. Потери



энергии вихревого тока при изменении частоты объясняются релаксационной поляризацией. Например, они сильно выражены в веществах с ионной структурой. В общем случае тангенс угла диэлектрических потерь равен:

$$\tan\delta = \frac{j_a}{j_r} \quad (24)$$

где  $j_a$  – плотность активного тока,  $j_r$  – плотность реактивного тока. В слабых электрических полях, которые реализованы в магнитном спектрометре ЗМА, плотность тока можно рассчитать с помощью закона Ома в дифференциальной форме:  $j_a = \sigma E$ , где  $\sigma$  – проводимость титана,  $E$  – напряженность электрического поля приложенного к образцу. Образец титана представляет собой плоскую пластину площадью  $S$  и длиной  $d$  (модель конденсатора с емкостью  $C$ ), в которой распространяется вихревой ток.  $j_r = I_r/S = \omega CU/S = \omega \varepsilon_0 \varepsilon E$  (25) где  $\varepsilon, \varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость материала и диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\omega$  - циклическая частота. Тогда тангенс угла диэлектрических потерь является функцией  $\sigma$  и равен:

$$\tan\delta = j_a/j_r = U_{Re}/U_{Im} = \sigma/\omega \varepsilon_0 \varepsilon \quad (26)$$

Таким образом, можно послойно анализировать процессы гидрирования титана с помощью метода диэлектрических потерь.

### 1.5.3 Метод термоэдс

При пропускании тока электроны в металле рассеиваются на примесных атомах, на дефектах решетки и т. д. Согласно закону Видемана-Франца термоэлектрический потенциал  $S$  материала можно записать так (уравнение (27) и (28))

$$S \approx \frac{c_{el}}{e} = \frac{3k}{2e} \quad (27)$$

здесь  $c_{el}$  - удельная теплоемкость материала,  $e$  - заряд электрона. По классической модели все металлы имеют одинаковую и постоянную величину  $S$ , равную  $\mu \approx -130 \mu\text{В/К}$ .

Согласно квантовой теории несколько электронов вблизи уровня Ферми могут участвовать в процессе «переноса тепла», поэтому  $c_{el}$  равна:  $c_{el} \sim k \left( \frac{kT}{\xi_0} \right)$ .

Поэтому более точная формула для  $c_{el}$  записывается следующим образом:

$$c_{el} = \frac{\pi^2}{2} k \left( \frac{kT}{\xi_0} \right) \equiv \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_0} k \quad (28)$$

В формуле  $T_0$  определяется как температура Ферми электрона,  $kT_0 = \xi_0$ , поскольку типичное значение  $\xi_0$  составляет 5 эВ, а соответствующее  $T_0 = 50000K$ , поправка формулы (28) эквивалентна умножению примерно на 1/50.

Очевидно, что энергия электронов влияет на эффект рассеяния на дефекте и формула для термоэдс должна быть записана так:

$$S = \frac{2}{3} \frac{c_{el}}{e} \left( 1 - \frac{d \ln Q(E)}{d \ln E} \right) \quad (29)$$

где  $Q(E)$  поперечное сечение рассеяния, которое является функцией энергии электрона  $E$ . Тогда формула для  $S$  принимает вид:

$$S = \frac{c_{el}}{e} \left( 1 + \frac{2}{3} \frac{d \ln \tau(E)}{d \ln E} \right) \quad (30)$$

где  $\tau$  - время релаксации электрона на уровне энергии Ферми.

Из этих двух формул видно, что если предположить, что время релаксации электрона  $\tau$  не зависит от энергии  $E$ , то  $S = \frac{c_{el}}{e}$ , который является результатом, заданным уравнением (18). Если сечение рассеяния  $A$  предполагается постоянным (что означает, что длина свободного пробега  $l$  постоянна), то формула дает  $S = \frac{2}{3} \frac{c_{el}}{e}$ . Считается, что по мере увеличения энергии электронов  $E$ ,  $\tau$  и  $l$  будут увеличиваться, и  $A$  будет соответственно уменьшаться, и реальная величина должна быть между этими двумя значениями.

Эти две формулы строго применимы только к квазисвободным электронам. Если реальные электроны значительно отклоняются от поведения свободных электронов, то следует использовать более общую формулу [111]:

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left( \frac{d \ln n(E)}{dE} + \frac{d \ln v^2(E)}{dE} + \frac{d \ln \tau(E)}{dE} \right) \Big|_{E=\xi_0} \quad (31)$$

Или

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e \xi_0} \left( \frac{d \ln n(E)}{d \ln E} + \frac{d \ln v^2(E)}{d \ln E} + \frac{d \ln \tau(E)}{d \ln E} \right) \Big|_{E=\xi_0} \quad (32)$$

здесь :  $\xi_0 = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3}$  - уровень Ферми при  $T = 0K$ ,  $n(E)$  - плотность электронных состояний, а  $v$  - средняя скорость электронов. Здесь  $\sigma(E) = An(E)v^2\tau$  (где  $\sigma(E)$  имеет следующий смысл: проводимость металла при абсолютном нуле и уровни Ферми  $E$ . Это даёт формулу Мотта для  $S$  [112–114]:

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left( \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right) = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e \xi_0} \left( \frac{d \ln \sigma(E)}{d \ln E} \right) \Big|_{E=\xi_0} \quad (33)$$

Многочисленные исследования показывают, что термоэлектродвижущая сила (термоэдс) очень чувствительна не только к структуре кристалла, но и к мельчайшим изменениям его энергетического спектра. Так, в работе [115] отмечалось, что наличие небольшого количества примесей вызывает сильное изменение термоэдс и даже изменение знака её величины.

Следовательно, метод термоэдс для обнаружения примесей в материалах обладает более высокой чувствительностью [116]. Размеры и форма контролируемого объекта не влияют на результат тестирования. Поэтому признаку термоэлектрические устройства тестирования уникальны. Результирующая термоэлектродвижущая сила в соответствии с аддитивным правилом определяется сложением всех термоэдс, включенных в схему. Суммарная термоэдс нескольких металлов равна:

$$E_{rez} = \sum_i E_i \quad (34)$$

Известно, что термоэлектрические свойства материалов можно использовать для характеристики изменений параметров материалов. Заметим, что измерение термоэдс использовалось для изучения закона горения смеси титан-углерод в

квазистатическом состоянии [117], а сканер с малым значением термоэдс применялся в автоматических измерениях сопротивления в диапазоне 100-1000 Ом [118].

## 1.6 Выводы по главе

В данной главе рассмотрен механизм поведения водорода в металлических сплавах. Водород может существовать в качестве межузельных атомов между кристаллическими зернами металлических сплавов, а также может образовывать гидриды с металлическими сплавами (такими как титан и сплавы циркония). Эти изменения сильно влияют на электрические свойства металлического сплава. Для контроля проникновения водорода используется покрытия (никель, TiN и т. д.). Обсуждается влияние покрытия, полученного магнетронным напылением, на водородопроницаемость сплава. Описано образование водорода при облучении титана нейтронами. Описаны методы определения свойств материалов, в частности, описаны методы дифракции XRD, вихревых токов и термоэлектрического потенциала (термоэдс).

Не раскрытыми на момент начала данного исследования являются такие вопросы как: количественные значения вихревых токов для различных концентраций водорода в металлах типа титан ВТ1-0 на различных глубинах материала;

- возможность применения новых методов исследования наводороженных материалов, в частности метода диэлектрических потерь;
- термоэлектрические свойства и значения величин термоэдс и вихревых токов сплавов при гидрировании в различных условиях, в частности в условиях применения защитных покрытий на поверхности сплавов;
- термоэлектрические свойства и значения величин термоэдс титана при накоплении водорода в них в условиях нейтронного облучения образцов;
- возможность применения рассматриваемых методов для исследования миграции водорода в образцах и способы создания неоднородно наводороженных материалов.

## Глава 2. Исследование содержания водорода в титане вихретоковым методом

Согласно уравнению Максвелла можно записать распределение векторного магнитного потенциала материала в следующем виде:

$$\nabla \cdot \left( \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} \right) = \frac{\rho \mu_0 \sigma}{\varepsilon_0} \quad (35)$$

где  $\varepsilon_0$  - диэлектрической постоянной,  $\mu_0$  - магнитная постоянная,  $\rho$  - плотность заряда,  $\sigma$  - электропроводимость,  $c$  – скорость свет в вакууме,  $\mathbf{A}$  – векторный потенциал электромагнитного поля.

Из уравнения (35) следует, что величина вихревых токов отражается на величине проводимости материала. На рис. 18 представлены наши результаты моделирования методом конечных элементов, выполненного по программе «Comsol», для оценки влияния проводимости материала на величину вихревого тока. На рис. 19 приведены зависимости изменения плотности вихревого тока внутри сплава ВТ1-0 (а), и распределение плотности магнитного потока в датчике (b) от электропроводности. Указанное распределение позволяет использовать его для определения концентрации водорода в зависимости от электропроводности слоя.

Итак, если зонд находится в контакте с детектируемым материалом, в металле генерируется индуцированный ток. С одной стороны вихревой ток вызывает увеличение тепловой энергии в металле, что увеличивает сопротивление катушки зонда, с другой стороны уменьшается реактивное сопротивление катушки. Кроме того, структура или дефект материала влияет на вихревой ток, что приводит к изменению импеданса катушки зонда. Следовательно, наблюдая за изменением импеданса катушки зонда, можно обнаружить дефект или изменение свойства поверхности материала.

Анализ гидрирования титана [119] показывает, что на поверхности в диапазоне 0-0,05 мкм относительно велика доля различных атомов, в частности, например атомов кислорода. Соотношение атомов TiH после гидрирования на глубине 0,05-0,3 мкм достигает 1: 2, а в диапазоне более 0,3 мкм доля атомов

водорода в титане снижается. Таким образом, возникает слоистая среда по отношению к водороду. Следовательно, в образцах титана, насыщенного водородом, наблюдается свойство направленной проводимости в виде градиента.

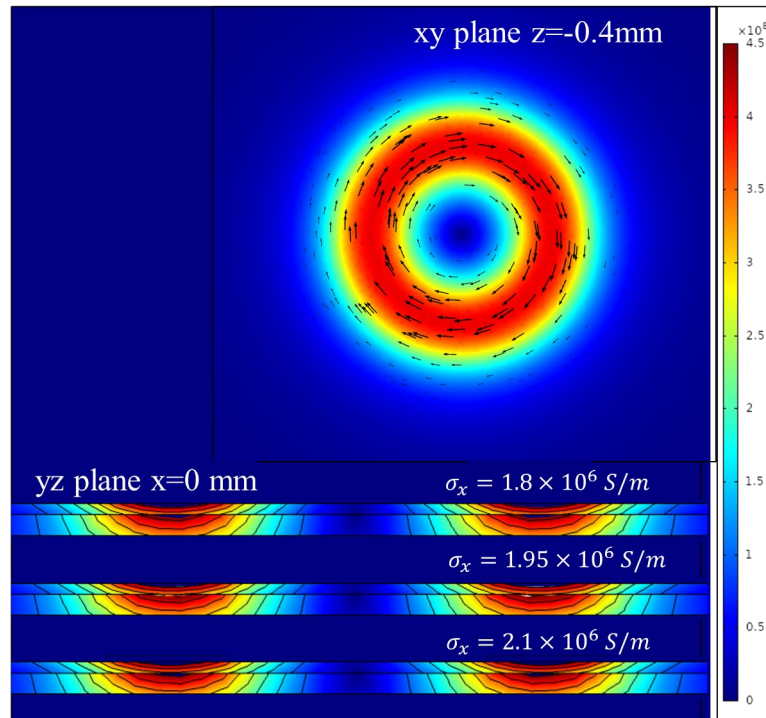


Рисунок 18. Моделирование распределения плотности вихревых токов в образцах титана ВТ1-0 с различной слоистой электропроводностью

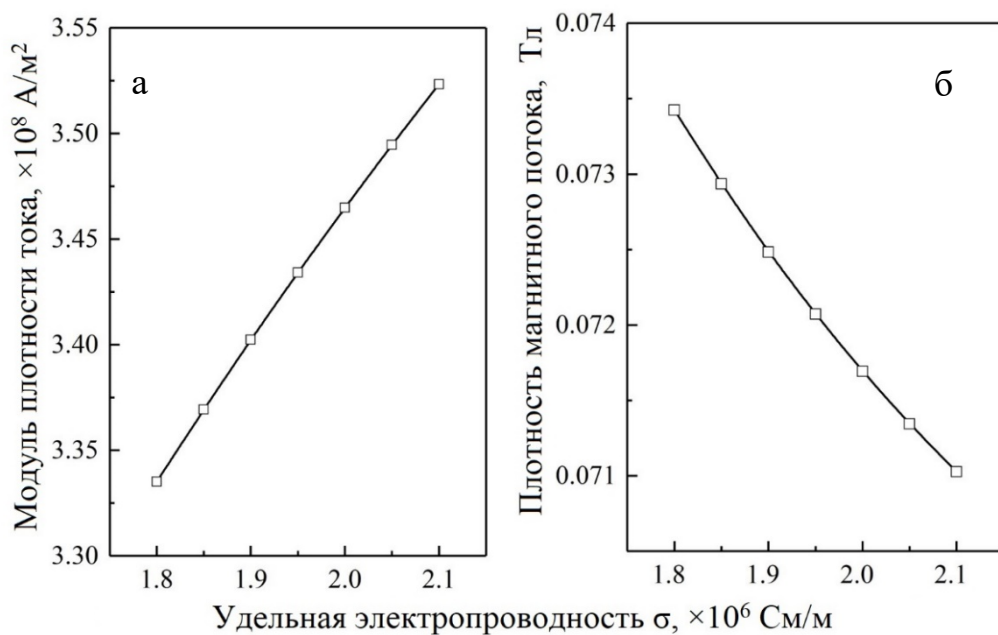


Рисунок 19. Изменение плотности вихревого тока внутри сплава ВТ1-0 (а), распределение плотности магнитного потока в датчике (б) от удельной электропроводности

Электропроводность поверхностного слоя ниже электропроводности материала в целом, что связано с наличием окислов. Из рис. 18 видно, что внутреннее распределение плотности тока становится размытым и не четко соответствует слоям. По мере увеличения внутренней проводимости мода вихревой плотности тока в материале также увеличивается. Из рисунка 19 (а) в пределах меньшего диапазона изменений проводимости видно, что она имеет линейную тенденцию. На рисунке 19 (б) показана линейная зависимость между плотностью магнитного потока и изменением проводимости.

Благодаря этой линейной зависимости, можно судить о внутренней проводимости материала. А измерение величины вихревого тока в данном слое материала приобретает практический смысл для использования в процессах организации анализа. Однако вихревые токи характеризуют общие изменения проводимости, необходимы дополнительные данные для получения внутренней послойной проводимости.

### **2.1. Оборудование для вихретокового контроля**

Для исследования образцов титана BT1-0 применен микромагнитный многопараметрический спектрометр вихревых токов INSPECTION SYSTEM ЗМА-II (рис. 20).

ЗМА-II сочетает в себе четыре технологии микромагнитного обнаружения, включая шум Баркгаузена (BN), гармонический анализ тангенциальной напряженности магнитного поля (НА), многочастотный анализ вихретокового анализа (ЕС) и магнитную проницаемость (IP) [121,122]. На рис. 20 показана структура датчика ЗМА-II. Прямой контакт с поверхностью образца не является обязательным; возможен отрыв датчика до 3 мм [122]. Электромагнит (соленоид) состоит из U-образного магнитного ярма, с медной катушкой для создания переменного тока определенной частоты возбуждения.

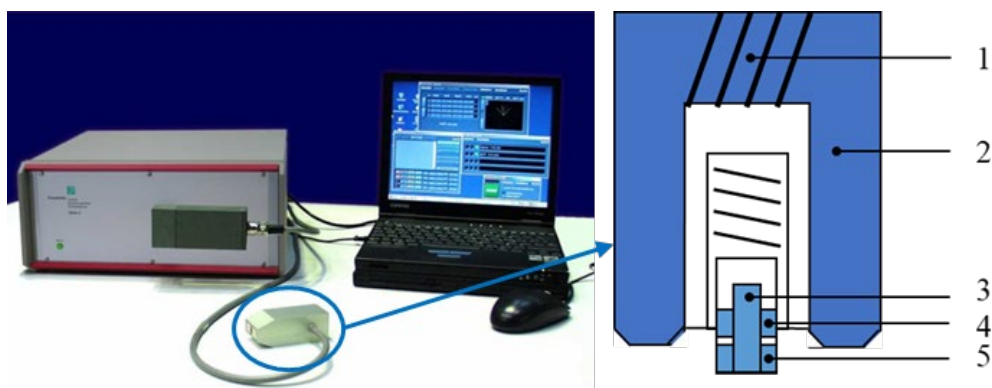


Рисунок 20. Система обнаружения ЗМА-II с датчиком: 1-катушки намагничивания, 2 - магнитное ярмо, 3 - датчик Холла, 4 - передающие катушки и 5 - приемные катушки

Диаметр катушки с синусоидальным током составляет несколько миллиметров (рисунок 20, 4). Частота генератора изменяется в пределах (10 кГц – 1 МГц). Индуцированный сигнал получает вторая приёмная катушка (рисунок 20, № 5). Таким образом, можно регистрировать активную, реактивную составляющие вихревого тока, модуль и его фазы в качестве сигналов для анализа тестируемого материала [124,125] .

## 2.2 Анализ концентрации водорода в титане ВТ1-0 с помощью многочастотного вихревого тока

Для измерения отдельных компонент вихревых токов с целью оценки концентрации водорода в материале, необходимо иметь некоторую фиксированную величину сигнала. Согласно выводам Миллера [124] такой величиной и может служить проводимость (электропроводность) материала.

Во многих работах, в частности при исследовании дифракции рентгеновских лучей (рисунок 21) показано, что по мере поглощения водорода кристаллическая решетка материала увеличивается в объёме. Далее, в диапазоне концентраций водорода 0–0,048 масс.%, при наводороживании в материале появляются вакансионные структуры. В интервале 0,048-0,1 масс.%, атом водорода и вакансии образуют композитную структуру, которая изменяется с увеличением концентрации водорода. Когда структура водород-вакансия



достигает определенного уровня, создаются условия для образования гидридов в материале. По результатам XRD (рис. 21) отмечен четкий пик гидрида титана при концентрации водорода 0,669 масс.%. При низких концентрациях (менее 0,1 мас.%) пик титана очень четкий, а в диапазоне 0,1–0,669 масс.% форма пика титана становится шире, что указывает на постепенное образование гидрида титана. Эти данные коррелируют с данными по измерению удельного сопротивления титана при различных концентрациях водорода (рис. 4). При высоких концентрациях водорода можно считать равномерно распределенным в титане, но при низких концентрациях водород распределен неравномерно.

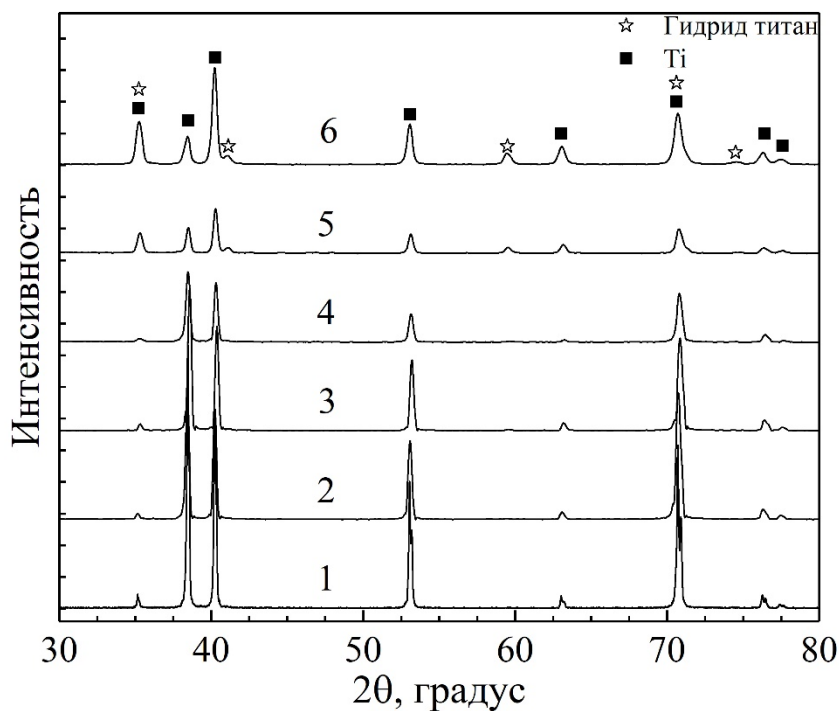


Рисунок 21. Фазовая XRD диаграмма титана VT1-0 с разной концентрацией водорода: 1- 0,025 масс.%, 2- 0,120 масс.%, 3- 0,225 масс.%, 4- 0,562 масс.%, 5- 0,669 масс.%, 6 - 0,789 масс.%

В качестве объекта исследования были выбраны материалы с концентрацией водорода (0,038–0,3 масс.%). На рис. 22 показаны результаты наших измерений вихревых токов для исследованных образцов титана.

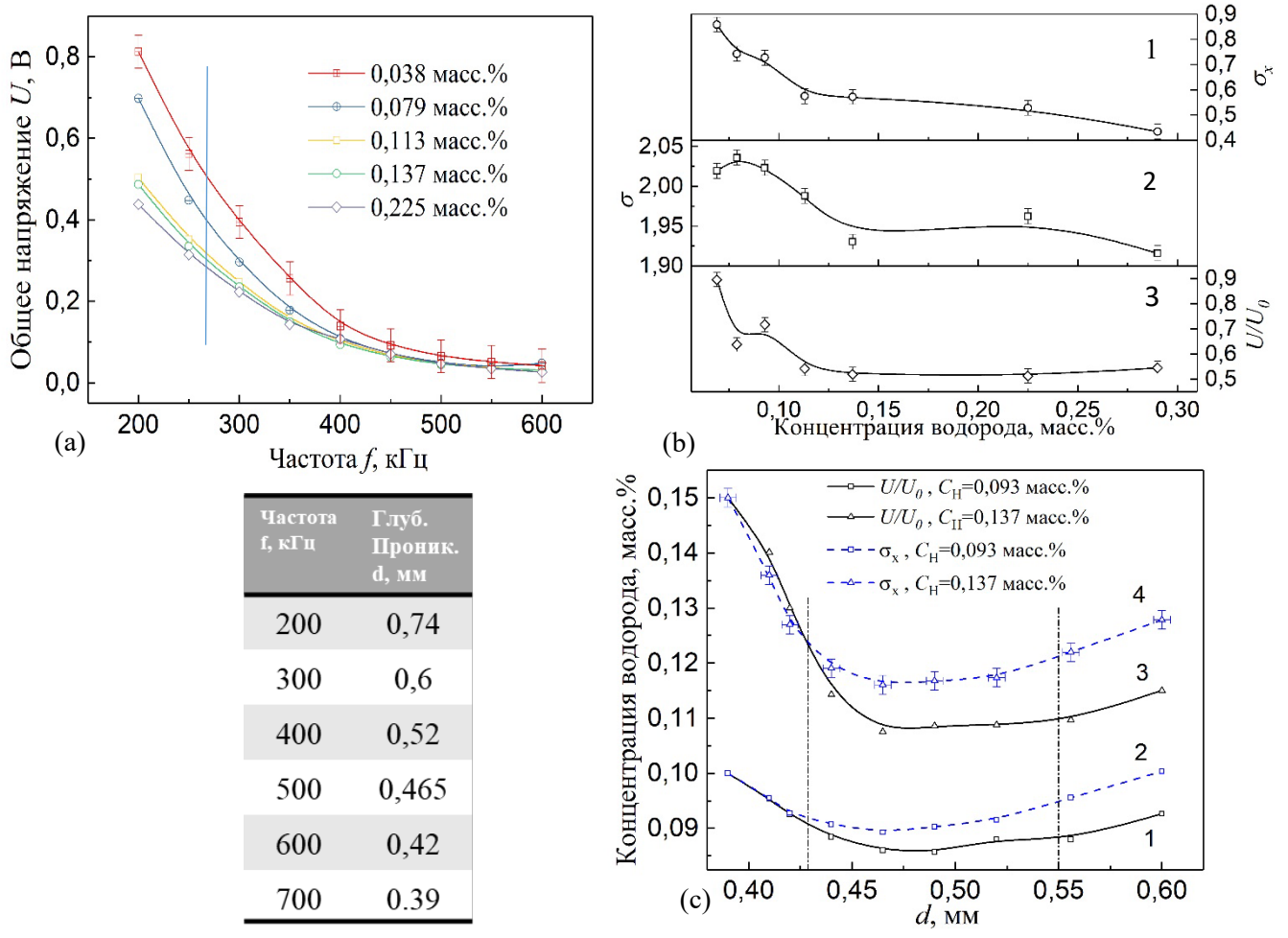


Рисунок 22. Зависимость (а) изменения электропроводности титана ВТ1-0 от концентрации водорода: 1 - электропроводность образцов титана  $\sigma_x$  на частоте 500 кГц, 2 – электропроводность титана  $\sigma$ , полученная четырехзондовым методом, 3 - зависимость относительного изменения амплитуды напряжения на вихрековом датчике  $U/U_0$ , (b) – зависимость относительного сигнала  $U/U_0$  и электропроводности  $\sigma_x$  по толщине образца при различных концентрациях водорода  $C_H$

Использован диапазон частот вихревого тока 200–650 кГц. Результаты для образцов с разной концентрацией водорода показаны на рисунке 22 (а). С увеличением частоты амплитуда напряжения на датчике вихревого тока (ВТ) для образцов насыщенных водородом постепенно снижается и зависит от концентрации водорода. Любая вертикальная прямая (см. рис. 22 (а), проведенная для данной частоты ВТ позволяет определить концентрацию водорода в данном слое, положение которого определяется частотой вихревого тока.

В качестве дополнительного критерия определения концентрации водорода по слоям выбрана относительная амплитуда ( $U_x/U_0$ ) датчика вихретокового сигнала. Здесь  $U_0$  - значение напряжения ненасыщенного водородом титана ВТ1-0,  $U_x$  – значение амплитуды напряжения датчика, расположенного на образце, насыщенном водородом. Исходя из соотношения для  $\sigma$ , можно показать, что электропроводность сплава титана (уравнение 23) или проводимость двух слоев внутри материала равна

$$\sigma_x \propto \sqrt{\frac{U_{x1}U_{x2}}{U_0^2}}. \quad (36)$$

Например, частоты вихревого тока 200–650 кГц соответствуют глубине его проникновения в титан на величину 0,41–0,74 мм. При этом необходимо учитывать то обстоятельство, что поверхностный слой титана максимально насыщен при любых концентрациях. Когда глубина проникновения вихревого тока выбранной частоты в титан достигала примерно половины толщины образца, влияние поверхностного слоя ослаблялось. На рисунке 22 (b) показана относительная проводимость, измеренная четырехзондовым методом. Здесь же для сравнения приведен результат измерения относительной амплитуды изменения напряжения на датчике вихревого тока.

Известно влияние водорода на электропроводность титана [125], в частности, коэффициент детерминации, полученный для электропроводности, измеренной четырехзондовым методом, составляет величину равную 0,72. Вихретоковым методом полученный коэффициент относительной проводимости равен 0,618, а коэффициент относительной амплитуды равен 0,26. Видно, что относительная проводимость хорошо характеризует количественное измерение концентрации водорода. Данные рисунка 22 (a, b, c) позволяют определить изменение концентрации водорода по глубине образца с учётом уравнений (22, 23). Результат представлен на рис. 22 (d).

Величина вихревых токов коррелирует с изменением проводимости образцов титана, причём как в случае применения вихревых токов, так по результатам измерения удельного сопротивления образцов четырёхзондовым методом. Таким

образом, метод вихревых токов может быть использован для количественной оценки (рисунок 22 с) послойного наводороживания образцов. Наилучший результат достигается последовательным увеличением глубины проникновения вихревого тока в данный слой при соответствующем вычитании значений по измерению концентрации водорода в объёме предыдущего слоя (см. формулы 22-24). Толщина такого слоя определяется стабильностью частоты вихретокового датчика. На наш взгляд это может служить основой для разработки метода вихретоковой томографии для определения концентрации водорода на основе измерения объёмной проводимости материала.

### **2.3 Измерение содержания водорода в титане VT1-0 методом диэлектрических потерь при распространении в нем вихревых токов**

Электропроводность материала зависит от активности носителей заряда в материале и от его от внутренних свойств [126]. Диэлектрические свойства материала в определенной степени показывают распределение носителей заряда в пространстве электрического поля материала, что позволяет определить дефектную структуру материала [127]. Эти две переменные (активная и реактивная составляющие вихревого тока) могут в определенной степени отражать микроскопические изменения внутренней структуры материала. Как уже отмечалось ранее, насыщение металла (например, титана VT1-0) водородом вызывает структурные изменения в нем, в том числе образование дефектов и зерен, различающихся по размеру и ориентации [128,129]. На рисунке 23 показана структура титана до и после наводорожения. Микрофотографии боковой грани гидрированных образцов VT1-0 показывают, что при низких концентрациях водорода ( $\sim 165$  ppm) не наблюдается гидридной фазы. При увеличении концентрации водорода (600 ppm), наблюдаются пластинки гидрида титана.

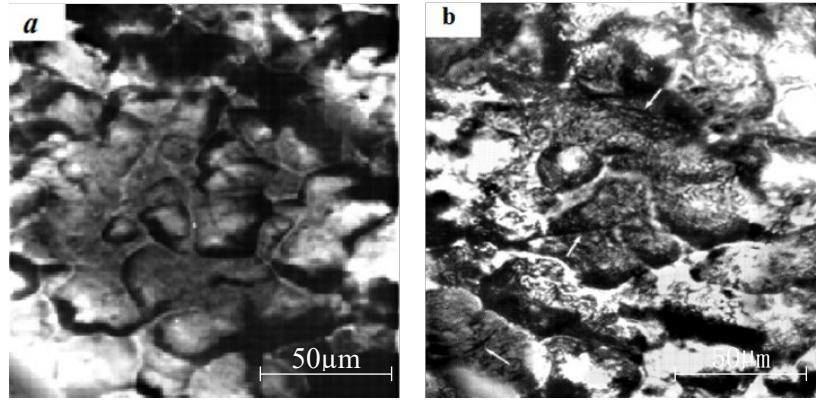


Рисунок 23. Образец титана VT1-0 до (а) и после гидрирования (b) (металлография X 1000). Стрелки указывают направление датчика магнитного спектрометра вихревого тока

Поскольку глубина проникновения вихревого тока зависит от его частоты, ожидаемо, что концентрация водорода существенно влияет на диэлектрические потери вихревых токов.

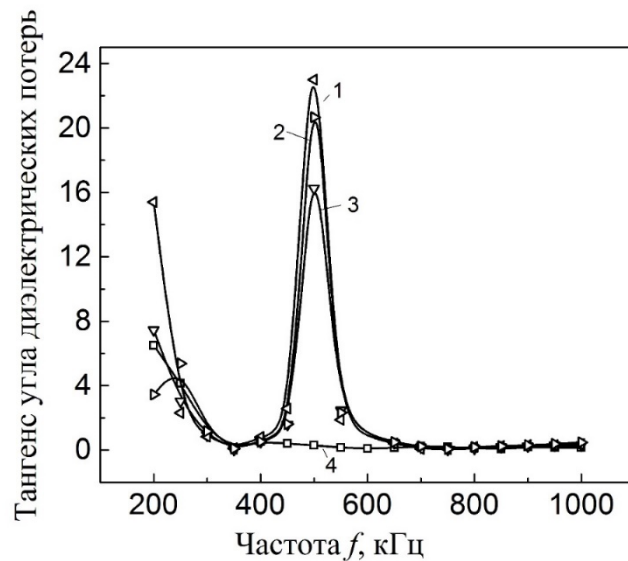


Рисунок 24. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь насыщенного водородом титана от частоты вихревых токов; концентрация водорода составляет (1) 0,038масс.%, (2) 0,093масс.%, (3) 0,069масс.% и (4) образец до наводороживания

Для исследованных концентраций водорода наблюдаются две ветви (восходящая и нисходящая, рисунок 24) частотных зависимостей  $\tan \delta$  и два пика (максимума) (рисунок 25). В то время как на частоте 250 кГц самый высокий пик

(или максимум) наблюдается при концентрации 0,176 масс.%, то на частоте 550 кГц самый высокий пик (максимум) находится при 0,019 масс.%. Возможно, это связано с тем, что глубина проникновения вихревого тока на частоте 250 кГц в 1,4 раза больше, чем на частоте 550 кГц. Это происходит от того, что соответственно, изменяется количество дефектов из-за насыщения титана водородом. С другой стороны, это может быть качественно связано с образованием гидридов титана  $TiH_x$ , когда концентрация водорода составляет  $C_H = 0,176$  масс.% или с изменением размера и ориентации зерен в металле.

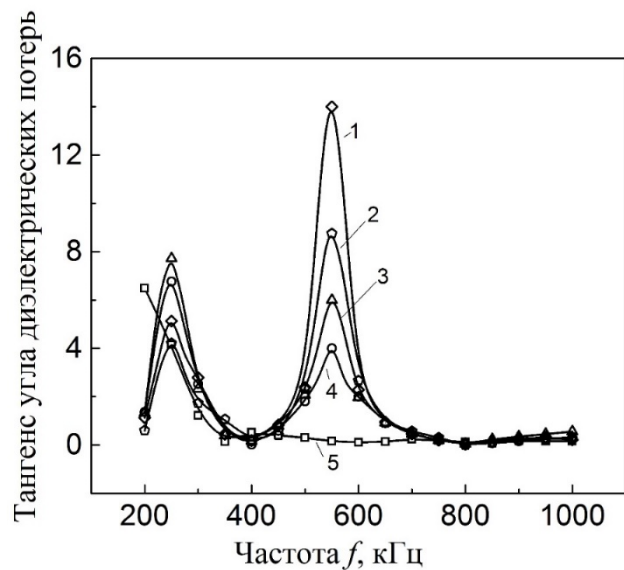


Рисунок 25. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для насыщенного водородом титана от частоты вихревых токов: концентрация водорода составляет (1) 0,019 масс.%, (2) 0,12 масс.%, (3) 0,176 масс.%, (4) 0,29 масс.% и (5) до наводороживания

Поэтому необходимо варьировать положение датчика на поверхности исследуемого образца. Как следует из [130,131] различие в составе по концентрации водорода коррелирует с различием поляризации среды. На частотах выше 600 кГц разница в диэлектрических потерях исчезает, поскольку состав и структура в приповерхностном слое образца, скорее всего (возможно), определяется слоем оксида титана. Значение тангенса угла диэлектрических потерь увеличивается с частотой вихревых токов. На рисунке 24 эта частота примерно равна 400 кГц, а на рисунке 25 - 350 кГц. Следует подчеркнуть, что

зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты для безводородного титана не имеет пиковых значений. Именно водород, являющийся «примесью» в испытуемом образце, влияет на тангенс угла диэлектрических потерь [132–134]. Примечательно, что в образцах с разным содержанием водорода меняется не только положение пиков (максимумов) от частоты, но и их величина (высота).

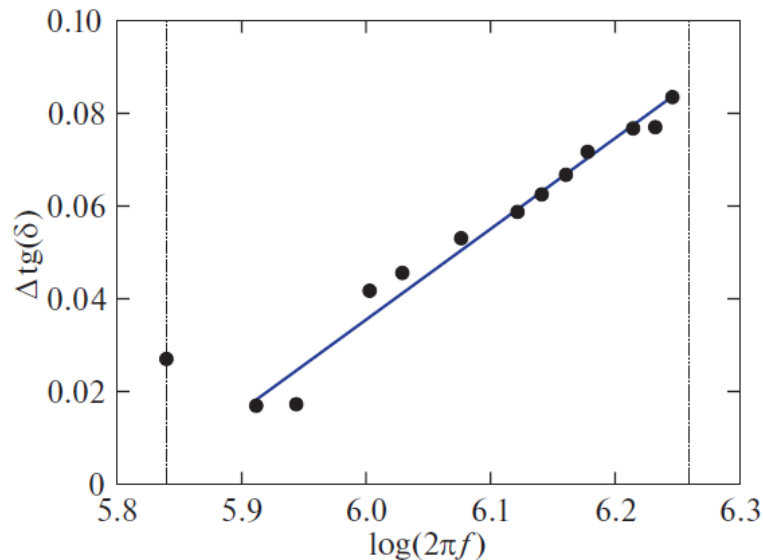


Рисунок 26. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от частоты вихревых токов для насыщенного водородом титана VT1-0

Наконец, при высокой частоте диэлектрическая проницаемость, по-видимому, определяется только сдвигом поляризационной кривой  $\tan \delta$ . Зависимость разности логарифмов тангенса угла диэлектрических потерь при различных концентрациях водорода  $C_H$  в титане VT1-0 от частоты вихревого тока представляет собой прямую линию. Рисунок 28 построен для образца, в котором концентрация водорода изменяется от 0,12 масс.% до 0,29 масс.%. Следовательно, разность тангенса угла диэлектрических потерь можно использовать для экспресс-анализа свойств насыщенного водородом титана.

Тангенс угла диэлектрических потерь определяет распределение сопротивления материала, на которое влияет распределение водорода и гидридов в материале. Исходя из общих положений, диэлектрические свойства материала могут отражать больше изменений внутренних поляризационных свойств

материала. Из формулы (уравнение 26) видно, что относительные диэлектрические потери должны быть обратно пропорциональны приложенной частоте. В нашей работе [135] для титана VT1-0 без водорода отмечено, что относительные диэлектрические потери имеют обратную зависимость от частоты. На нескольких частотах после наводороживания появляются аномальные пики (максимумы) для тангенса угла диэлектрических потерь. Возможно, что положение таких максимумов характеризуется собственными частотами поляризации диполей Ti-H. К тому же смещение пиков (максимумов) определяется концентрацией водорода в металле. Если диэлектрические потери равнозначны, то способность материала блокировать вихревые токи можно считать такой же.

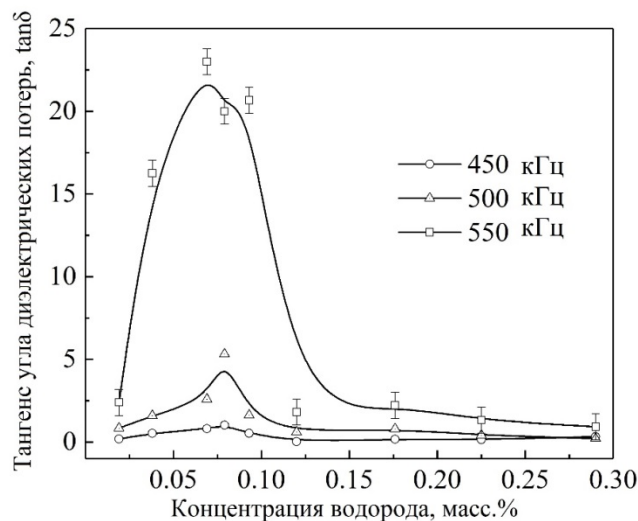


Рисунок 27. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь для наводороженного титана VT1-0

На рисунке 27 наблюдается пик (максимум) между концентрациями водорода в интервале 0-0,15 масс. %. Это означает, что по мере увеличения концентрации водорода способность титана как бы блокировать вихревые токи сначала увеличивается, а затем уменьшается. Заметим, что это соответствует результату измерения проводимости. Кроме того, когда частота достигает 550 кГц, величина диэлектрических потерь достигает относительно высокого значения. При более низкой концентрации водорода (менее 0,1 масс.%) его неравномерное



распределение в материале приводит к хаотическому изменению измеренной относительной проводимости. Учитываем, что в веществах с плотной упаковкой атомов в присутствии примесей, дефектов, дислокаций, искажающих решетку, диэлектрические потери возрастают. Проникновение водорода увеличивает дефекты титана.

Таким образом тангенс угла диэлектрических потерь достаточно хорошо, на наш взгляд, описывает изменение содержания водорода в титане. При этом существенно изменяются внутренние диэлектрические свойства материала, что отражают кривые рисунка 27. Чем больше диэлектрические потери, тем больше внутренних дефектов.

## 2.4 Выводы по главе

Рассмотрен общий подход к исследованию содержания водорода в титане вихретоковым методом, включая аппаратные комплексы и программное обеспечение исследования и теоретическое исследование посредством решения уравнения Максвелла. С использованием характеристик вихревых токов (амплитудные значения напряжения вихревого тока на датчике анализатора, активная и реактивная составляющие вихревого тока) обсуждается возможность анализа материалов с разной проводимостью на одной и той же частоте. Анализируется влияние концентрации водорода в титане на проводимость. Установлена линейная зависимость проводимости от концентрации водорода путем решения уравнения Максвелла для слоистой среды и представлены результаты моделирования методом конечных элементов, выполненного по программе «Comsol», для оценки влияния проводимости материала на вихревой ток. Распределение водорода в титане и его влияние на удельное сопротивление проанализированы четырехзондовым методом и методом XRD. Показано, что их результаты коррелируют с результатами вихретокового метода. Результаты сканирования образцов показали взаимосвязь между амплитудами выходного напряжения, тангенсом угла диэлектрических потерь и концентрацией водорода в материале. При концентрации водорода  $<0,1$  мас.%, водород распределяется

неравномерно, поэтому зависимость между тангенсом угла диэлектрических потерь и концентрацией водорода является линейной. При концентрации водорода  $> 0,1$  мас.%, амплитуды выходного сигнала ВТ уменьшаются с увеличением концентрации водорода. Вихретоковым методом исследованы диэлектрические потери в титане ВТ1-0 с концентрацией водорода от 0,02 до 0,2 масс.%. На частотной зависимости  $\tan\delta$  видны два пика при 250 и 550 кГц для разных концентраций водорода. На этих частотах наблюдается инверсия пиковых значений диэлектрических потерь при различных концентрациях водорода в титане. В диапазоне частот 450–650 кГц разность диэлектрических потерь  $\Delta\tan\delta$  линейно зависит от частоты. Это позволяет использовать данную зависимость для экспресс-анализа концентрации водорода в титане. Полученные экспериментальные данные показывают, что диэлектрические потери в титане существенно зависят от структуры и внутренних связей, возникающих после его насыщения водородом. Результат диэлектрических потерь достигает относительно высокого разрешения, когда частота достигает 550 кГц. Результаты экспериментов подтверждают, что метод вихретокового может быть использован для количественной характеристики при низких концентрациях по сравнению с другими методами определения концентрации водорода в титанах, такими как термоэлектрический метод, XRD, четырехзондовый метод и т. д. Эти методы более склонны к характеристике общего свойства, поэтому вихретоковый метод имеет большие преимущества при локальной характеристике материалы. Возможны исследования по двум направлениям. Необходимо создать количественную модель на соответствующей частоте для анализа влияния водорода на диэлектрические потери вихревых токов в титане. С другой стороны, требуется количественная оценка толщины и свойств поверхностного слоя с помощью таких методов, как нанесение покрытия, чтобы конкретно выяснить влияние удельного поверхностного слоя на водородонасыщенный. Создание соответствующего программного обеспечения позволит создать конкретный томографический метод определения послойной концентрации водорода.

### Глава 3. Исследование методом термоэдс титана VT1-0 с различным содержанием водорода

Термоэдс реального металла определяется несколькими механизмами рассеяния носителей тока на фононах, дефектах решетки, примесных атомах, магнонах (в магнитоупорядоченных металлах), границах зерен (в чистых металлах при низких температурах) и т. д., в частности геометрией поверхности Ферми и температурой материала.

#### 3.1 Оборудование для термоэлектрического контроля и влияние водорода на величину термоэдс

Измерения термоэдс были выполнены на установке с золотым электродом (рисунок 28). Для сравнения результатов была изучена температурная зависимость термоэдс Cu (1,8 мкВ/К), Pt (-5,3 мкВ/К) относительно Ag (термоэдс 1,5 мкВ/К).

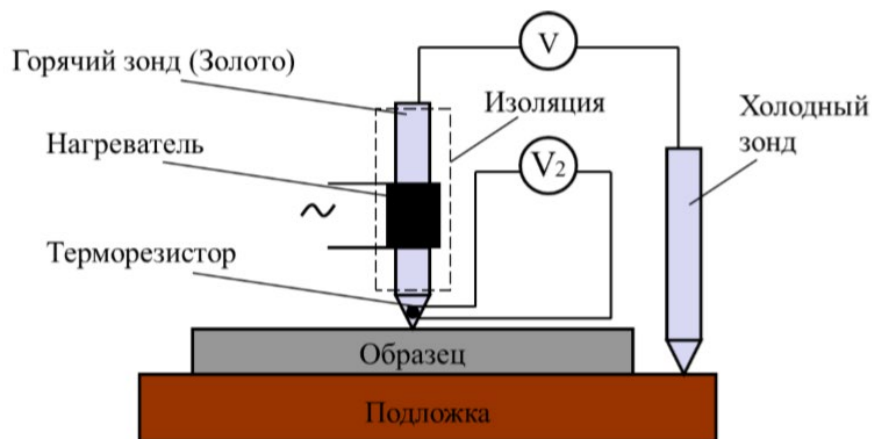


Рисунок 28. Принципиальная схема установки для измерения термоэдс

Для обеспечения хорошей проводимости применена подложка из проводящего материала (Cu). Чтобы гарантировать, что частые изменения температуры не сильно влияют на характеристики материала, термозонд изготовлен из золота. Каждый образец измерен в каждой точке не менее 5 раз, чтобы уменьшить ошибку, вызванную неровностью поверхности образца. Чтобы уменьшить влияние граничного эффекта на результаты, следует максимально измерять середину образца при уменьшении площади зонда. Площадь зонда,

выбранного в этом оборудовании, составляет 1 мм<sup>2</sup>. Точность измерения термоэдс составляет 1 мкВ, погрешность измерения из-за температурной нестабильности не превышает 3%. Общая погрешность измерений значений термоэдс не превышает 5%.

Известно, что с увеличением температуры  $T$  величина термоэдс асимптотически зависит от температуры  $T$  металла:

$$S(T)_k = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \frac{\partial(\ln g(E_F))}{\partial E} \quad (37)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $e, E$  — соответственно, заряд и энергия электрона;  $g(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми.

Согласно теории термоэлектрического эффекта, известны следующие уравнения распределения температуры и электрического потенциала в металле [136]:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} + \nabla \cdot (ST \cdot (\sigma \cdot (\nabla \varphi - S \nabla T)) - \lambda \cdot \nabla T) = \dot{q} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}; \quad (38)$$

$$\nabla \cdot \left( \sigma (-\nabla \varphi - S \nabla T) - \frac{\partial(\varepsilon_0 \cdot \nabla \varphi)}{\partial t} \right) = 0. \quad (39)$$

где  $\rho$  — плотность,  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ;  $c_p$  — удельная теплоёмкость при постоянном давлении,  $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ ;  $T$  — температура, К;  $S$  — коэффициент Зеебека,  $\frac{\text{В}}{\text{К}}$ ;  $\sigma$  — электропроводность,  $\frac{\text{См}}{\text{м}}$ ;  $\varphi$  — электростатический потенциал, В;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость,  $\frac{\text{Ф}}{\text{м}}$ ;  $\dot{q}$  — изменение тепла в единицу времени на единицу объема,  $\frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{м}^3}$ ;  $\mathbf{E}$  — напряжённость электрического поля,  $\frac{\text{В}}{\text{м}}$ ;  $\mathbf{J}$  — плотность тока,  $\frac{\text{А}}{\text{м}^2}$ .

Распределение термоэлектрического потенциала в титане и сплаве циркония для различного диапазона температур было исследовано как и в предыдущем случае с помощью программы Comsol (рисунок 29). Из рисунка следует, что по мере увеличения разницы температур величина отклика свойств материала постепенно увеличивается. При разнице температур 100 градусов глубина воздействия температуры в точке контакта достигает примерно 0,5 мм.

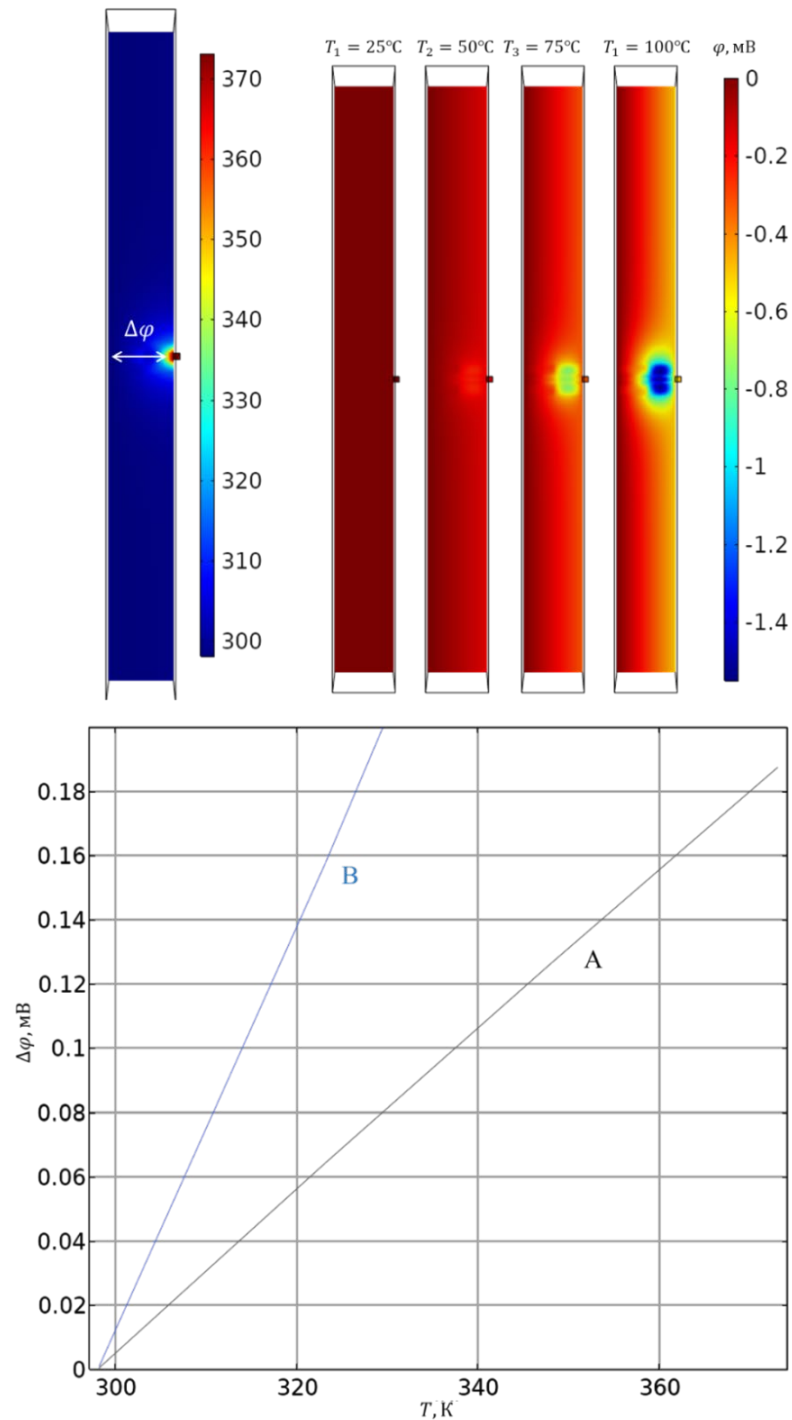


Рисунок 29. Распределение термоэлектрического потенциала в материале и изменение разности потенциалов с температурой (толщина 1 мм), А – титан; В – циркониевый сплав

В то же время можно заметить, что разность потенциалов разных материалов также значительно различается при разных перепадах температур. Это показывает, что в исследованном диапазоне глубин, разность потенциалов между двумя

концами материала может обоснованно характеризовать изменение внутренних свойств материала.

### 3.2 Изменение термоэдс при разных условиях и материалах

Изменение термоэдс материала тесно связано со скоростью изменения температуры материала. Если температура изменяется равномерно, то изменение термоэдс должно быть линейным (эффект Зеебека).

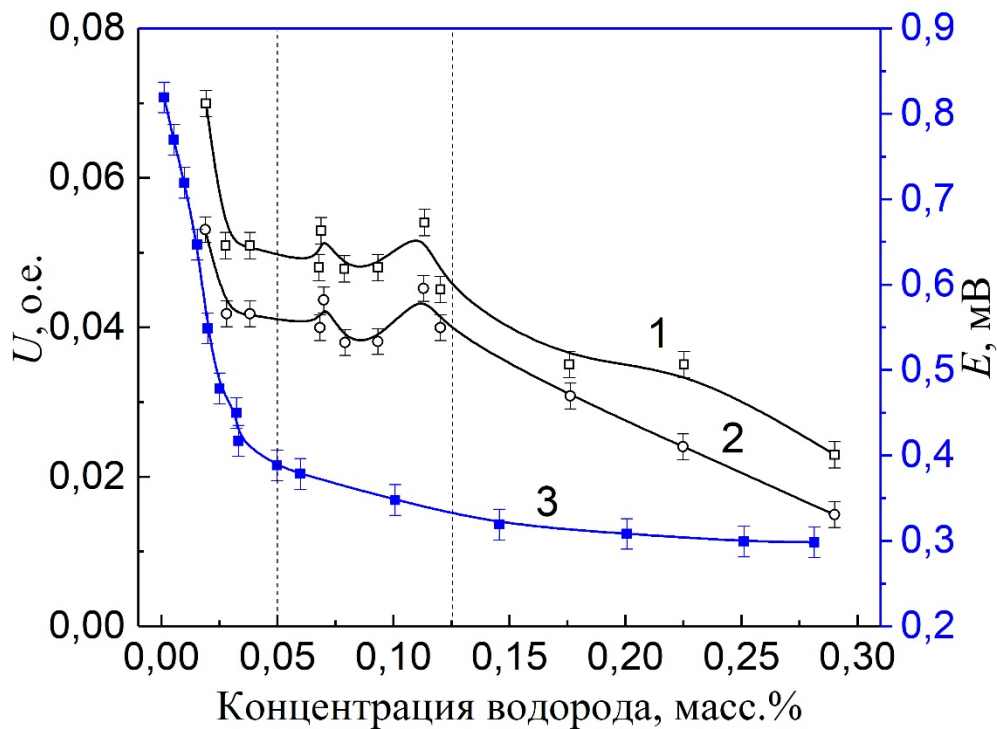


Рисунок 30. Изменение термоэдс и напряжений вихретокового датчика с содержанием водорода в титане ВТ1-0 (1 - 550 кГц, 2 - 600 кГц, 3 – термоэдс для титана)

Путем сравнения результатов для титана с различным содержанием водорода, полученных методом вихревых токов, и результатов термоэдс (рис. 30), видно, что термоэдс резко изменяется при низких концентрациях ( $< 0,05$  масс.%), а при средних концентрациях ( $0,05 < C_H < 0,125$  масс.%) эта тенденция становится меньше. При высоких концентрациях ( $> 0,125$  масс.%) можно считать, что не наблюдается изменений величины термоэдс. Это примерно соответствует результатам, полученным вихретоковым методом. Однако в методе вихревых

токов погрешность измерения при низких концентрациях водорода в металле несколько выше. Например, величина напряжения вихревого тока составляет 0,7 мВ на частоте 550 кГц при низком содержании водорода (0,019 масс.%). Для концентраций (0,040–0,113 масс.%) его значение составляет  $0,050 \pm 0,004$  мВ. При этом наблюдается линейная зависимость между величиной значений вихревого тока и содержанием водорода при концентрациях превышающих значение 0,15 масс. %. Это связано с тем, что при очень низких концентрациях водорода (менее 0,05 масс.%) в титане образуется гидрид ( $\text{TiH}_{0,1}$ - $\text{TiH}_{1,5}$ ). Гидрид титана  $\text{TiH}_{1,5}$  характерен для концентраций водорода выше 0,113 масс.%.

При более высоких концентрациях водорода в сплаве образуется гидрид с приблизительным составом  $\text{TiH}_{1,5}$ - $\text{TiH}_2$ . На более высоких частотах вихревого тока его величина уменьшается, и его изменения с концентрацией водорода аналогичны (рисунок 30) данным термоэдс. При этом результаты измерений коррелируют с изменением удельного сопротивления.

Известно, что источником тепла является резистивный нагрев при пропускании тока. Мощность нагрева включает две части, первая часть - это тепло нагревания, а вторая часть - теплоотдача резистора. Скорость повышения температуры в этом процессе может быть описана следующей формулой:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{cm} (I^2 R - K_t AT) \quad (40)$$

где  $m$  - масса материала и  $c$  - удельная теплоемкость материала,  $K_t$  - комплексный коэффициент тепловыделения, который объединяет тепловую конвекцию, тепловое излучение и теплопроводность,  $A$  - площадь поверхности исследуемого материала,  $T$  - текущая температура материала,  $dt$  - изменение времени рассеяния тепла. В процессе нагревания, измеренное мгновенное значение термоэдс выше, чем при постоянной температуре, и, наоборот, ниже при понижении температуры (рисунок 31). Это приводит к появлению петли температурного гистерезиса термоэдс, которое зависит от содержания водорода в материале.

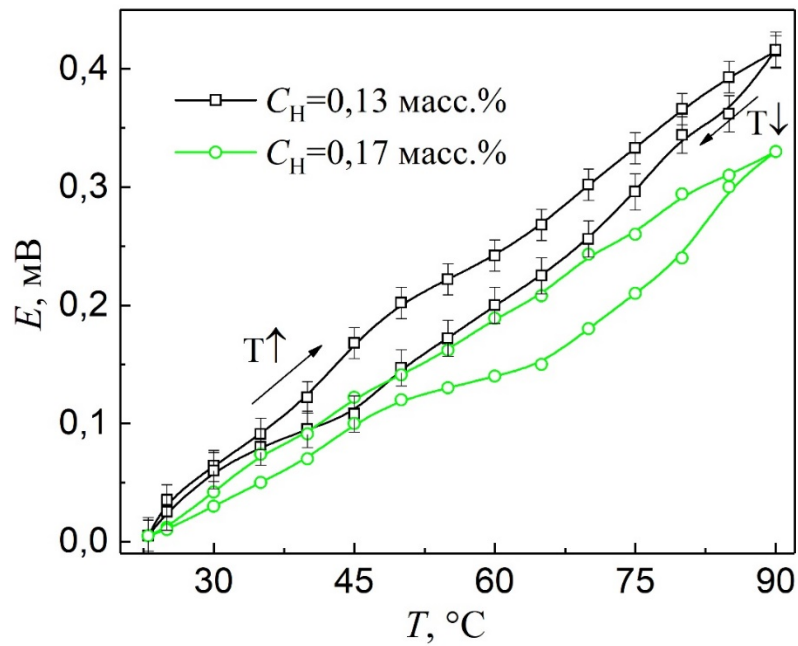


Рисунок 31. Температурный гистерезис термоэдс титана ВТ1-0 с различным содержанием водорода

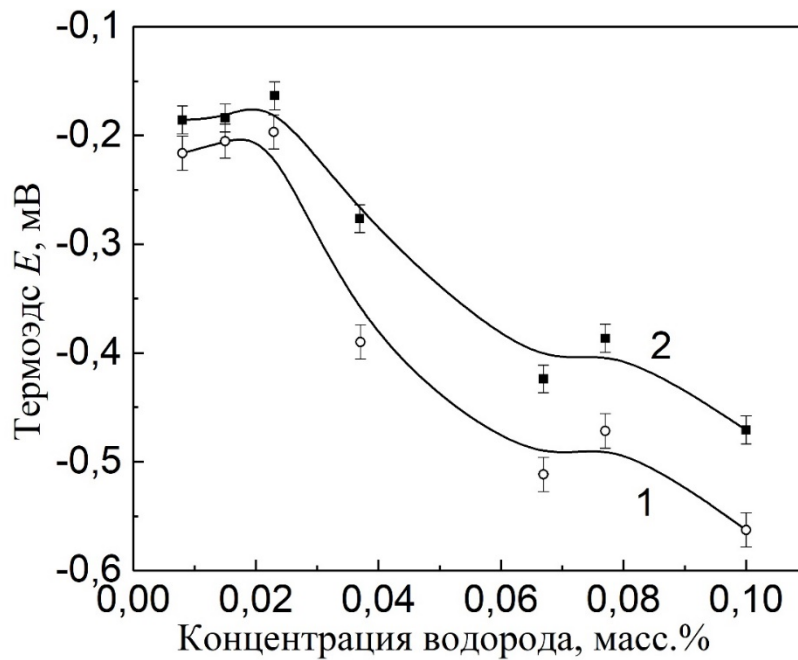


Рисунок 32. Изотермы термоэлектрических потенциалов с различным содержанием водорода для циркония, 1 –  $t = 70^{\circ}\text{C}$ , 2 –  $t = 62^{\circ}\text{C}$



При этом значения термоэдс могут быть отрицательными при некоторых концентрациях водорода, как показано в нашей работе [138]. При низком содержании водорода (0 - 0.1 масс.%), например, значение термоэдс сплава циркония Э110 в целом демонстрирует тенденцию к увеличению с увеличением содержания водорода (рисунок 32). Этот результат согласуется с изменением проводимости циркониевых сплавов при более низких концентрациях водорода [61].

Из эксперимента следует, что фазовый переход в системе  $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \delta\text{-ZrH}$  циркониевого сплава Э110 в процессе наводороживания происходит при температурах ниже пороговой. Можно видеть из результатов анализа дифракции рентгеновских лучей [80], что при той же температуре постепенное увеличение концентрации водорода вызовет появление гидридной фазы в циркониевом сплаве и постепенное увеличение от поверхностного слоя внутрь, что приводит к постепенному увеличению влияния гидрида на общие свойства циркониевого материала. Анализируя результаты термоэдс титана ВТ1-0 и циркония Э110 при низких концентрациях ( $< 0,1$  масс.%), можно заметить, что величина термоэдс хорошо откликается на водород в титане ВТ1-0 и цирконии Э110. За исключением очень низких концентраций ( $< 0,03$  масс.%), тенденция изменения термоэдс в пределах измеренного диапазона концентраций соответствует результату удельного сопротивления [61,137].

На рис. 32 приведены данные термоэдс для циркониевого сплава Э110. Поскольку измерение термоэдс - это измерение в локальных точках, то из флуктуации термоэдс при более низкой концентрации водорода (0-0,03 масс.%) видно, что при этой концентрации возможно гидрид не полностью равномерно распределяется в цирконии.

Нанесение покрытия из никеля на сплав циркония Zr1Nb приводит к уменьшению количества водорода, поглощаемого изделием (образцом) при последующем гидрировании в газе в температурном интервале 350-550 °С. Этот процесс исследован измерением величины термоэдс. Графические результаты

измерений для толщины покрытия равной 1,54 мкм в зависимости от концентрации водорода представлены на рисунке 33.

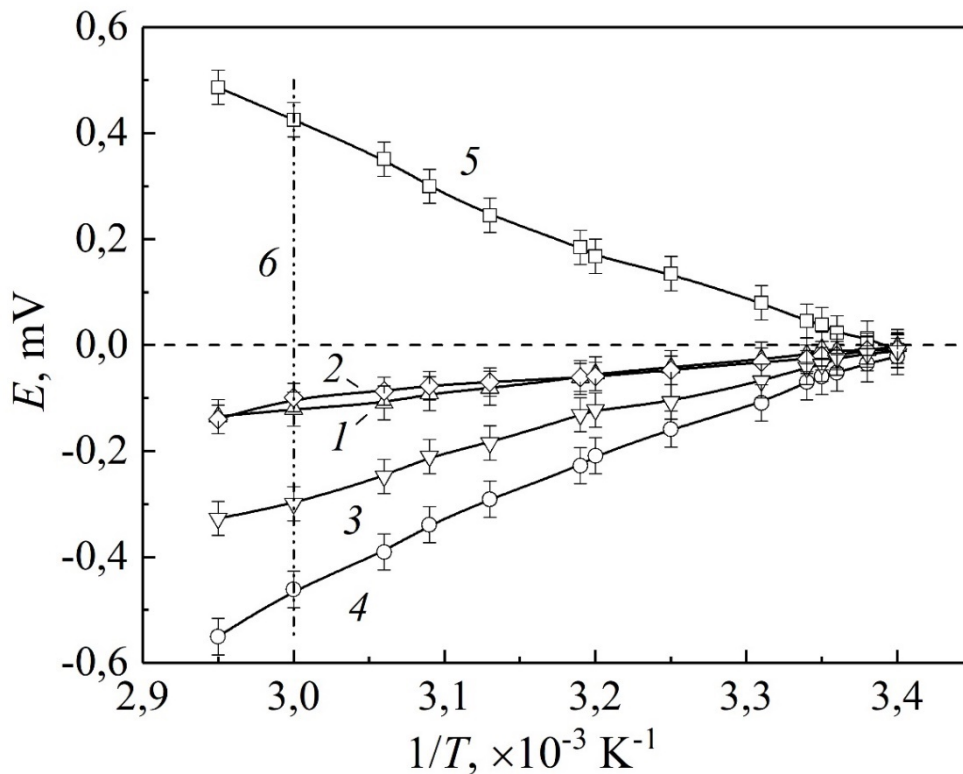


Рисунок 33. Зависимость величины термоэдс  $E$  от обратной температуры образца.

Показана инверсия знака термоэдс от концентрации водорода  $C_H$  в сплаве циркония Э110 (1 –  $C_H = 2$  масс. %, 2 –  $C_H = 1,07$  масс.%, 3 –  $C_H = 0\%$ , 4 –  $C_H = 0,07$  масс.%, 5 –  $C_H = 1,5$  масс.%, 6 – изотерма при  $t = 60$  °C)

Тангенс угла наклона  $\Delta E / \Delta(1/E)$  касательных к кривым 1-5 определяет величину эффективной энергии активации электронов  $E_s$  (формула (42)) данной работы.

Обработка поверхности сплава плазмой тлеющего разряда незначительно уменьшает энергию активации электронов и слабо влияет на сорбционную способность материала к водороду. Это следует из изменения наклона кривых 2 и 4 к абсциссе на рисунке 34.

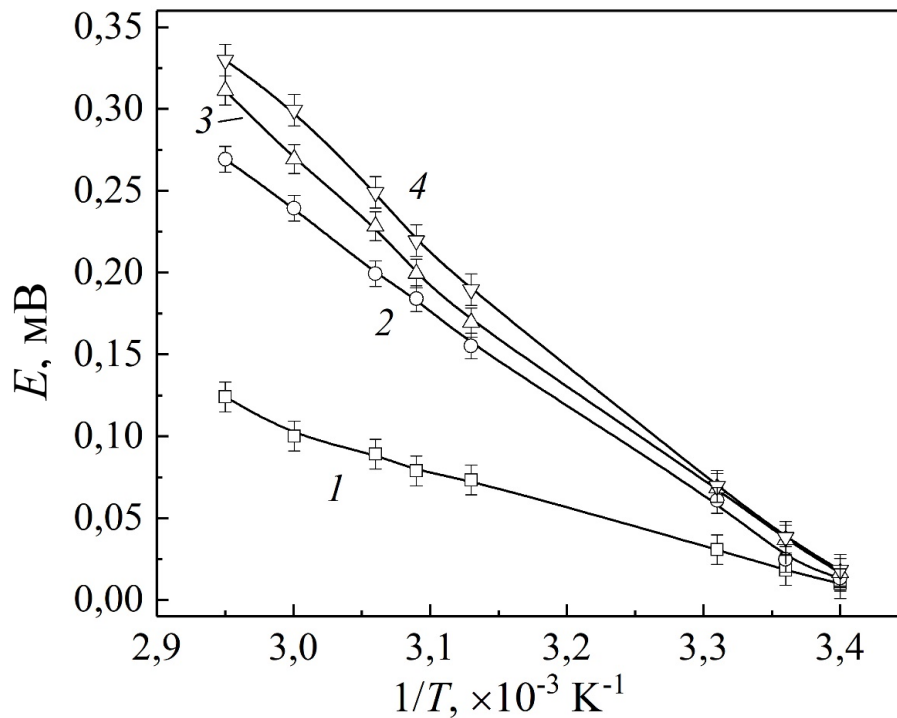


Рисунок 34. Зависимость величины термоэдс  $E$  от обратной температуры  $1/T$  (1 –  $C_H = 0,072$  масс.%, 2-  $C_H = 0,072$  масс. %, 3 -  $C_H = 0,28$  масс.%, 4-  $C_H = 0,28$  масс. %. Образцы 2 и 4 перед насыщением обработаны плазмой тлеющего разряда

Известно, что в никеле водород растворяется в ионизированном состоянии в отличие от циркония, где происходит преимущественное образование гидридов [139]. С этим эффектом связано применение измерения термоэдс в данной работе. При этом с увеличением температуры растворимость водорода в никеле повышается, а при понижении температуры водород выделяется.

Таблица 3. Скорость поглощения водорода в зависимости от толщины пленки никеля

Скорость поглощения водорода, $10^{-3} \text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s}$	9,6	7,2	0,16	0,032
Толщина, $\mu\text{m}$	0,54	1,18	1,54	2,04

Скорость поглощения водорода измерена для образцов с различной толщиной Ni и приведена в таблице 3. Скорость поглощения водорода составляет  $12 \times 10^{-3} \text{cm}^3 \text{H}_2/(\text{cm}^2 \cdot \text{c})$  для сплава Zr1Nb без покрытий. Увеличение толщины

покрытия приводит к уменьшению скорости поглощения водорода. Видно, что водород по-разному взаимодействует с покрытиями Ni различной толщины. Данные таблицы 3 коррелируют с измерениями термоэдс в зависимости от толщины покрытия сплава Э110 никелем (рисунок 35).

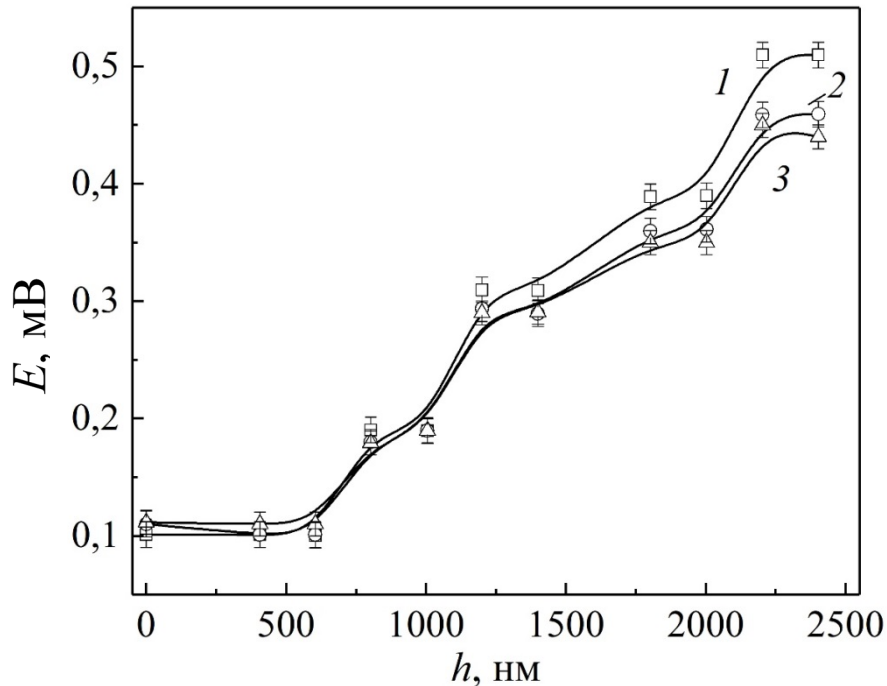


Рисунок 35. Влияние толщины покрытия на величину термоэдс (по абсолютной величине) в условиях различной величины нагрузки на зонд (1 – сила прижатия зонда к образцу сплава циркония равна 0,3 Н, 2 – 0,2 Н, 3 – без нагрузки).

Концентрация водорода во всех случаях равна 0,07 масс. %

Платообразная зависимость объясняется нами прыжковой проводимостью в образцах циркония с покрытием никелем. Можно предположить, что покрытие создает своеобразный запирающий потенциал для образования водородной атмосферы в слое основного металла.

Для оценки влияния процессов обработки сплава на величину термоэдс  $E$  можно использовать следующие приближения. Известно, что зависимость удельная термоэдс  $Es$  для металлов имеет довольно сложный характер и для

переходных металлов, к которым относится исследуемый сплав циркония, определяется формулой

$$E_s = \frac{\pi^2 k_b^2 T}{3|e|} \left[ \frac{1}{N_d} \frac{\partial N_d}{\partial \varepsilon} - \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial E} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (41)$$

где  $k_b$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $e$  и  $\varepsilon$  — соответственно, заряд и энергия электрона;  $N_d$  — плотность электронных состояний в  $d$ -зоне;  $F$  — площадь поверхности Ферми;  $\varepsilon_F$  — энергия Ферми. Изменение термоэдс при внедрении водорода в основном определяется изменением первого слагаемого выражения (41). Величина  $dN_d/d\varepsilon$  зависит от плотности электронных состояний в  $d$ -зоне и с приближением уровня Ферми к верхней границе зоны становится отрицательной. Возможно, второе слагаемое в формуле (41) играет решающую роль при внедрении водорода в образец, что, по-видимому, приводит к смене знака термоэдс в условиях критического насыщения сплава водородом.

В области температур, где проводимость изменяется по активационному закону, экспериментальная температурная зависимость термоэдс в таких системах, описывается выражением:

$$E = -\frac{k_b}{e} \left( \frac{E_s}{kT} + A \right) \quad (42)$$

где  $e$  — модуль электрического заряда,  $k_b$  — постоянная Больцмана  $A$  — кинетический коэффициент, не зависящий от температуры,  $E_s$  — параметр, имеющий размерность энергии. Он может быть использован для анализа содержания водорода в сплавах.

При увеличении концентрации водорода образующиеся дефекты вносят положительный вклад в термоэдс и имеют дислокационную природу (рисунок 33, 34). Например, изменение толщины покрытия никеля приводит к появлению прыжковой проводимости полученного материала. Это явление хорошо наблюдается на рисунке 35. Данный вывод подтверждается наличием плато на всех графиках и может быть объяснен изменением плотности электронных состояний на границе цирконий - никель (формула (41)). Ее величина зависит также от концентрации водорода.

С помощью простого метода измерения термоэдс можно проводить анализ материала в условиях напыления на сплавы как циркония, так и титана, используя магнетрон ТПУ [47,77]. В качестве основных параметров исследования как правило выбирают толщину покрытия, прочность нанесения покрытия, скорость поглощения водорода, полное содержание водорода в материале.

### 3.3 Исследование изменения структуры, концентрации и типа дефектов наводороживания в титане ВТ1-0 методом термоэдс

#### 3.3.1 Сравнение исследования титана ВТ1-0 методом электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА) и термоэдс

Процесс аннигиляции позитронов на оборудовании ТПУ [140] использован авторами работы [140] для измерения составляющей интенсивности  $I_d$  (рисунок 36) и времени жизни позитронов (рисунок 37) в титане. Эти измерения авторами проведены в зависимости от концентрации водорода в титане.

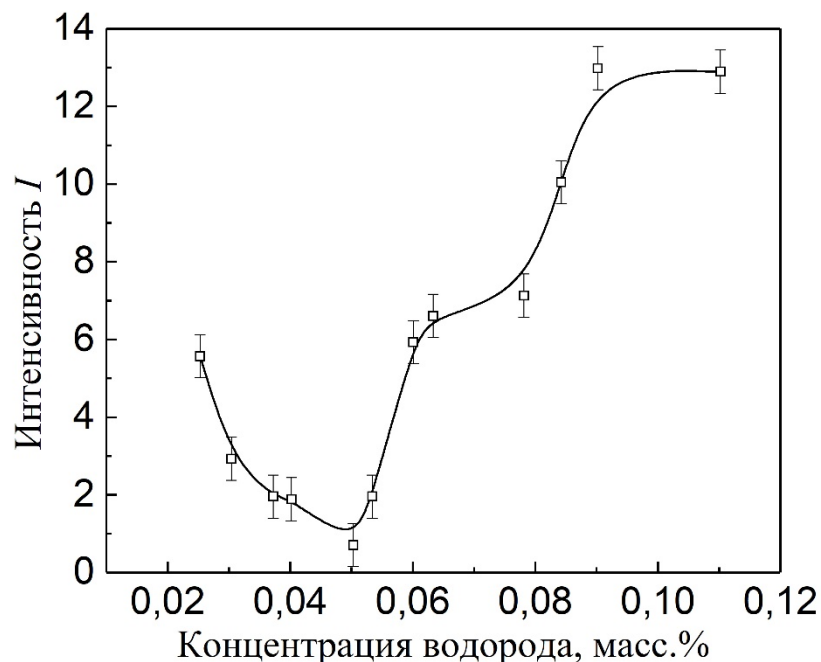


Рисунок 36. Интенсивность ЭПА в зависимости от концентрации водорода в титане ВТ1-0

Как видно из рисунка 36 интенсивность аннигиляции позитронов [140] на начальном этапе уменьшается с увеличением концентрации водорода в  $\alpha$ -титане до значений 0,04 вес. %, затем стабилизируется до значений 0,05 вес. % ( $\alpha+\delta$ )-титан и наконец возрастает в области 0,06 % – 0,08 % и в дальнейшем интенсивность аннигиляции стабилизируется. Рост времени жизни позитронов начинается в интервале концентраций 0,4 – 0,45 % (см. рисунок 37), переходит на стабильный уровень вплоть до концентраций 0,54 %. В этом диапазоне формируется переход от ( $\alpha+\beta$ ) к ( $\alpha+\delta$ )-фазе.

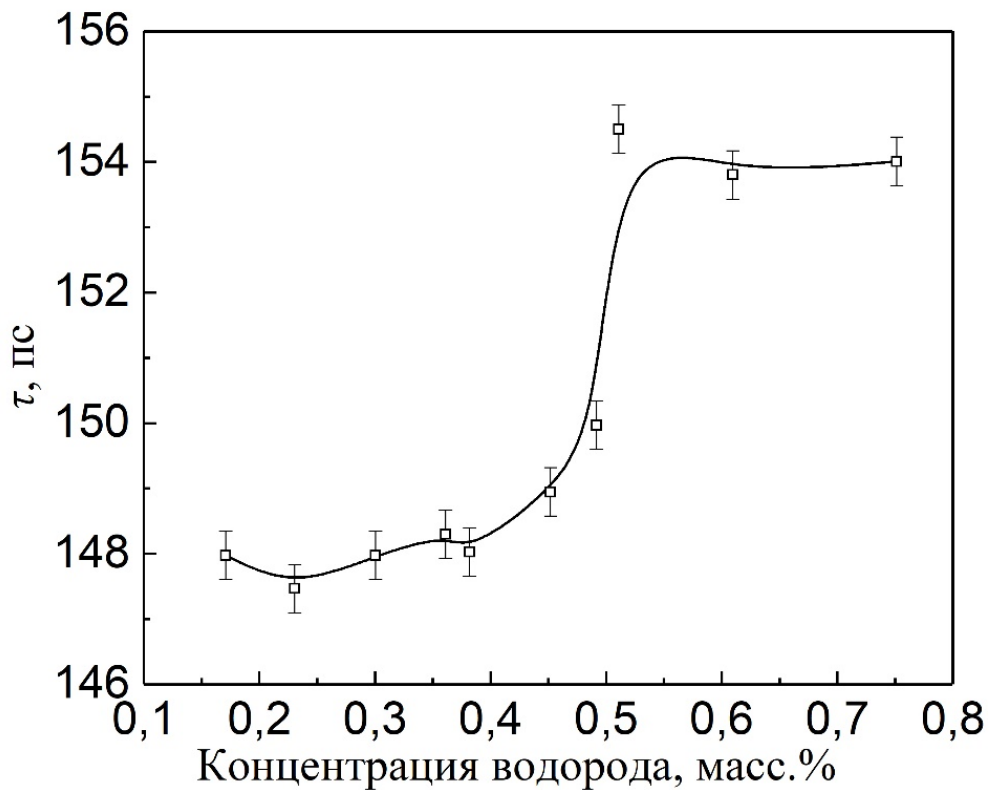


Рисунок 37. Время жизни позитронов в титане VT1-0 в зависимости от концентрации водорода в титане VT1-0

Процесс формирования дефектов заканчивается выходом на плато кривой зависимости  $I$ (масс. %) от концентрации водорода. Увеличение времени жизни позитронов, по мнению авторов [140], связано с увеличением числа дефектов, образующихся в титане под действием введенного водорода. Процесс увеличения дефектов заканчивается и наступает режим стабилизации перечисленных параметров до концентраций водорода при 0,8 вес. %.

На рисунках 38 приведены зависимости величины термоэдс от концентрации водорода в титане VT1-0. График зависимости термоэдс отмечен характерной точкой перегиба кривой данной зависимости. Данная точка соответствует концентрации водорода, равной 0,05 вес. %. Наблюдаемая точка на кривой выделена с помощью двух касательных линий. Точка пересечения данных линий позволяет дополнительно судить, сопоставляя ее значение с данными рисунка 36 и 37, о формировании перехода от  $(\alpha+\beta)$  к  $(\alpha+\delta)$ -фазе в титане VT1-0. Дальнейшее увеличение концентрации водорода практически не приводит к изменениям величины термоэдс.

Известно, что относительное изменение величины термоэдс  $\Delta E/E$  можно найти [141,142] по формуле:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{3\pi^2 \hbar Q}{e^2 k_F^2 \rho} \left( \frac{\Delta x}{x} - 1 \right) \quad (43)$$

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;  $\rho$  – удельное сопротивление металла;  $e$  – заряд электрона;  $\hbar$  — постоянная Планка.

Как следует из формулы (43) величина термоэдс титана после наводороживания тесно связана с поперечным сечением рассеяния дефектов в титане и проводимостью гидрида титана. Поскольку водород накапливается в титане, значение его относительное сечения рассеяния можно определить, как величину  $\Delta x/x$ . Среди них изменение удельного сопротивления, сопровождаемое накоплением водорода, является очень важным фактором, то есть изменение плотности носителей тока, вызванное накоплением водорода, оказывает 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 будет хорошим направлением исследований в будущем.



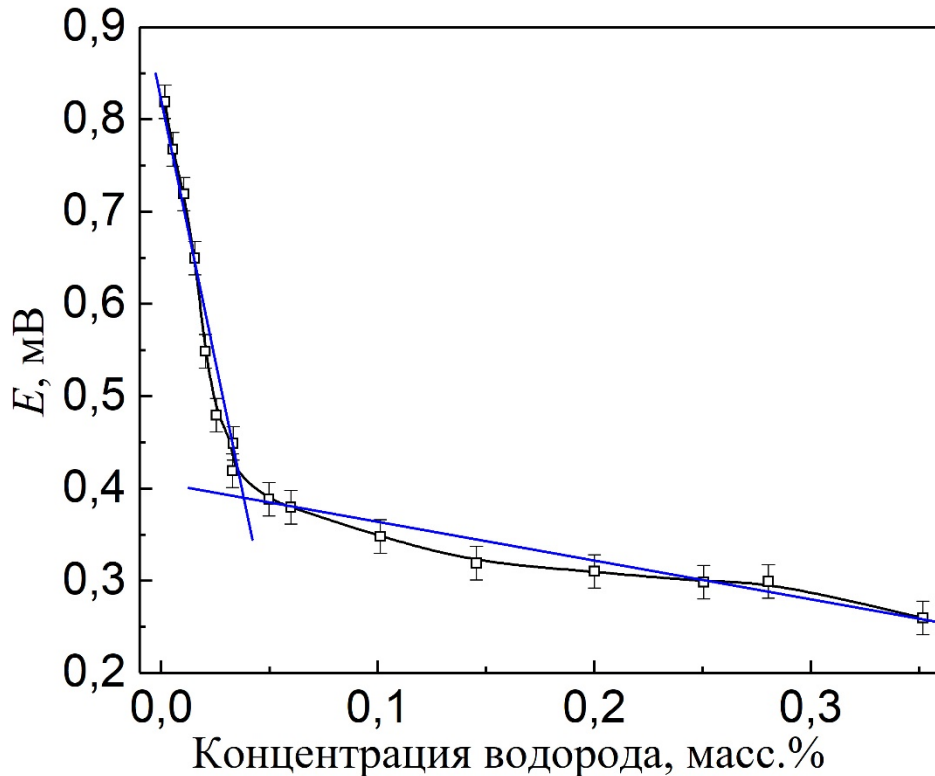


Рисунок 38. Зависимость величины термоэдс ( $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) от концентрации водорода в титане VT1-0

Резкое изменение термоэдс (рисунок 38) можно объяснить образованием химического соединения водорода с титаном и наличием фазового перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$ , а также зеренностью и возможным наличием в материале межкристаллитных зон. Если провести касательные к данным областям графика и из точки пересечения опустить перпендикуляр на ось концентраций, то полученное значение концентрации водорода в металле соответствует концентрации перехода титана в иное структурное состояние. Этот вывод соответствует измерениям по методу электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА) (рисунок 36 и 37). Наблюдаются три области (0,01-0,055) вес. %, (0,055-0,145) вес. % и 0,145-0,24 вес. %. Данные области практически повторяют результаты измерений по методу ЭПА. В диапазоне 0,14-0,24 вес. % формируется переход от  $(\alpha+\beta)$  к  $(\alpha+\delta)$ -фазе. Если к каждой из них провести касательные и из точки пересечения опустить перпендикуляр, то получим значение концентрации водорода в титане, при которой происходит изменение характера наводороженности образца. Из

сопоставления графиков рисунка 36-38 следует идентичный характер зависимостей с характерной точкой перегиба в области концентрации водорода, равной 0,05 вес. % для термоэда и хорошее совпадение значений ЭПА (см. рисунок 36) и  $N_d$  (рисунок 43).

### 3.3.2 Изменение плотности дислокаций в титане ВТ1-0 с различным содержанием водорода

Дислокации являются линейными дефектами в кристаллах, ответственных за пластическую деформацию. Плотность дислокаций можно определить по измерению ширины на полувысоте (FWHM) кривой XRD следующими тремя способами: 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 зёрнами образуются внешние стенки, что приводит к увеличению размера кристалла.

Полуширина FWHM  $\beta_m(hkl)$  получена по методу XRD по данным [27] и её величина  $\beta_m(hkl)$  равна:

$$\beta_m^2(hkl) = \beta_0^2(hkl) + \beta_d^2(hkl) + \beta_\alpha^2(hkl) + \beta_\epsilon^2(hkl) + \beta_L^2(hkl) + \beta_r^2(hkl) \quad (44)$$

где  $\beta_0(hkl)$  является собственной шириной пика 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. В многих случаях, влияние изменения кривизны и размера кристалла незначительно на полуширину ( $\beta_L^2, \beta_r^2 \ll \beta_m^2$ ). В этом случае:  $\beta_m^2(hkl) - \beta_0^2(hkl) - \beta_d^2(hkl) = \beta_{adj}^2(hkl)$  (45)

где  $\beta_{adj}^2$  является уширение дислокации в образце.

Для линии излучения Си-K $\alpha$ , необходимо учитывать разделение двойных линий.

В любом случае ширина дифракционного пика на полувысоте пика равна

$$\Delta\theta \text{ град} = \operatorname{tg}\theta \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot \frac{180}{\pi} \quad (46)$$

В некоторых случаях для образцов, наблюдается расщепление пика (максимума) спектра. Гауссовое определение разделенных пиков по отдельности может дать более подходящие результаты (рисунок 39).

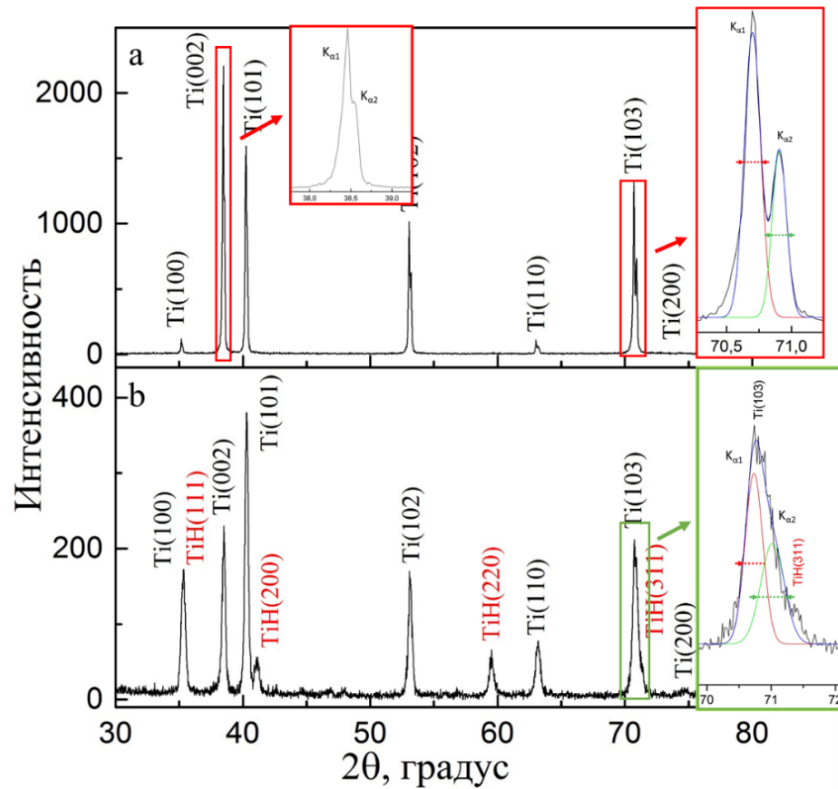


Рисунок 39. Пример двойного разделения линий и полуширина пика для титана с концентраций водорода  $a - 0,038$  масс.%,  $b - 0,669$  масс.%

Для определения плотности дислокаций  $N_d$  использована формула из работы [143]:

$$N_d = \frac{\beta^2 c t g^2 \theta}{b^2 l f} \quad (47)$$

Здесь  $l = \ln [\sqrt{\pi\alpha}C_V \ln(\sqrt{\pi\alpha}C_V)]$ , где  $\alpha$  – константа, зависящая от структуры кристалла, практически можно считать, что  $C_V = 5 \div 6$ , и только для материалов с низкой энергией (менее 20 эрг/см<sup>2</sup>),  $C_V = 7 \div 8$  и функция  $f$  учитывает ориентационные и упругие особенности дислокации. Для винтовой дислокации в

ГЦК структуре  $f = (1 - r)/3$ , а в ОЦК  $f = 4(1 - 2r)/9$ , где  $r = (h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$

Плотность дислокаций  $N_d$  можно определить иначе по формуле [144]:

$$N_d = \frac{\pi\beta^2 ctg^2\theta}{16b^2}, m^{-2} \quad (48)$$

где  $\beta$  уширение линий спектра рентгеновских лучей, максимум рентгеновской линии соответствует угол  $\theta$ , вектор Бюргерса -  $b$ . Вектор Бюргерса служит для описания искажения решетки кристалла вокруг дислокации.

Полуширина  $\beta$  определена на характерных пиках рентгеновских лучей  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  соответственно. Вектор Бюргера в разных направлениях получается по модели структуры чистого титана при нормальной температуре. Для титана структура представляет собой структуру при комнатной температуре  $T = 300K$ , и расстояние между поверхностями может быть получено из следующих формулах.

$$b_{hkl} = d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (49)$$

В процессе сорбции водорода в титане, с одной стороны, образуются гидриды, с другой - водород диффундирует и мигрирует в титане в форме атомов или молекул. Это изменяет фазовый состав и решетчатую структуру титана. Изменение внутренней структуры материала отражается в изменении полуширины пика дифракции рентгеновских лучей. Известно, что размер зерна коррелирует с шириной дифракционного пика дифракции рентгеновских лучей. Кроме того, дислокации и кривизна кристалла также создают условия для расширения дифракционного пика. Таким образом, в известных условиях, которые влияют на расширение пика дифракции, мы можем получить результат плотности дислокации с помощью уравнения 48.

Усредненные значения для всех этих FWHM были использованы для анализа плотности дислокаций титана VT1-0.

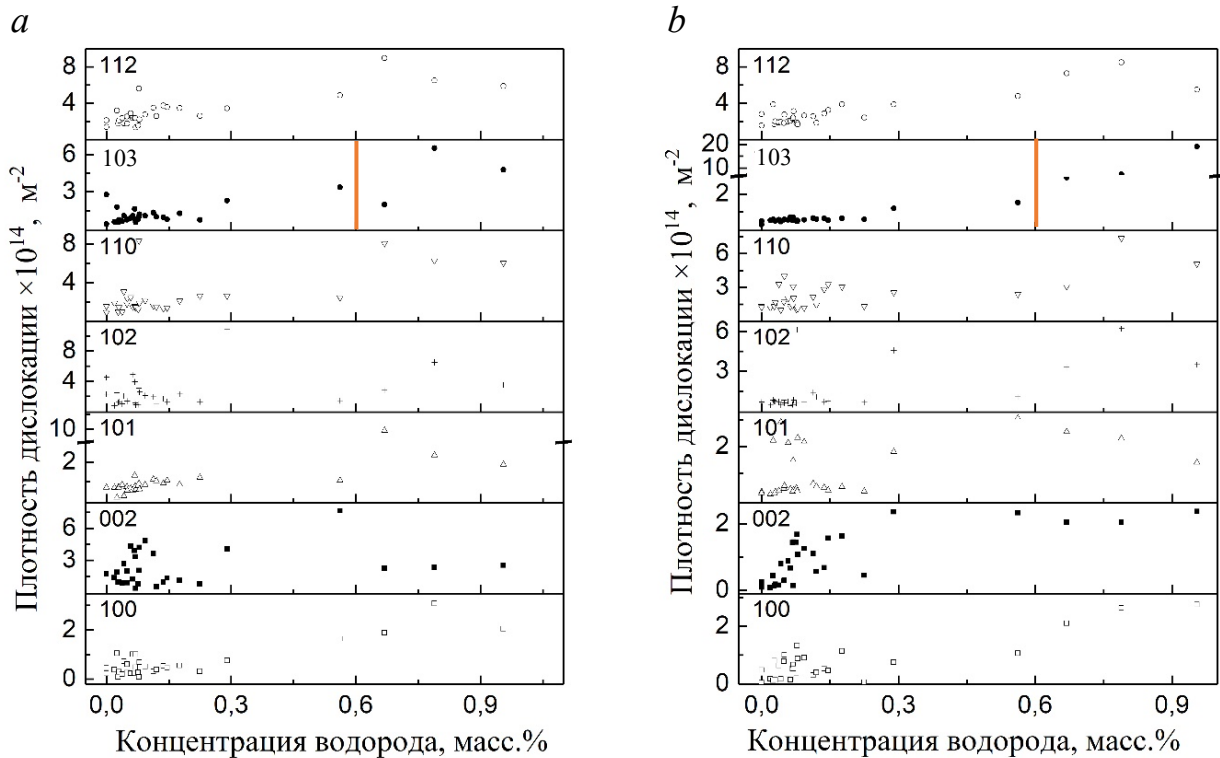


Рисунок 40. Изменение плотности дислокаций от содержания водорода: *a* – для линий излучения  $K_{\alpha 1}$ , *b* – для линии излучения  $K_{\alpha 2}$

При повышении концентрации водорода плотность дислокации увеличивается по разным направлениям распространения рентгеновских квантов. Значение величин плотности дислокации для наводороженного титана находится в диапазоне  $10^{13}$ - $10^{14}$   $\text{м}^{-2}$  при комнатной температуре. Найденная нами плотность дислокаций равна порядка  $10^{14}$   $\text{м}^{-2}$ . Плотность дислокаций, полученная из дифракционных пиков в направлении относительно низкого угла дифракции, намного меньше. В направлении (002) видно, что изменение составляет почти в три раза. А в направлении (100) почти нет изменения. Это связано с тем, что разделение двух линий не очевидно при малых углах дифракции, что приводит к большим трудностям при расчетах с помощью дифракционных кривых. В случае большого угла ( $2\theta > 40^\circ$ ) разделение двух линий уже достаточно существенное и очевидное. Но в направлении (103) при концентрации водорода титана более чем 0,6 масс.%, результаты заметно отличаются. Совершенно очевидно, что плотность дислокаций, полученная из дифракционного пика  $K_{\alpha 2}$ , намного больше, чем по дифракционному пику  $K_{\alpha 1}$ . Это связано с тем, что увеличивается содержание

гидрида (TiH) с увеличением содержания водорода. Дифракционный пик, генерируемый гидридом TiH в направлении (311), расширяется дифракционным пиком, генерируемым на линии  $K_{\alpha 2}$ .

Известны результаты плотности дислокации, которые получены из анализа кривой качания [145]. Плотность дислокации в этом случае находится в диапазоне  $1,28-8,4 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$ .

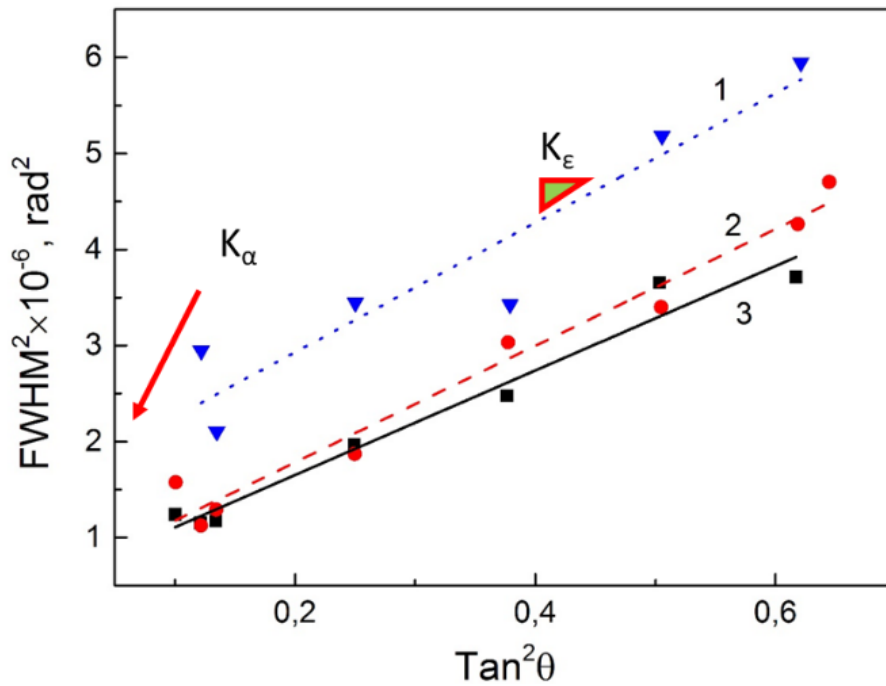


Рисунок 41. Соотношение между  $FWHM^2$  и  $\tan^2\theta$  для различного содержания водорода (1 – 0,562 масс.%, 2 – 0,07 масс. %, 3 – 0,03масс.%)

Используя метод рентгеновской кривой качания, можно получить величину

$$\beta_{adj}^2(FWHM^2) \approx K_{\alpha} + K_{\epsilon} \tan^2\theta \quad (50)$$

Плотность дислокации  $D_{\alpha}$  по угловому уширению

$$D_{\alpha} = \frac{K_{\alpha}}{4,360b^2} \quad (51)$$

Плотность дислокации  $D_{\epsilon}$  по уширению при деформации

$$D_{\epsilon} = \frac{K_{\epsilon}}{0,090b^2 |\ln(2 \times 10^{-7} \sqrt{D_{\epsilon}})|} \quad (52)$$

На рисунке 41 приведено сравнение результатов по плотности дислокации полученной различными методами. Видно, что плотность дислокации, полученная с помощью эмпирических методов рентгеновской кривой качания, равна  $D_\alpha \sim 10^{13} \text{ м}^{-2}$ ,  $D_\varepsilon \sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Плотность дислокации с учетом каждого дифракционного пика XRD равна  $N_d \sim 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Хорошее согласие двух независимых расчетов имеет важное значение по следующей причине. Помимо дислокаций, расширение FWHM может быть вызвано также внутренним вращением и деформацией. Поэтому целесообразно использовать полное рассмотрение [145,146].

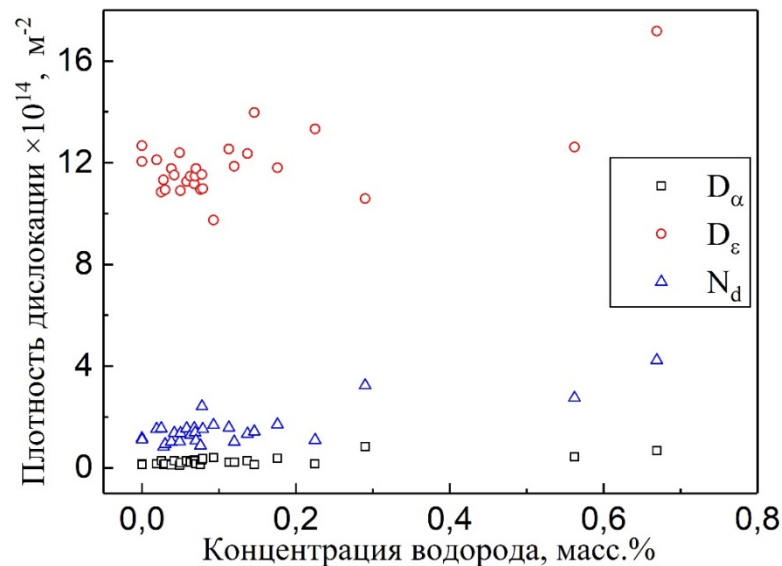


Рисунок 42. Сравнение результатов плотности дислокации: ( $D_\alpha$  – по угловому уширению,  $D_\varepsilon$  – по уширению при деформации,  $N_d$  – по общему уширению)

Плотность дислокация обычно характеризует весь кристалл и для наших расчётов составляет  $\geq 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

Дополнительную сложность этого анализа представляет то, что плотность дислокаций может изменяться по глубине материала. В настоящее время это поведение не совсем понятно, но общепризнанным фактом является то, что плотность дислокаций уменьшается с расстоянием границ в гетероэпитаксиальной структуре материала.

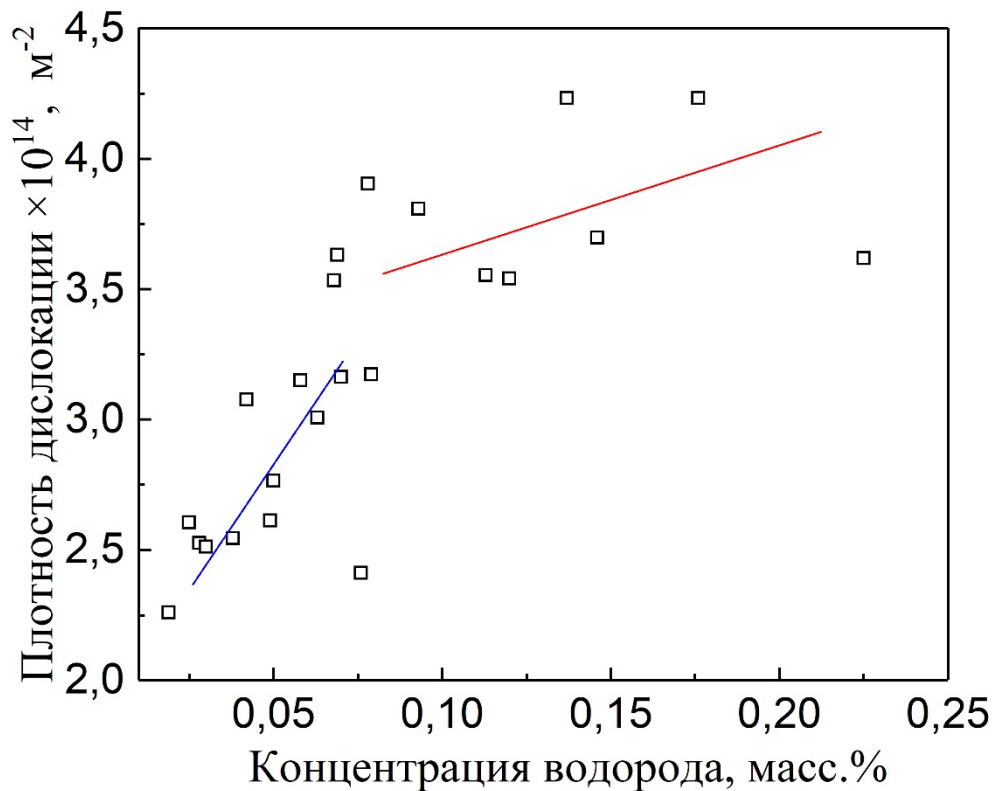


Рисунок 43. Зависимость величины плотности дислокаций  $N_d$  от концентрации водорода в техническом титане VT1-0

На рисунке 43 приведена зависимость плотности дислокаций от концентрации водорода в титане VT1-0. Хорошо видно, что плотность дислокаций показывает лишь разные тенденции в различных областях концентрации водорода и характеризуется большой погрешностью. Поэтому данный результат может быть использован для оценки перехода титана из одного состояния в другое в целях предварительного ориентировочного контроля состояния материала.

Для исключения погрешностей имеет смысл определить отношение удельного сопротивления материала к величине плотности дислокаций. Рассеяние носителей заряда в металле в основном связано с сечением рассеяния и концентрацией носителей. Исследования показали (А. С. Каролик, 1993), что изменения этих двух параметров связаны с проводимостью и плотностью дислокаций следующей формулой:



$$\frac{\rho}{N_d} = \frac{\hbar k_F \Omega_a Q}{n_s e^2} \quad (53)$$

где  $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$  – эффективный волновой вектор уровня Ферми;  $n_e = \frac{n_s}{\Omega_a}$  – эффективная плотность носителей заряда в единице объема;  $\Omega_a$  – атомный объем;  $Q$  – транспортное сечение рассеяния электроно;  $n_s$  – количество одиночных атомных носителей;  $e$  – заряд электрона.

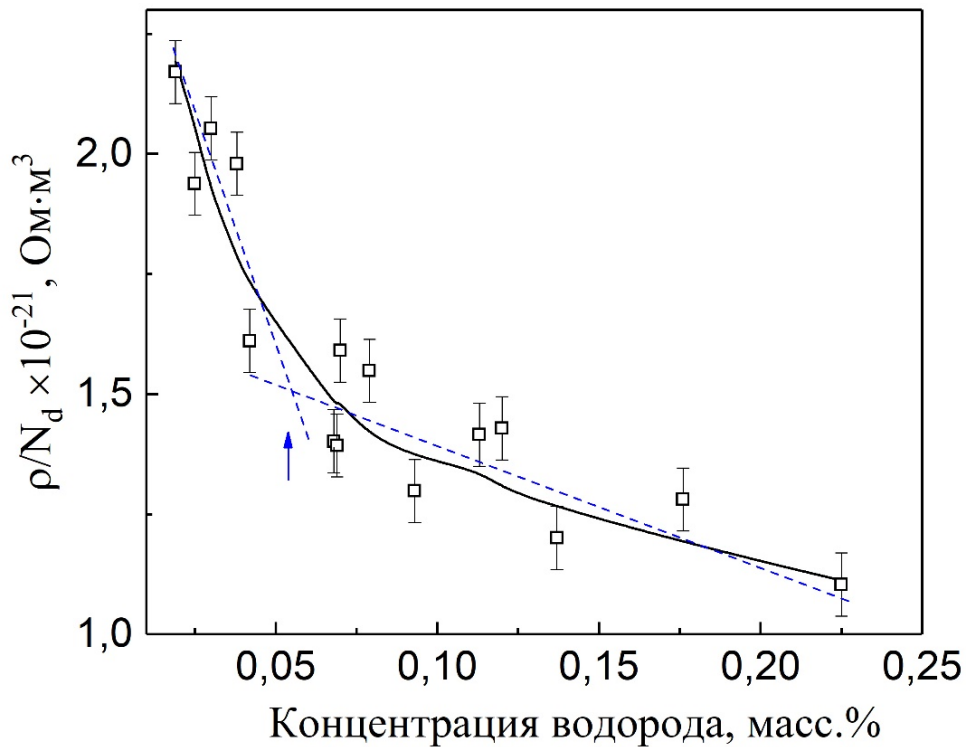


Рисунок 44. Зависимость относительного числа дефектов от концентрации водорода в титане ВТ1-0

Рассчитанные значения для соотношения  $\rho/N_d$  приведены на рисунке 44. Здесь точка перегиба двух ветвей графика в точности соответствует данным графиков 36 и 38 (на рис. 44 это отмечено стрелкой), что подтверждает надежность полученных результатов, и позволяет надеяться на получение точности расчетов параметров по отдельности входящих в формулу (53) величин.

### 3.4 Выводы по главе

Рассмотрен способ определения изменения структуры, концентрации и типа дефектов наводороживания с помощью измерения термоэдс титана VT1-0 в зависимости от концентрации водорода. Он основан на применении электронно-позитронной аннигиляции, измерении термоэдс, электросопротивления и рентгеновских дифрактограмм. Установлены две характерные области влияния водорода в титане на величину термоэдс и величину плотности дислокаций в титане VT1-0. Обнаруженный характерный графический перегиб зависимости термоэдс от концентрации водорода позволяет установить концентрацию водорода в титане, наличие дефектов наводороживания при которой начинается процесс перестройки структуры титана. Показано, что переход из одной структуры в другую наблюдается уже при концентрациях водорода в титане около 0,05 % по массе. Сопоставление структурно-фазового состояния титана в виде  $TiH_2$  : 4,04 мас. %  $TiH$  : 2,02 мас. %  $TiH_{0,5}$  : 1,01 мас. % позволяет осуществлять контроль вида соединений титана с водородом по измерению термоэдс на основе графика зависимости термоэдс от концентрации водорода в титане.

Дано соответствие изменения фазового состава по изменению плотности и характера распределения дислокаций из анализа уширения линий дифрактограммы. Описаны различные методы для определения плотности дислокаций. Наблюдается увеличение плотности дислокаций при увеличении концентрации водорода. Плотность дислокаций составляет приблизительно  $10^{14}$  м<sup>-2</sup>. Показано, комбинация плотности дислокаций и электропроводности объясняет изменение структуры наводороженного титана в результате изменения концентрации носителей и дает направление исследований для понимания природы изменения термоэдс титана в присутствии водорода в нём.

## **Глава 4. Исследование неоднородно наводороженного образца титана, полученного посредством барьерного покрытия нитридом титана TiN**

### **4.1 Характеристика неоднородно наводороженного титана VT1-0 методом вихревых токов**

Электронные свойства металлических систем и систем, получающихся при соединении различного количества водорода с металлом, заметно изменяются. Образование систем металл — водород происходит по меньшей мере двумя способами. Ясно, что соединения, образовавшиеся разными путями или имеющие разный состав, в этом случае будут обладать близкими свойствами. Наиболее закономерное и однозначное поведение обнаруживается при низкой концентрации водорода. Тем не менее присутствие даже небольшого количества водорода приведет к изменению структуры материала, также следует учитывать появление новых фаз вызванных водородом. Увеличение концентрации водорода приводит не только к изменению структуры металла, но и образованию дефектов. Когда происходит наводороживание, в том числе изменяются размеры зерен и их ориентация. Это изменение можно наблюдать, как на поверхности, так и внутри образца по величине вихревых токов. Наблюдение этого эффекта учитывается посредством расположения датчика вихревых токов (ВТ) (рис. 20) на поверхности образца титана. Кроме того, исследования микроструктуры боковой поверхности образцов VT1-0, обработанных водородом, показали [147], что при увеличении концентрации водорода в образцах до 600 ppm наблюдается образование гидрида титана. Как показано в главе 1, 2 величина вихревых токов на различных частотах зависит от концентрации гидрида в титане.

Таким образом предварительные исследования показывают, что вихревые токи достаточно чувствительны к процессам миграции водорода. Её исследование проводят в условиях неоднородно насыщенных материалов. Наиболее просто неоднородность реализовать электрохимическим способом, опуская в раствор

кислоты часть образца металла. Однако при этом происходит, во-первых сильное окисление образца вплоть до образования большого окиси титана и во-вторых, не удается получить высокую концентрацию водорода в титане.

Для создания неоднородности концентрации водорода на большую часть пластины наносили покрытия TiN толщиной от 1 до 2,6 мкм, а меньшую в соотношении 1/10 оставляли без покрытия. Водородное насыщение не покрытой части титановой пластины ВТ1-0 размером  $100 \times 20 \times 1$  мм осуществляли по методу Сивертса. Согласно представленным данным, покрытия TiN имеют поликристаллическую структуру с ориентацией с кристаллографическими направлениями (111), (200) и (220). Интенсивность дифракционного пика для направлений (311) и (222) проявляется слабо. Для покрытия ориентация роста кристалла связана с энергией распыленных частиц и ионов, падающих на подложку [148,149]. По данным рентгеноструктурного анализа параметры решетки экспериментальных образцов составляют 4,22-4,25 Å. Твердость покрытий составляет 9,7-22,6 ГПа, модуль упругости - 153,2-395,7 ГПа.

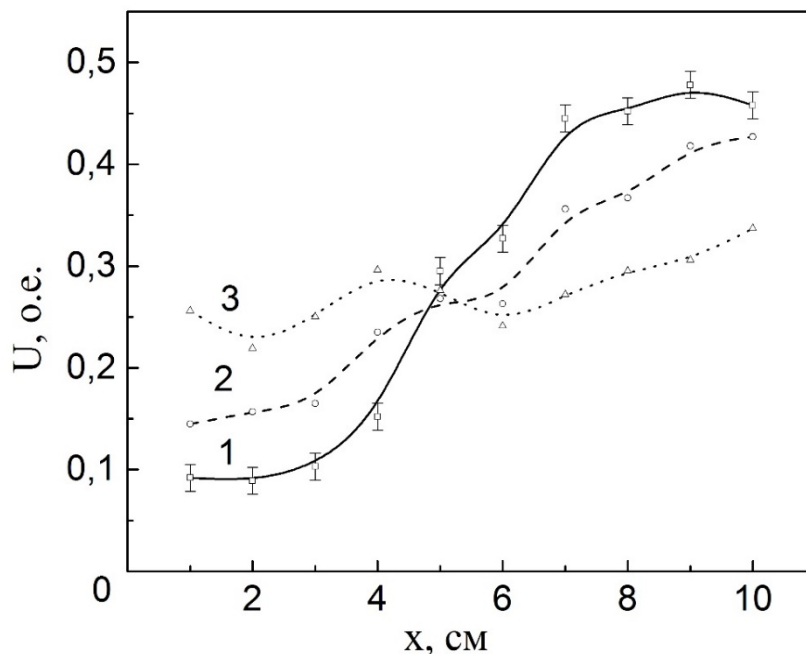


Рисунок 45. Зависимость изменения напряжения вихретокового датчика от координаты положения на титановой пластине для частот  $f = 50$  кГц (1 -  $t = 1,5$  часа, 2 -  $t = 48$  часов, 3 -  $t = 96$  часа)

На основе анализа микроструктуры титана количество водорода в титане влияет на движение электронов внутри материала, изменяя тем самым его проводимость, как показано в главе 2 нашего исследования. Следовательно, миграция водорода в материале влияет на величину вихревых токов. Чтобы измерить этот процесс в образце необходимо учитывать, что миграция происходит как по глубине образца, так и по его длине. Это необходимо делать для выбора частоты вихревого тока, а её величина должна соответствовать толщине образца титана (см. рисунок 46). Частота вихревых токов составляла 50–100 кГц. Перед гидрированием измеряли ВТ с покрытием и без покрытия для исключения погрешности. Концентрация водорода в насыщенной части образца составляла величину равную 0.12 масс. %.

Результаты измерений приведены на рисунке 45, где показано изменение вихревого тока от координаты образца длиной 100 мм при частоте  $f = 50$  кГц. Чем больше координата (чем больше расстояние от начальной части гидрирования), тем больше сигнал вихретокового датчика. Сигнал регистрируется на каждом слое, и его изменение зависит от времени от окончания процесса гидрирования до момента измерения. Например, после  $\Delta t = 1,5$  часа (после гидрирования) значение напряжения вихревого тока в начальной насыщенной части заметно меньше, чем значение на удаленном конце платины.

При  $\Delta t = 48$  часов наблюдаемое значение тока постепенно изменяется, что свидетельствует об процессе миграции водорода. Через  $\Delta t = 144$  часа значение напряжения на датчике вихревого тока становится одинаковым для разных частот и любой координаты пластины. Это свидетельствует об окончании процессов миграции как по глубине, так и по координате пластины. При данных условиях равномерная концентрация водорода устанавливается за время порядка 140-150 часов кривая 3 на графике рисунка 45.

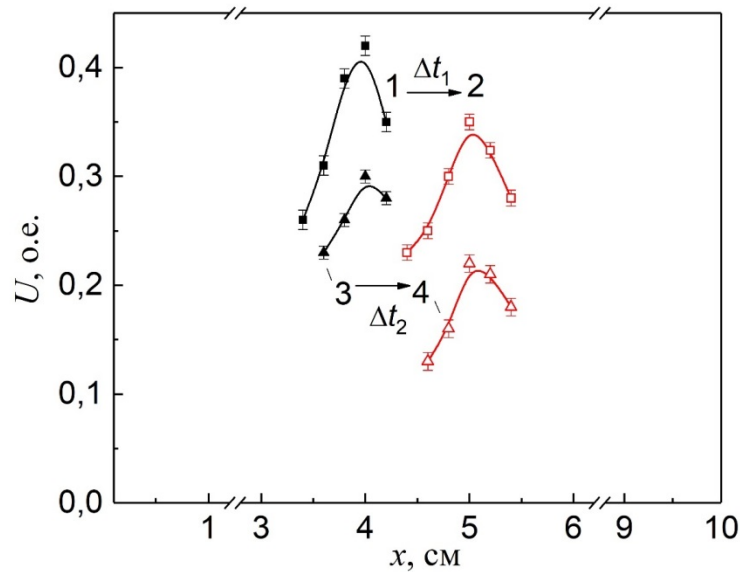


Рисунок 46. Изменение сигнала на датчике при воздействии на титан высокочастотным магнитным полем (1, 2 –  $f=350\text{kHz}$ ; 3, 4 –  $f=150\text{kHz}$ ,  $\Delta t_1 = 96$  час  $\Delta t_2 = 144$  час)

На рисунке 46 представлен изменение сигнала на датчике высокочастотного магнитного поля. 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.46). Коэффициент диффузии может быть определен по формуле Бэррера

$$t = \frac{h^2}{6D},$$

где  $h$  – расстояние между максимумами напряжения на датчике магнитного спектрометра. В данном случае это расстояние между координатами  $X = 4$  см и  $X = 5$  см.  $D$  – коэффициент диффузии для данного слоя или соответственно частоты магнитного поля,  $t$  – время, за которое произошло смещение (см. рис.46).

Ниже приведены примеры вычисленных значений коэффициента диффузии для частот 150 кГц и 350 кГц соответственно. Для первой частоты максимум сместился за время 96 часов, для второй частоты смещение произошло за 144 часа. Предполагается, что это происходит вследствие различия в концентрации

водорода в слоях. В первом случае измеряемый слой располагается на большей глубине от поверхности образца. Коэффициенты диффузии равны соответственно

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

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

#### **4.2 Исследование миграции водорода в титане ВТ1-0 методом термоэдс при градиентном распределении водорода, созданном при барьерном покрытии нитридом титана**

Как отмечалось в предыдущем параграфе количество водорода в образце влияет на движение электронов внутри материала, изменяя время релаксации зарядов и проводимость. Следовательно, величина термоэдс естественным образом будет изменяться в процессе миграции водорода в материале. На рис. 46 показано изменение термоэдс образца, полученного при градиентном распределении водорода, созданном как и в предыдущем случае путём барьерного покрытия нитридом титана. Величина термоэдс существенно зависит от координаты. Зонд последовательно находится в контакте с титановой пластиной в координате  $X = 1$  см, а при  $X = 3, 5, 7$  и  $9$  см в контакте с покрытием TiN. При этом предварительные измерения показали, что нанесённое покрытие TiN слабо влияет на величину термоэдс. В табл. 4 приведено сравнение термоэдс и удельного сопротивления с пленкой TiN и без TiN после распыления. Из таблицы видно, что полученные значения термоэдс примерно одинаковы. Это доказывает, что предлагаемый метод термоэдс применим для данного способа измерения процессов миграции. Кроме того, удельное сопротивление образца после напыления остается практически неизменным.

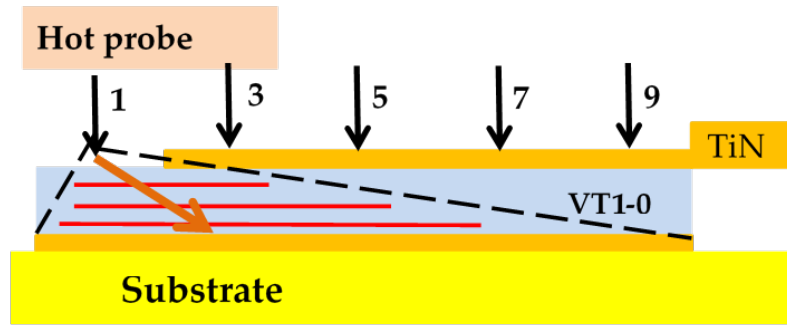


Рисунок 47. Принципиальная схема процесса измерения термоэдс для напыленного образца (открытая часть образца расположена сверху)

Измерения значений термоэдс представлены на рисунках 48, 49. Видно, что максимум значений термоэдс изменяется со временем и зависит от координаты зонда. Величина термоэдс постепенно уменьшается в зависимости от координаты зонда по мере удаления от точки наводороживания. Следовательно вслед за уменьшением её величины увеличивается концентрация водорода в данных точках как следствие происходящих процессов миграции водорода вдоль пластины титана.

Таблица 4. Значения термоЭДС и удельного сопротивления титана VT1-0

Положение $x$ , см	1 (без TiN)	3	5	7	9
Термоэдс, мВ ( $T=62\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	0,14	0,135	0,138	0,141	0,14
Уд. сопротивление, мкОм.м ( $T=24\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	0,315	0,316	0,318	0,313	0,312

Таблица 5. Распределение термоэдс в пластине VT1-0

Положение $x$ , см ( $T=62\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	1	3	5	7	9
До наводороживания, Е, мВ	0,141	0,138	0,142	0,141	0,140
После наводороживания 5 часа, Е, мВ	0,188	0,156	0,139	0,142	0,138
После 2160 часа, Е, мВ	0,155	0,153	0,150	0,145	0,143

Как видно из рисунка 48, термоэдс при  $x = 1$  см возрастает (это говорит об уменьшении концентрации водорода в данной точке) после наводороживания по сравнению с ненаводороженным образцом. Далее её величина постепенно уменьшается. При высоких концентрациях водорода в титане (до 0.34 масс.%)



отмечается, что процесс миграции практически незаметен. Скорее всего это связано с тем, что образование гидридов в титане усложняет миграцию водорода. Термоэдс в точке наводороживания ( $x = 1$  см) уменьшается со временем, вследствие уменьшения содержания водорода в точке измерения в результате миграции водорода. Одновременно увеличение термоэдс наблюдается в других точках ( $x = 3$  см,  $5$  см) образца. При  $x = 6$  см значение термоэдс не изменяется и становится равной величине до наводороживания титана. На рисунке 49 дана зависимость термоэдс от координаты по длине титановой пластины ВТ1-0 (1 - до наводороживания, 2 - начальное значение термоэдс после 1,5 часов наводороживания, 3 - 144 часа, температура зонда составляет  $62$  °С). Таким образом, замечаем, что через 144 часа водород достигает координаты  $x$  равной  $6$  см. В то время как значение термоэдс в конце пластины остается неизменным. Этот процесс характерен для концентрации водорода на начальной стадии наводороживания до значений  $0.12$  масс.% и изменяется при увеличении концентрации водорода в пластине вплоть до значений  $S_n$ , когда миграция вообще не наблюдается.

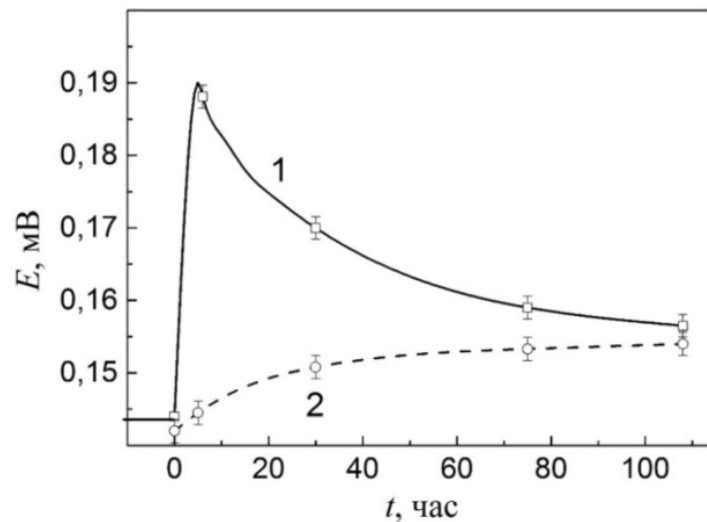


Рисунок 48. Изменение значений термоэдс для титана ВТ1-0 от времени  $t$  (1 -  $x = 1$  см, 2 -  $x = 5$  см) для различных координат зонда

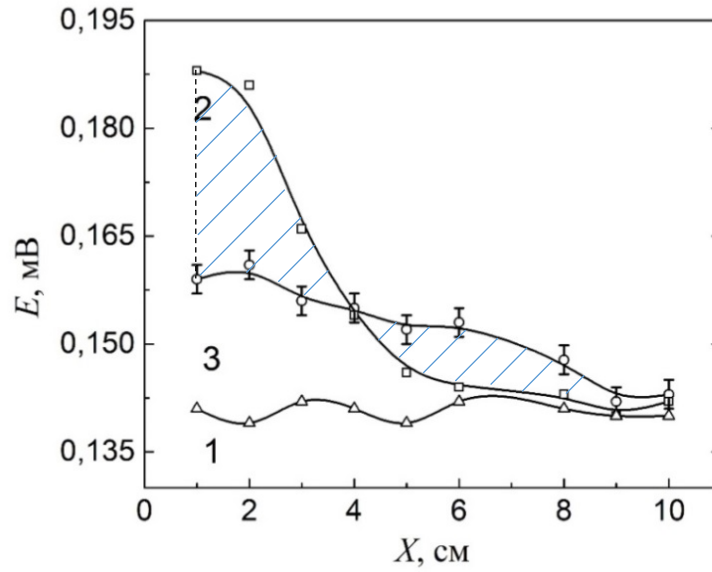


Рисунок 49. Зависимость термоэдс от координаты по длине титановой пластины ВТ1-0 (1 - до наводороживания, 2 - начальное значение термоэдс после 1,5 часов наводороживания, 3 - 144 часа, температура зонда составляет  $62^{\circ}\text{C}$ )

В таблице 5 приведены данные для измерений через 2160 часов. Величина термоэдс в наводороженной титановой пластине практически не изменяется. Это доказывает, что время завершения процесса миграции составляет около 144 -200 часов.

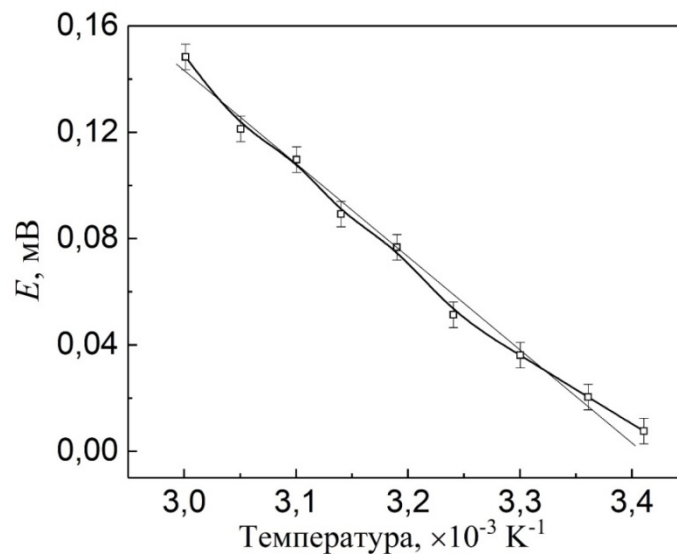


Рисунок 50. Зависимость термоэдс от  $1/T$  для координаты  $x = 2$  см

Анализ графиков зависимости термоэдс от величины обратной температуры  $1/T$  (рисунок 50) позволяет измерить величину энергии активации электронов наводороженного титана по форме Завенягина (42). Величина энергии активации электронов наводороженного титана дает дополнительную информацию по наличию дефектности структуры материала. При этом угол наклона кривой  $E = f(1/T)$  зависит от координаты и времени миграции водорода вдоль пластины. Результат для титановой пластине здесь соответствует предыдущей кривой.

Для сопоставления результатов измерения на титановой пластине и сравнения результатов проведены измерения циркониевого сплава Э110, у которого по литературным данным термоэлектрические свойства сложнее, чем у титана ВТ1-0. Также как и в предыдущем случае неоднородность насыщения водородом осуществляли посредством напыления на образец плёнки нитрида титана. Предварительно образец измеряли до напыления и после напыления, но до наводороживания. Сравнивая экспериментальные данные (таблица 6), можно видеть, что разница до и после нанесения покрытия составляет около 0,04 мВ. Анализируя данные, можно видеть, что термоэдс при  $X=1$  заметно отличается от измерений по координате  $X=3, 5, 7, 9$  см.

Таблица 6. Изменение термоэдс и удельного сопротивления сплава циркония Э110 после гидрирования пластины

Положение $x$ , см	1 (без TiN)	3	5	7	9
Без TiN и водорода ( $T=62$ °C)	0,19	0,187	0,184	0,185	0,186
До наводороживания ( $T=62$ °C)	0,196	0,176	0,14	0,13	0,14
ТермоЭДС, мВ ( $T=62$ °C, $t=12$ час)	0,156	0,122	0,118	0,115	0,135
ТермоЭДС, мВ ( $T=62$ °C, $t=1944$ час)	0,186	0,125	0,108	0,124	0,154
Уд. сопротивление, мкОм.см ( $T=24$ °C)	30,42	30,77	30,97	31,09	30,91

В то же время из таблицы видно, что термоэдс при  $X=9$  см выше, чем на при других координатах после наводороживания. На рисунке 50 можно отчетливо наблюдать разницу термоэдс между двумя концами образца после

наводороживании 140 часов. Сравнивая с результатами в таблице, можно сделать вывод о распределении водорода по концам пластины.

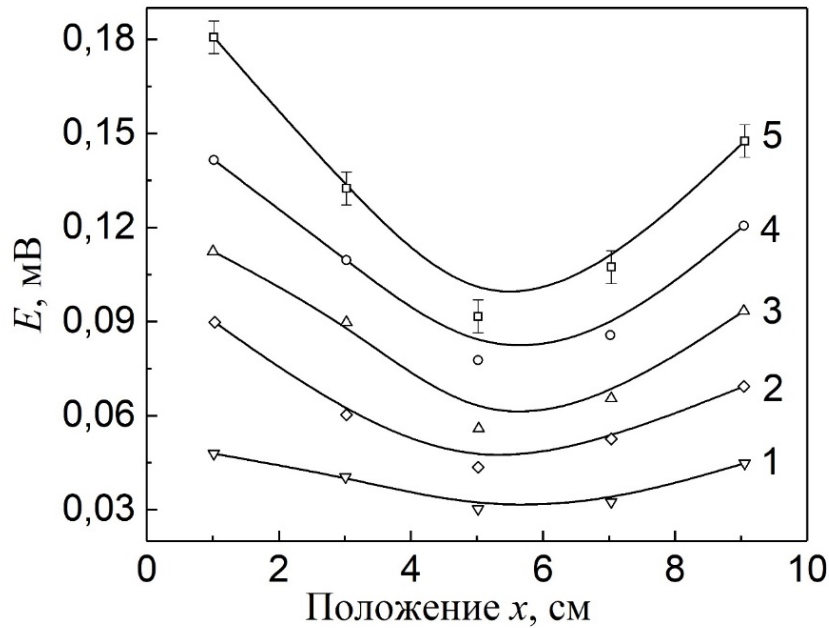


Рисунок 51. Зависимость термоэдс от координаты термозонда на поверхности образца (после наводороживании 140 час). 1 – T=35 °C, 2 – T=45 °C, 3 – T=55 °C, 4 – T=65 °C, 5 – T=75 °C

Измерение термоэдс проводили так, чтобы градиент концентрации водорода  $\Delta C_H$  был максимальным на конце пластины. Обнаружено, что максимум значения термоэдс начинает смещаться вдоль пластины. Его величина постепенно уменьшается. Из соотношений термодинамики необратимых процессов известно, что при наличии градиента концентрации водорода на образце может наблюдаться так называемая диффузионная эдс, пропорциональная именно этому градиенту. Ее величина может быть определена по уравнению:

$$\Delta\varphi = -\rho Z * eD\Delta C_H \quad (53)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии водорода в металле,  $Z$  - эффективный заряд атомов водорода,  $e$  - заряд электрона,  $\Delta\varphi$  – разность потенциалов,  $\rho$  – удельное электросопротивление,  $\Delta C_H$  – перепад концентрации атомов водорода между точками измерения термоэдс. Из уравнения (53) следует, что зависимость

термоэдс должна в основном определяться зависимостью от концентрации водорода в материале.

На рисунке 6 представлены результаты удельного электрического сопротивления сплава циркония Э110 в зависимости от концентрации водорода. При низкой концентрации водорода ( $0 \leq x \leq 1,5$ ) с ростом концентрации водорода удельное сопротивление системы Zr-H увеличивается. При высокой концентрации водорода заметно сильное снижение сопротивления с ростом концентрации водорода.

Рассмотрим систему  $ZrH_2$  и цирконий при температуре 300 К. Сопротивление у  $ZrH_2$  ( $27,52 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ) меньше, чем у чистого циркония ( $43,95 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ), и этот результат хорошо согласуется с результатами эксперимента [61] ( $26,7 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  для системы  $ZrH_{1,96}$  и  $42,6 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  для чистого циркония). Из данных удельного сопротивления ( $\sim 30,42 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ) (табл. 6) видно, что после того, как водород внутри циркониевой пластины равномерно распределен, гидрид влияет на результат удельного сопротивления, который также соответствует результату измерения термоэлектрического потенциала. Распределение термоэлектрического потенциала на циркониевой пластине, приведенного в таблице, отражает распределение содержания водорода в циркониевой пластине. Предполагаем, что равные (одинаковые) значения термоэдс на концах пластины из циркония, насыщенной водородом, могут свидетельствовать о протонном механизме переноса заряда при наводороживании. Таким образом метод измерения термоэдс и вихревых токов для исследования процесса миграции водорода обладает высокой чувствительностью, что позволяет по изменению величины термоэдс и вихревых токов оценить процесс миграции водорода в исследуемых сплавах в зависимости от координаты, времени и концентрации водорода различных точках образца.

### 4.3 Выводы по главе

Методом измерения термоэдс и вихревых токов изучен процесс миграции водорода в титане ВТ1-0 и циркониевом сплаве Э110. Величина ВТ и термоэдс

существенно зависит содержания водорода, а также чувствительна к изменению фазового состава. Диапазон изменения термоэдс составляет от 0,008 до 0,350 мВ с погрешностью измерения  $\pm 0,004$  мВ. Показано, что по величине термоэдс вдоль координаты можно оценить процессы миграции водорода в титане. Метод может использоваться при исследовании физических свойств и для неразрушающего контроля материалов. Кроме того, можно определять неоднородность распределения гидридов, образование зерен, их форму и место гидрирования. Кроме того, вихретоковым методом мы можно измерять послойное изменение содержания водорода в титане. Сравнение методов позволяет установить, что чувствительность метода термоэдс выше, чем у метода вихревых токов.

Установлено, что равные (одинаковые) значения термоэдс на концах пластины из циркония, насыщенной водородом, могут свидетельствовать о протонном механизме переноса заряда при наводороживании. Результаты показывают, что процесс миграции водорода в циркониевом сплаве Э110 может исследован по термоэлектрическим координатам и изменению времени.

Показана возможность исследования процесса наводороживания в системе водород-металл как слоистая среда. Изменение термоэдс во времени и по координате свидетельствует об изменении концентрации водорода в пластине.

По сравнительному исследованию процесса миграции водорода в титане и циркониевом сплаве Э110, предложенный метод исследования процесса переноса водорода носит универсальный характер и может быть использован для исследования свойств различных металлов.

## Глава 5. Влияние облучения нейтронов на содержание водорода в сплаве титана ВТ1-0

Краткое введение. При взаимодействии нейтронов с ядрами атомов происходит захват нейтронов. Самый простой тип этого явления состоит в том, что ядро захватывает нейтроны, а затем атом образует свой изотоп. Избыточная энергия будет испускаться в виде гамма-квантов. Например, при взаимодействии нейтронов с протонами происходит следующая реакция:



Как правило, чем ниже энергия нейтронов, тем интенсивнее протекают реакции  $n, \gamma$ . По сравнению с исходным изотопом новый произведенный изотоп имеет избыток нейтронов. Поэтому продукт обычно характеризуется бета-активностью. Например, нейтронное облучение золота ( $Au^{197}$ ) приведет к образованию  $\beta$ -активного изотопа  $Au^{198}$ . Захват нейтронов ядром также может вызвать деление ядра и испускание заряженных частиц. Быстрые нейтроны замедляются на гидриде титана, что используется в ядерной энергетике для защиты от нейтронов [19,154]. Для титана при облучении нейтронами могут происходить следующие реакции (таблица 7).

Таблица 7. Изделия из титана, облученные нейтронами высоких энергий [150–153].

Реакции	Продукты	Период полу-распада	Излучение и энергии, МэВ	Теоретическое поперечное сечение, мбн
$Ti^{46}(n, p)$	$Sc^{46}$	83,787 сут	$\beta^-$ 0,3567(99,98%); 1,4772 $\gamma$ 0,885; 1,119	610
$Ti^{47}(n, p)$	$Sc^{47}$	3,3492 сут	$\beta^-$ 0,439(66%); 0,622(34%) $\gamma$ 0,155	191
$Ti^{48}(n, p)$	$Sc^{48}$	43,67 ч	$\beta^-$ 0,64 $\gamma$ 0,99; 1,04; 1,314	187
$Ti^{49}(n, p)$	$Sc^{49}$	57,2 мин	$\beta^-$	100

$Ti^{50}(n, p)$	$Sc^{50}$	102,5 с	$\beta^-$	280
$Ti^{50}(n, p)$	$Ti^{51}$	5,76 мин	$\beta^-$	3,5
$Ti^{50}(n, \alpha)$	$Ca^{47}$	4,536 сут	$\beta^-$ 1,94(17%); 0,66(83%) $\gamma$ 0,48; 0,83; 1,31	0,047

Содержание изотопа титана  $Ti^{46}$  в природном титане составляет 8,25%. Облучение его нейтронами с энергией 0,1 МэВ приводит к образованию  $Sc^{46}$ , имеющего  $\gamma$  активность, с периодом полувыведения 83,787 суток. Предполагаем, что генерируемые гамма-лучи стимулируют активность водорода в материале и увеличивают скорость его диффузии.

Помимо защиты от быстрых нейтронов, существует также множество приложений по исследованию материалов методами активационного анализа, о чём хорошо известно в литературе. Например, Brooksbank, Leddicotte и Dean определяли титан в сплавах на основе алюминия, используя реакции  $Ti^{46}(n, p)Sc^{46}$  и  $Ti^{48}(n, p)Sc^{48}$  [155]. Gruverman и Henninger применили реакцию  $Ti^{48}(n, p)Sc^{48}$  для определения концентрации титана при коррозии материала [156]. Для определения титана в сплавах металлов был разработан метод активации материалов быстрыми нейтронами. Эти элементы определяются по реакции  $Ti^{47}(n, p)Sc^{47}$ . Этот метод использовался для определения титана в стали [153].

При насыщении образцов водородом, как уже отмечалось, титан образует с водородом большое число соединений различного типа. Учитывая максимальную валентность титана (четыре) в химических соединениях, образование гидрида  $TiH_4$  возможно по следующей реакции:



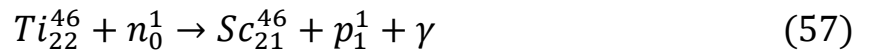
Таким образом, 1 г/атом титана может присоединить 4 г/ атом водорода. Однако в большинстве случаев при стандартных методах (например, метод Сивертса), реакции развиваются по формуле:





Например, экспериментально показано, что  $TiH_{0,8}$  в основном образуется при давлении  $p = 2$  атм, температуре  $600$  °С и времени насыщения титана водородом от 6 часов. Увеличение содержания водорода в титане значительно изменяет свойства гидрида титана и каждого из этих компонентов. Таким образом, гидрид титана, содержащий два атома водорода на 1 атом титана, существенно отличается от гидрида титана с 3,8 атома водорода на 1 атом титана.

При облучении титана нейтронами с энергией  $0.1$  МэВ происходит следующая реакция:



Количество водорода в облученном образце титана после нейтронного облучения увеличивается в соответствии с содержанием изотопа  $Ti_{22}^{46}$  в природном титане. Протон захватывает электрон и превращается в водород:



Затем молекулярный водород образуется по реакции:



В результате ядерной реакции (57) происходит два процесса: уменьшение содержания титана и появление гамма-квантов с энергией в диапазоне от 800 до 1200 кэВ. Таким образом, изменение состава титанового образца приводит к уменьшению свойств изделий, рассчитанных на стандартное содержание титана.

### 5.1 Механизм накопления водорода в титане при нейтронном облучении

Подготовленные образцы титана ВТ1-0 помещали в канал ядерного реактора. Экспериментальный канал ядерного реактора выполнен из стали с толщиной стенки 4 мм. Использовал бериллиевый замедлитель. Внутренний диаметр канала 15 см. В качестве теплоносителя использовалась вода. Использовался типовой канал исследовательского реактора (ТПУ [157]) с параметрами нейтронного потока  $\Phi_E = 6 \cdot 10^{12}$  н/см<sup>2</sup> с. Время облучения  $t_{irr} = 120$  часов. Под действием нейтронов протекает ядерная реакция (54).

В состав природного титана входит 7.95 % ядер титана  $Ti_{22}^{46}$ , которые взаимодействуют с нейтронами энергии  $0,1$  МэВ.

Увеличение содержания водорода в титане значительно изменяет свойства, как гидрида титана, так и каждого из этих компонентов. При облучении  $Ti_{22}^{46}$  образуется изотоп  $Sc_{22}^{46}$  по реакции  $Ti_{22}^{46} (n,p) Sc_{22}^{46}$  период полураспада которого равен 84 суток [158,159].

Время измерения гамма-спектров всех образцов на анализаторе CANBERRA составляло 300 секунд. 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  $Sc_{22}^{46}$  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  $Sc_{22}^{46}$  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  $Sc_{22}^{46}$  с энергией 889 кэВ равна  $1,95 \times 10^4$ , а с энергией 1120 кэВ –  $1,55 \times 10^4$ .

Механизм взаимодействия титана с водородом состоит в неупругом взаимодействии нейтронов с ядрами титана и упругом взаимодействии нейтронов с атомами водорода. В первом случае появляются ядра скандия (ядерная реакция по уравнению (61)), во втором возбуждается водородная подсистема металла в целом. Во втором случае одновременно с протеканием ядерных реакций и образованием гамма-квантов происходит активация движения (миграция) водорода и возбуждение всей водородной подсистемы. Энергия возбуждения решетки за счет гамма-квантов и непосредственно нейтронов может эффективно передаваться водородной подсистеме и стимулировать процессы вывода водорода из металлов. Об этом могут свидетельствовать кратеры на поверхности облученного титана (рисунок 53(b)). Далее, интенсивность гамма излучения уменьшается с увеличением концентрации водорода (рисунок 52). Это указывает на возрастающую роль водородной подсистемы в металлах для передачи энергии между атомами и узлам кристаллической решетки соответственно [160–162].

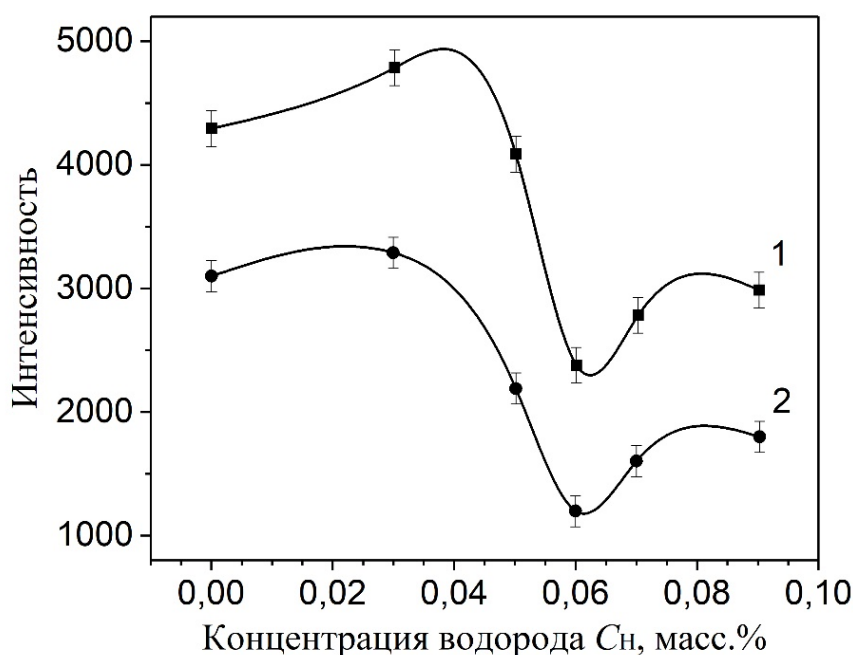


Рисунок 52. Интенсивность гамма-излучения (1 - 1120 кэВ, 2 - 889 кэВ) образцов титана в зависимости от исходного содержания водорода

Предполагается, что большая часть энергии упругого взаимодействия переходит в энергию колебаний атомов в результате столкновительной и электронной релаксаций. Возникает микроскопическая неравновесность, характеризующаяся отклонением функции распределения атомов по энергии колебаний от термодинамически равновесной. Микроскопическая неравновесность значительно влияет на процессы диффузии и переноса атомов водорода. Для атомов водорода время термализации превышает время термализации основных атомов решетки. Экспериментально установлено, что облучение гамма-квантами, рентгеновским облучением и тяжелыми ионами селективно стимулирует миграцию водорода в материалах. Водород легко освобождается из ловушек, что указывает на допороговый механизм возбуждения водородной подсистемы. Колебательно-возбужденная связь, содержащая водород, обладает колебательными квантами с энергией 0,2-0,5 эВ вне фононного спектра кристалла и для рассеяния этой энергии требуется генерация 3-5 фононов. Вследствие этого процесс миграции активируется возбуждением колебаний водородосодержащих связей.

Из сравнения спектров гамма-излучения следует, что с уменьшением начального количества водорода в образце интенсивность гамма-излучения уменьшается примерно на 12%. Т.е. происходит перераспределение энергии гамма-квантов вследствие их взаимодействия с водородной подсистемой наводороженного титана.

Как и в случае внешнего облучения гамма квантами с энергией 1 МэВ [163] и электронами [129], 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 53).

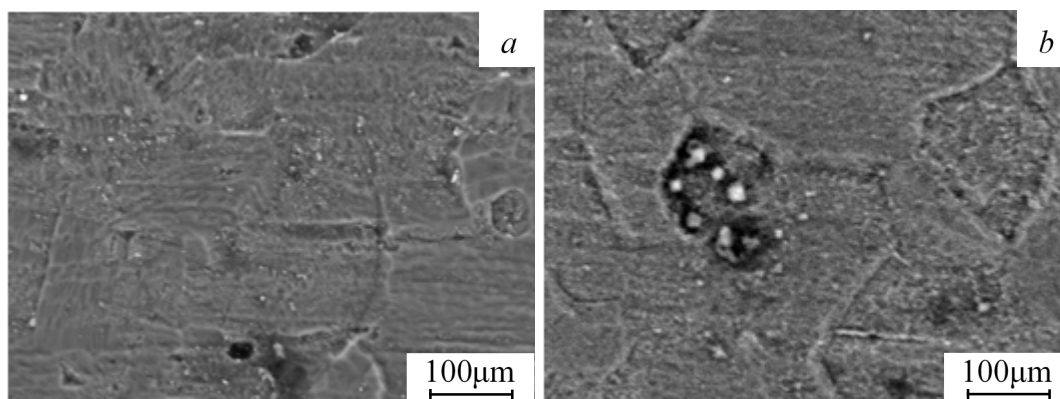


Рисунок 53. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) микроструктуры боковой грани коммерческого титана, а – Исходный титан VT1-0, б – облученный титан VT1-0

Для изучения структуры облученного нейтронами титана применен метод дифракции обратно рассеянных электронов. На рисунке 54 приведены EBSD-карты зеренной структуры образцов VT1-0 до и после облучения. Видно, что возникают внутренние напряжения в облученных образцах. Сравнительный анализ EBSD-карт зеренной структуры образцов VT1-0 до и после облучения показал некоторое увеличение среднего размера приповерхностных зерен и соответственно доли большеугловых границ. Одновременно наблюдается увеличение количества малоугловых границ. До облучения нейтронами объёмная доля малоугловых границ зерён составляет 0,016, соответственно для

большееугловых границ зёрен её величина равна 0,864. После облучения нейтронами эти величины равны 0,115 и 0,781.

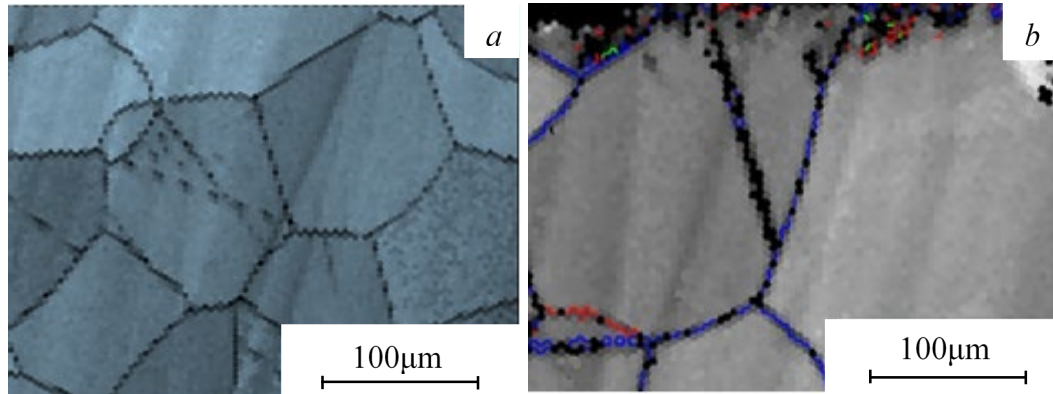


Рисунок 54. Дифракция обратного рассеяния электронов (EBSD) карта микроструктуры боковой грани технического титана VT1-0. а – до облучения и б – после облучения нейтронами.

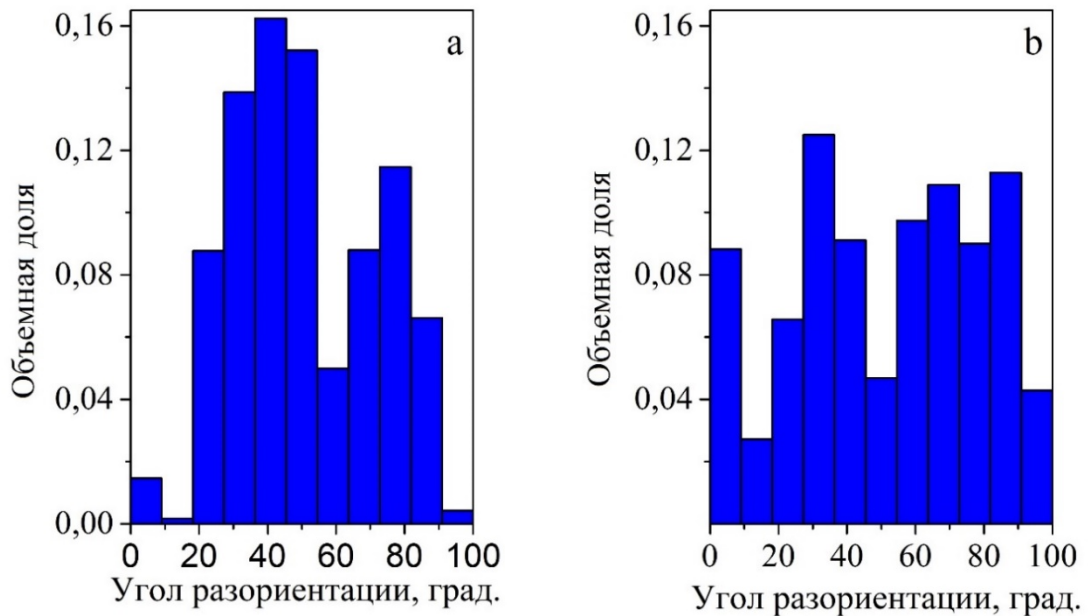


Рисунок 55. Распределение границ зерен при углах разориентации в образцах, а – до нейтронной обработки, б – после нейтронной обработки

Методом дифракции обратно отраженных электронов (ESBD) определили тип и ориентацию кристаллической решетки локально в каждой точке образца титана. Локальность при изучении массивных образцов составляет  $\sim 30$  нм, т.е. зерно размером от 100 нм может быть надежно диагностировано. Анализ EBSD-карт зереной структуры образцов VT1-0 до и после облучения нейтронами

приведен на рисунок 55. Отмечено увеличение среднего размера приповерхностных зерен. Заметим также, что облучение пучками электронов также приводит к увеличению среднего размера приповерхностных зерен в образце титана [129]. В данном случае в отличие от облучения электронами в титане не наблюдается приповерхностных эффектов.

## 5.2 Измерение термоэдс образцов титана до и после облучения нейтронами

Как показано в предыдущих главах метод термоэдс чувствителен к концентрации водорода в титане во всём объёме образца сплава [59]. Измерение термоэдс проводилось на установке Т-3SP с повышенным прижимом электродов к образцу. В таблице 8 приведены результаты измерения термоэдс титана ВТ1-0 до и после облучения нейтронами.

Таблица 8. 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.

В этом случае водород является дефектом регулярной структуры титана, который влияет на электрические свойства титана [164].

Наблюдается увеличение разности значения термоэдс с увеличением температуры. Эффективная энергия проводимости в необлученном титане равна 0,17/0,5 и для облученного 0,122/0,5 мВ.К соответственно и изменяется на 30 %. Термоэлектрический транспорт электронов в титане ВТ1-0, облученного нейтронами можно описать за счет учета рассеяния на атомах примеси, как

нейтральных, так и ионизованных и рассеяния на точечных дефектах. Нелинейность зависимости  $E(T)$ , зафиксированная в экспериментах, может, возможно, свидетельствовать о рассеянии на фононах (акустических или оптических).

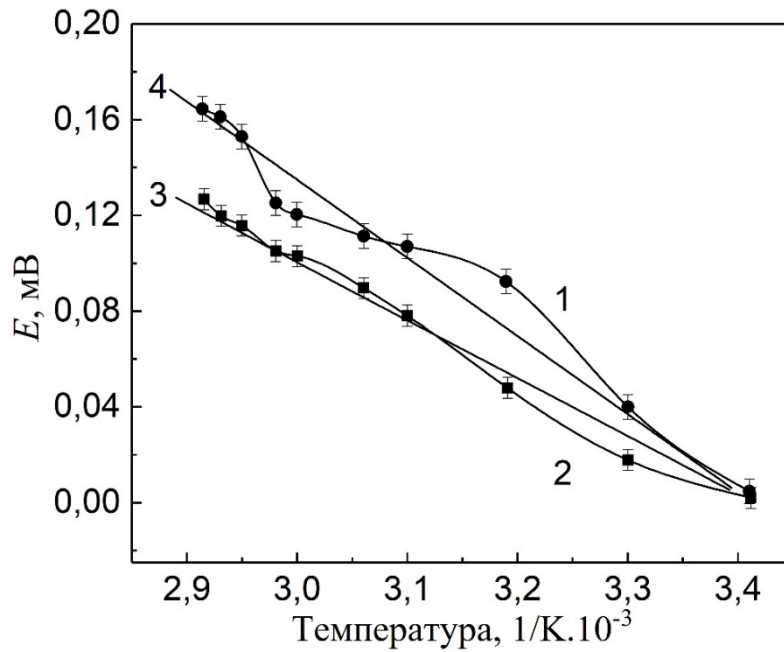


Рисунок 56. Зависимость термоэдс титана VT1-0 от обратной температуры (1- необлученный титан, 2 - облученный титан, 3, 4 - касательные к кривым 1 и 2).

Концентрация водорода в титане равна 0,07 масс %

Здесь для облученного титана VT1-0 (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, в отличие от электронного облучения титана [160], когда происходит значительное увеличение скорости выделения водорода.

При высоких концентрациях водород в титане обычно имеет два состояния: твердый раствор и гидрид. Для образцов титана после насыщения методом Сивертса водород может существовать как в состоянии твердого раствора, так и в состоянии гидрида [17]. При низких концентрациях водорода в титане гидридная фаза отсутствует. Гидриды наблюдаются в титане с высокой концентрацией

водорода (например, 24,24 ат.% [165]). Было отмечено, что при исследовании титана появление  $\delta$ -гидридов титана наблюдается, когда содержание водорода достигает 0,3 масс.% [166,167]. Уменьшение подвижности водорода из-за образования  $\delta$ -гидрида титана может объяснить уменьшение термоэдс  $E$  с увеличением концентрации водорода в образцах титана (рисунок 57).

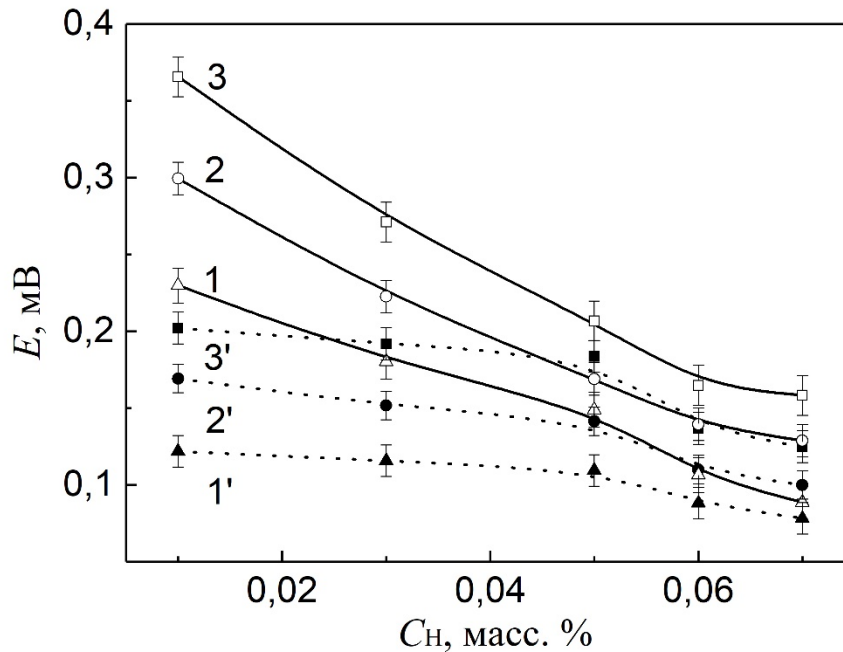


Рисунок 57. Зависимость термоэдс от концентрации водорода в ВТ1-0 до облучения резонансным нейтронами ((1) –  $T = 50$  °C, (2) –  $T = 60$  °C, (3) –  $T = 70$  °C) и после облучения резонансными нейтронами ((1') –  $T = 50$  °C, (2') –  $T = 60$  °C, (3') –  $T = 70$  °C)

### 5.3 Выводы по главе

1. Экспериментально подтверждено протекание ядерной реакции в титане при его облучении нейтронами с энергией 0,1 МэВ, которое сопровождается повышением в образцах содержания водорода.

2. В ходе протекания ядерной реакции образуется радиоактивный скандий  $^{46}_{22}\text{Sc}$  и наблюдаются гамма-кванты с энергией 889 и 1120 кэВ. Интенсивность гамма излучения существенно до 12-20% зависит от концентрации водорода, в



предварительно насыщенном титане. Возможно влияние гамма излучения на возбуждение водородной подсистемы титана. Эффект возникновения гамма-излучения необходимо учитывать при эксплуатации нейтронной защиты на объектах ядерной энергетики применяющих бориды титана.

3. Наводороживание титана с последующим облучением 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.

4. 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.

## Основные выводы

В работе впервые было проведено комплексное исследование электрических свойств титана VT1-0 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 VT1-0 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 VT1-0 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 VT1-0 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 VT1-0 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 VT1-0. 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. %  $TiH_{0,5}$ : 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 использованной литературы**

1. Pick M.A., Sonnenberg K. A model for atomic hydrogen-metal interactions - application to recycling, recombination and permeation // J. Nucl. Mater. – North-Holland, 1985. – Vol. 131, № 2–3. – С. 208–220.
2. Serra E., Benamati G., Ogorodnikova O. V. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials // J. Nucl. Mater. – Elsevier, 1998. – Vol. 255, № 2–3. – С. 105–115.
3. Chernov I.P., Ivanova S. V., Krening M.K., Koval' N., Larionov V. V., Lider A.M., Pushilina N.S., Stepanova E.N., Stepanova O.M., Cherdantsev Y.P. Properties and structural state of the surface layer in a zirconium alloy modified by a pulsed electron beam and saturated by hydrogen // Tech. Phys. – 2012. – Vol. 57, № 3. – С. 392–398.
4. Gao B., Hao S., Zou J., Wu W., Tu G., Dong C. Effect of high current pulsed electron beam treatment on surface microstructure and wear and corrosion resistance of an AZ91HP magnesium alloy // Surf. Coatings Technol. – Elsevier, 2007. – Vol. 201, № 14. – С. 6297–6303.
5. Puls M.P. Fracture initiation at hydrides in zirconium // Metall. Trans. A. – 1991. – Vol. 22, № 10. – С. 2327–2337.
6. Kudiiarov V.N., Larionov V. V., Tyurin Y.I. Mechanical Property Testing of Hydrogenated Zirconium Irradiated with Electrons // Metals (Basel). – MDPI AG, 2018. – Vol. 8, № 4. – С. 207–215.
7. Garzarolli F., Stehle H., Steinberg E. Behavior and properties of zircalloys in power reactors: A short review of pertinent aspects in LWR fuel // ASTM Spec. Tech. Publ. – American Society for Testing and Materials, 1996. – Vol. 1295. – С. 12–32.
8. MacDonald P.E., Mager T.R., Brumovsky M., Erve M., Banic M.J., Fardy C. Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: PWR Pressure Vessels. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 1999. – 216 с.
9. Важенин А. Радиационная онкология: организация, тактика, пути развития. – Moscow: Izdatelstvo RAN, 2003. – 236 с.

10. Zhang L., Chen S., Yuan S., Wang D., Hu P.-H., Dang Z.-M. Low dielectric loss and weak frequency dependence of dielectric permittivity of the CeO<sub>2</sub>/polystyrene nanocomposite films // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 105, № 5. – Article number 052905. – 6 с.
11. Pullar R.C., Penn S.J., Wang X., Reaney I.M., Alford N.M.N. Dielectric loss caused by oxygen vacancies in titania ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* – Elsevier, 2009. – Vol. 29, № 3. – С. 419–424.
12. Калыгина В.М., Зарубин А.Н., Новиков В.А., Петрова Ю.С., Скакунов М.С., Толбанов О.П., Тяжев А.В., Яскевич Т.М. Влияние кислородной плазмы на свойства пленок оксида тантала // *Физика и техника полупроводников.* – 2010. – Vol. 44, № 9. – С. 1266–1273.
13. Chernov I.I., Stal'tsov M.S., Kalin B.A., Bogachev I.A., Guseva L.Y., Korshunov S.N. Effect of the chemical composition and the structural and phases states of materials on hydrogen retention // *Russ. Metall.* – Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2017. – Vol. 2017, № 7. – С. 569–575.
14. Begrambekov L.B., Evsin A.E., Grunin A. V., Gumarov A.I., Kaplevsky A.S., Kashapov N.F., Luchkin A.G., Vakhitov I.R., Yanilkin I. V., Tagirov L.R. Irradiation with hydrogen atoms and ions as an accelerated hydrogenation test of zirconium alloys and protective coatings // *Int. J. Hydrogen Energy.* – Elsevier Ltd, 2019. – Vol. 44, № 31. – С. 17154–17162.
15. Markelov V.A. Delayed hydride cracking of zirconium alloys: Appearance conditions and basic laws // *Russ. Metall.* – Springer, 2011. – Vol. 2011, № 4. – С. 326–333.
16. Nikulin S.A., Rozhnov A.B., Nechaykina T.A., Rogachev S.O., Zadorozhnyy M.Y., Alsheikh H. Effect of low hydrogenation on the low-cycle fatigue of zirconium alloy // *Int. J. Fatigue.* – Elsevier Ltd, 2018. – Vol. 111. – С. 1–6.
17. Tyurin Y.I., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N., Zhang H., Chernov I.P. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating // *Int. J. Hydrogen Energy.* – Elsevier Ltd, 2019. – Vol. 44, № 36. – С. 20223–20238.

18. Лидер А.М. Позитронная спектроскопия для контроля микроструктурных изменений в системах «Металл-Водород»: дис. ... докт. техн. наук: 05.11.13 / Лидер Андрей Маркович. – М., 2017. – 253 с.

19. Larionov V. V., Varlachev V.A., Shupeng X. Accumulation of hydrogen in titanium exposed to neutron irradiation // *Int. J. Hydrogen Energy*. – Elsevier Ltd, 2020. – Vol. 45, № 30. – С. 15294–15301.

20. Shimskey R.W., Hanson B.D., MacFarlan P.J. Optimization of Hydride Rim Formation in Unirradiated Zr 4 Cladding. – Richland, WA (United States), 2013. – 158 с.

21. Joshi V. V., Lavender C., Moxon V., Duz V., Nyberg E., Weil K.S. Development of Ti-6Al-4V and Ti-1Al-8V-5Fe alloys using low-cost TiH<sub>2</sub> powder feedstock // *J. Mater. Eng. Perform.* – Springer, 2013. – Vol. 22, № 4. – С. 995–1003.

22. Colas K., Motta A., Daymond M.R., Almer J., Cai Z. Hydride behavior in zircaloy-4 during thermomechanical cycling // *15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors 2011*. – John Wiley and Sons Inc., 2011. – Vol. 1. – С. 645–650.

23. Soldatov A.I., Soldatov A.A., Sorokin P. V., Abouellail A.A., Kostina M.A. Thermoelectric method of plastic deformation detection // *Mater. Sci. Forum*. – 2018. – Vol. 938. – С. 112–118.

24. Солдатов А.А. Аппаратно-программный комплекс для контроля пластически деформированных металлов дифференциальным термоэлектрическим методом: дис. ... канд. техн. наук: 05.11.13 / Солдатов Андрей Алексеевич. – М., 2014. – 155 с.

25. Valalaki A. Study of thermoelectric properties and thermal isolation of porous Si and nanocrystalline Silicon Etude des propriétés thermoélectriques et d ' isolation thermique du Si poreux et Si nanocristallin. – Saint-Martin-d'Hères: Université Grenoble Alpes, 2016. – 180 с.

26. Маликов В.Н. Контроль неоднородностей, примесей и дефектов проводящих сплавов и композиционных материалов с помощью

сверхминиатюрных вихретоковых преобразователей: дис. ... канд. техн. наук: 05.11.13 / Маликов Владимир Николаевич. – М., 2018. – 157 с.

27. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. – Москва : Металлургия, 1979. – 221 с.

28. Eliezer D., Eliaz N., Senkov O.N., Froes F.H. Positive effects of hydrogen in metals // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – Vol. 280, № 1. – С. 220–224.

29. Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Boellinghaus T. Hydrogen embrittlement in hydride- and non hydride-forming systems - Microstructural/phase changes and cracking mechanisms // 11th Int. Conf. Fract. 2005, ICF11. – 2005. – Vol. 5. – С. 3299–3304.

30. Ильин, А.А., Колачёв, Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы: состав, структура, свойства. – Москва: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.

31. Alefeld G., Völkl J. Hydrogen in Metals I-Basic properties / G. Alefeld, J. Völkl. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1978. – 428 с.

32. Switendick A.C. Electronic structure of group iv hydrides and their alloys // J. Less Common Met. – 1984. – Vol. 101. – С. 191–202.

33. Gupta M. Electronically driven tetragonal distortion in  $TiH_2$  // Solid State Commun. – 1979. – Vol. 29, № 1. – С. 47–51.

34. Puls M.P. The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components. – London: Springer London, 2012. – 452 с.

35. Wang J., Jeng R., Nien J., Lee S., Bor H. Comparing the hydrogen storage alloys—TiCrV and vanadium-rich TiCrMnV // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, № 16. – С. 3959–3964.

36. Wu T., Xue X., Zhang T., Hu R., Kou H., Li J. Role of Ni addition on hydrogen storage characteristics of  $ZrV_2$  Laves phase compounds // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, № 24. – С. 10391–10404.

37. Rajalakshmi N. Hydrogen solubility properties of  $Ti_{0.42}Zr_{0.08}Fe_{0.50}$  alloy // Int. J. Hydrogen Energy. – 1999. – Vol. 24, № 7. – С. 625–629.



38. Chernov I.P., Larionov V. V., Lider A.M., Maximova N.G. Energy Storage using Palladium and Titanium Targets // *Indian J. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 8, № 36. – С. 1–5.
39. Ильин А.А., Колачёв Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. – М.: МИСИС, 2002. – 392 с.
40. Овчинников А.В., Ильин А.А., Носов В.К., Щугорев Ю.Ю. Влияние фазового состава и условий деформирования на эффект «водородного пластифицирования» водородсодержащих титановых сплавов // *Металлы.* – 2007. – Vol. 5. – С. 69–76.
41. Wert C.A. Trapping of Hydrogen in Metals // *Hydrogen in Metals II* / G. Alefeld, J. Vökl. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1978. – С. 305–330.
42. Larionov V. V., Lider A.M., Garanin G. V. Eddy Current Analysis for Nuclear Power Materials // *Adv. Mater. Res.* – 2015. – Vol. 1085. – С. 335–339.
43. Каролик А.С. Электросопротивление и термоэдс субграниц в компактных субмикроструктурах. Медь // *Материаловедение.* – 2011. – Vol. 4. – С. 5–21.
44. Дмитриев С.Ф., Катасонов А.О., Маликов В.Н., Сагалаков А.М. Дефектоскопия сплавов методом вихревых токов // *Дефектоскопия.* – 2016. – Vol. 1, № 1. – С. 41–46.
45. Шилов А.В., Кушнер А.В., Новиков В.А. Обнаружение реальных дефектов в ферромагнитных объектах с помощью визуализирующей магнитные поля пленки // *Дефектоскопия.* – 2016. – Vol. 4. – С. 41–47.
46. Wang F., Li R., Ding C., Wan J., Yu R., Wang Z. Effect of catalytic Ni coating with different depositing time on the hydrogen storage properties of ZrCo alloy // *Int. J. Hydrogen Energy.* – Elsevier Ltd, 2016. – Vol. 41, № 39. – С. 17421–17432.
47. Rotshtein V.P., Ivanov Y.F., Markov A.B., Proskurovsky D.I., Karlik K. V., Oskomov K. V., Uglov B. V., Kuleshov A.K., Novitskaya M. V., Dub S.N., Pauleau Y., Shulepov I.A. Surface alloying of stainless steel 316 with copper using pulsed electron-beam melting of film-substrate system // *Surf. Coatings Technol.* – Elsevier, 2006. – Vol. 200, № 22-23 SPEC. ISS. – С. 6378–6383.

48. Voskuilen T., Zheng Y., Pourpoint T. Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials // *Int. J. Hydrogen Energy*. – Pergamon, 2010. – Vol. 35, № 19. – C. 10387–10395.
49. Kudiiarov V.N., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Lider A.M. Hydrogen sorption by Ni-coated titanium alloy VT1-0 // *Int. J. Hydrogen Energy*. – Elsevier Ltd, 2017. – Vol. 42, № 15. – C. 10604–10610.
50. Laptev R., Lider A., Bordulev Y., Kudiiarov V., Garanin G. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium // *J. Alloys Compd.* – Elsevier B.V., 2015. – Vol. 645, № S1. – C. S193–S195.
51. Miaoquan L., Xiaoyan Y. First-Principles Study of  $\alpha$ -Titanium and  $\beta$ -Titanium Crystal Structure with Hydrogen // *Rare Met. Mater. Eng.* – 2013. – Vol. 42, № 3. – C. 530–535.
52. Han X.L., Wang Q., Sun D.L., Zhang H.X. First-principles calculation of crystal structures and energies of Ti-H system // *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese J. Nonferrous Met.* – 2008. – Vol. 18, № 3. – C. 523–528.
53. Terrani K.A., Balooch M., Wongsawaeng D., Jaiyen S., Olander D.R. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride // *J. Nucl. Mater.* – Elsevier B.V., 2010. – Vol. 397, № 1–3. – C. 61–68.
54. Zieliński A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36, № 14. – C. 8619–8629.
55. Xu J., Shi S.Q. Investigation of mechanical properties of  $\epsilon$ -zirconium hydride using micro- and nano-indentation techniques // *J. Nucl. Mater.* – 2004. – Vol. 327, № 2–3. – C. 165–170.
56. Völkl J. Diffusion of hydrogen in metals // *Hydrogen in Metals I* / G. Alefeld, J. Völkl. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1978. – C. 321–348.
57. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. – Москва: Металлургия, 1974. – 272 с.
58. Tyurin Y.I., Larionov V. V., Nikitenkov N.N. A laboratory device for measuring the diffusion coefficient of hydrogen in metals during their simultaneous

hydrogenation and electron irradiation // Instruments Exp. Tech. – 2016. – Vol. 59, № 5. – С. 772–774.

59. Lider A.M., Larionov V. V., Syrtanov M.S. Hydrogen Concentration Measurements at Titanium Layers by Means of Thermo-EMF // Key Eng. Mater. – 2016. – Vol. 683. – С. 199–202.

60. Lider A., Larionov V., Kroening M., Kudiiarov V. Thermo-Electromotive Force and Electrical Resistivity of Hydrogenated VT1-0 Titanium Alloy // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2016. – Vol. 132, № 1 – Article number 012004. – 4 p.

61. Mueller W., Blackledge J., Libowitz G. Metal hydrides. – M.: Academic Press, 1968. – 804 с.

62. Christ H.J., Schroers S., Dos Santos F.H.S. Diffusion of hydrogen in titanium-vanadium alloys // Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2005. – Vol. 237–240, № PART 1. – С. 340–345.

63. Makarov A. V., Gorkunov E.S., Kogan L.K. Application of the eddy-current method for estimating the wear resistance of hydrogen-alloyed  $\beta$ -titanium alloy BT35 // Russ. J. Nondestruct. Test. – © Pleiades Publishing, 2007. – Vol. 43, № 1. – С. 21–26.

64. Ибо Ч., Шупэн С., Ларионов В.В. Исследование диффузии водорода в титане vt-01 вихревыми токами // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 26-29 апреля 2016 г. – Изд-во ТПУ, 2016. – Vol. 1. – С. 313–315.

65. Xu S., Shi K., Larionov V. V. Effect of hydrogen on conductivity of titanium // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых. – Томск : Изд-во ТПУ, 2015. – С. 251–253.

66. Моисеев В.Н. Конструкционные титановые сплавы в современном машиностроении // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 3. – С. 23–29.

67. Lider A.M., Larionov V. V., Syrtanov M.S. Hydrogen Concentration Measurements at Titanium Layers by Means of Thermo-EMF // *Key Eng. Mater.* – 2016. – Vol. 683. – С. 199–202.

68. Барановский В. Системы металл-водород при высоких давлениях водорода // *Водород в металлах / Г. Алефельда, И. Фелькля.* – М.: Мир, 1981. – С. 190–240.

69. Смирнов Л.И., Щеголева Т.А. Влияние давления водорода на его растворимость в металлах // *Труды Пятой международной конференции «ВОМ-2007».* – ДонНТУ, 2007. – С. 708–712.

70. Broom D.P., Moretto P. Accuracy in hydrogen sorption measurements // *J. Alloys Compd.* – Elsevier, 2007. – Vol. 446–447. – С. 687–691.

71. Tatyana V.L., Roman L.S., Viktor K.N., Dmitriy G. V., Maria B.N. Investigation of hydrogen sorption-desorption processes at gas-phase hydrogenation and defects formation in titanium by means of electron-positron annihilation techniques // *Defect Diffus. Forum.* – 2016. – Vol. 373 DDF. – С. 317–323.

72. Herlach D., Kottler C., Wider T., Maier K. Hydrogen embrittlement of metals // *Phys. B Condens. Matter.* – Elsevier Science Publishers B.V., 2000. – Vol. 289–290. – С. 443–446.

73. Zhang L., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Kashkarov E.B., Sypchenko V.S., Babihina M.N. Hydrogen-Permeability of Titanium-Nitride (TiN) Coatings Obtained via the Plasma-Immersion Ion Implantation of Titanium and TiN Vacuum-Arc Deposition on Zr–1%Nb Alloy // *J. Surf. Investig.* – Pleiades Publishing, 2018. – Vol. 12, № 4. – С. 705–709.

74. Dong C., Wu A., Hao S., Zou J., Liu Z., Zhong P., Zhang A., Xu T., Chen J., Xu J., Liu Q., Zhou Z. Surface treatment by high current pulsed electron beam // *Surf. Coatings Technol.* – Elsevier, 2003. – Vol. 163–164. – С. 620–624.

75. Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Ivanov Y.F., Markov A.B. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams // *Surf. Coatings Technol.* – Elsevier, 2000. – Vol. 125, № 1–3. – С. 49–56.

76. Choudhuri G., Mukherjee P., Gayathri N., Kain V., Kiran Kumar M., Srivastava D., Basu S., Mukherjee D., Dey G.K. Effect of heavy ion irradiation and  $\alpha+\beta$  phase heat treatment on oxide of Zr-2.5Nb pressure tube material // *J. Nucl. Mater.* – Elsevier B.V., 2017. – Vol. 489. – С. 22–32.
77. Cheng H.H., Deng X.X., Li S.L., Chen W., Chen D.M., Yang K. Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus // *Int. J. Hydrogen Energy.* – Pergamon, 2007. – Vol. 32, № 14. – С. 3046–3053.
78. Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Александров Д.А., Горлов Д.С., Журавлева П.Л. Исследование свойств нанослойных эрозионностойких покрытий на основе карбидов и нитридов металлов // *Металлы.* – 2011. – Vol. 4. – С. 91–101.
79. Li É. V., Koteneva M. V., Nikulin S.A., Rozhnov A.B., Belov V.A. Structure and Fracture of Zirconium Alloys After Oxidation Under Various Conditions // *Met. Sci. Heat Treat.* – Springer New York LLC, 2015. – Vol. 57, № 3–4. – С. 215–221.
80. Pushilina N.S., Lider A.M., Kudiiarov V.N., Chernov I.P., Ivanova S. V. Hydrogen effect on zirconium alloy surface treated by pulsed electron beam // *J. Nucl. Mater.* – Elsevier, 2015. – Vol. 456. – С. 311–315.
81. Taylor S.R. Coatings for Corrosion Protection: An Overview // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* – Elsevier, 2001. – С. 1259–1263.
82. Ryabchikov A.I., Stepanov I.B. Equipment and methods for hybrid technologies of ion beam and plasma surface materials modification // *Surf. Coatings Technol.* – Elsevier, 2009. – Vol. 203, № 17–18. – С. 2784–2787.
83. Sanders D.M., Anders A. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium // *Surf. Coatings Technol.* – Elsevier Sequoia SA, 2000. – Vol. 133–134. – С. 78–90.
84. Rokhmanenkov A., Yanilkin A. Simulation of hydrogen thermal desorption and stability titanium hydrides TiH<sub>x</sub> // *Int. J. Hydrogen Energy.* – Elsevier Ltd, 2019. – Vol. 44, № 55. – С. 29132–29139.
85. Übeyli M., Acir A. Utilization of thorium in a high power density hybrid reactor with innovative coolants // *Energy Convers. Manag.* – 2007. – Vol. 48, № 2. – С. 576–582.

86. Zhao J., Ding H., Zhong Y., Lee C.S. Effect of thermo hydrogen treatment on lattice defects and microstructure refinement of Ti6Al4V alloy // *Int. J. Hydrogen Energy*. – Elsevier Ltd, 2010. – Vol. 35, № 12. – C. 6448–6454.
87. Tsuchiya B., Ishigami T., Nagata S., Shikama T. Thermal behavior of hydrogen retained in amorphous-titanium-hydride thin films // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2013. – Vol. 417, № 1. – Article number 012027. – 7 p.
88. Luo Y., Wang Q., Li J., Xu F., Sun L., Zou Y., Chu H., Li B., Zhang K. Enhanced hydrogen storage/sensing of metal hydrides by nanomodification // *Mater. Today Nano*. – Elsevier Ltd, 2020. – Vol. 9. – C. Article number 100071. – 30 p.
89. Feenstra R., De Groot D.G., Rector J.H., Salomons E., Griessen R. Gravimetric determination of pressure-composition isotherms of thin PdHc films // *J. Phys. F Met. Phys.* – 1986. – Vol. 16, № 12. – C. 1953–1963.
90. Munter A.E., Heuser B.J. Deuterium phase behavior in thin-film Pd // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 1998. – Vol. 58, № 2. – C. 678–684.
91. Wilke M., Teichert G., Gemma R., Pundt A., Kirchheim R., Romanus H., Schaaf P. Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films // *Thin Solid Films*. – Elsevier B.V., 2011. – Vol. 520, № 5. – C. 1660–1667.
92. Scholz J., Züchner H., Paulus H., Müller K.H. Ion bombardment induced segregation effects in VDX studied by SIMS and SNMS // *J. Alloys Compd.* – 1997. – Vol. 253–254. – C. 459–462.
93. Harayama I., Tamura T., Ishii S., Ozeki K., Sekiba D. Improvement of detection limit for hydrogen in high-resolution ERDA by using scanning solid state detector // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. – Elsevier, 2019. – Vol. 456. – C. 74–79.
94. Yang M., Zhao X., Ding Y., Ma L., Qu X., Gao Y. Electrochemical properties of titanium-based hydrogen storage alloy prepared by solid phase sintering // *Int. J. Hydrogen Energy*. – Elsevier Ltd, 2010. – Vol. 35, № 7. – C. 2717–2721.

95. Arajs S., Rao K. V., Yao Y.D., Teoh W. Electrical resistivity of palladium-silver alloys at high temperatures // *Phys. Rev. B.* – 1977. – Vol. 15, № 4. – C. 2429–2431.
96. Verbruggen A.H., Griessen R., De Groot D.G. Electromigration of hydrogen in vanadium, niobium and tantalum // *J. Phys. F Met. Phys.* – 1986. – Vol. 16, № 5. – C. 557–575.
97. Kuznetsov A.A., Berezhko P.G., Kunavin S.M., Zhilkin E.V., Tsarev M.V., Yaroshenko V.V., Mokrushin V.V., Yunchina O.Y., Mityashin S.A. Application of acoustic emission method to study metallic titanium hydrogenation process // *Int. J. Hydrogen Energy.* – Elsevier Ltd, 2017. – Vol. 42, № 35. – C. 22628–22632.
98. Haluska M., Hulman M., Hirscher M., Becher M., Roth S., Stepanek I., Bernier P. Hydrogen storage in mechanically treated single wall carbon nanotubes // *AIP Conf. Proc.* – 2003. – Vol. 603. – C. 603–608.
99. Gemma R., Al-Kassab T., Kirchheim R., Pundt A. APT analyses of deuterium-loaded Fe/V multi-layered films // *Ultramicroscopy.* – 2009. – Vol. 109, № 5. – C. 631–636.
100. Syrtanov M.S., Kudiiarov V.N., Kashkarov E.B., Shmakov A.N., Vinokurov Z.S., Babikhina M.N., Zolotarev K. V. Application of Synchrotron Radiation for in Situ XRD Investigation of Zirconium Hydrides Formation at Gas-phase Hydrogenation // *Physics Procedia.* – Elsevier B.V., 2016. – Vol. 84. – C. 342–348.
101. Laptev R.S., Syrtanov M.S., Kudiiarov V.N., Shmakov A.N., Vinokurov Z.S., Mikhaylov A.A., Zolotarev K. V. In Situ Investigation of Thermo-stimulated Decay of Hydrides of Titanium and Zirconium by Means of X-ray Diffraction of Synchrotron Radiation // *Physics Procedia.* – Elsevier B.V., 2016. – Vol. 84. – C. 337–341.
102. He D., Wang Z., Kusano M., Kishimoto S., Watanabe M. Evaluation of 3D-Printed titanium alloy using eddy current testing with high-sensitivity magnetic sensor // *NDT E Int.* – Elsevier Ltd, 2019. – Vol. 102, № February 2018. – C. 90–95.

103. Cao B., Li X., Wang M., Fan M. Analytical modelling and simulations for high-frequency eddy current testing with planar spiral coils // *Nondestruct. Test. Eval.* – Taylor & Francis, 2020. – Vol. 00, № 00. – C. 1–14.
104. Karpen W., Becker R., Arnold W. Characterization of Electric and Magnetic Material Properties with Eddy-Current Measurements // *Nondestruct. Test. Eval.* – 1998. – Vol. 15, № 2. – C. 93–107.
105. Wang Z., Yu Y. Thickness and Conductivity Measurement of Multilayered Electricity-Conducting Coating by Pulsed Eddy Current Technique: Experimental Investigation // *IEEE Trans. Instrum. Meas.* – 2018. – Vol. 68, № 9. – C. 3166–3172.
106. Ma X., Peyton A.J. Eddy current measurement of the electrical conductivity and porosity of metal foams // *Conf. Rec. - IEEE Instrum. Meas. Technol. Conf.* – 2004. – Vol. 1, № 2. – C. 127–132.
107. Theodoulidis T.P., Tsiboukis T.D., Kriezis E.E. Analytical Solutions in Eddy Current Testing of Layered Metals with Continuous Conductivity Profiles // *IEEE Trans. Magn.* – 1995. – Vol. 31, № 3. – C. 2254–2260.
108. Zhang D., Yu Y., Lai C., Tian G. Thickness measurement of multi-layer conductive coatings using multifrequency eddy current techniques // *Nondestruct. Test. Eval.* – Taylor & Francis, 2016. – Vol. 31, № 3. – C. 191–208.
109. Larionov V., Xu S., Syrtanov M. Measurements of hydrogenated titanium by electric methods // *AIP Conference Proceedings.* – 2016. – Vol. 1772, № 1. – Article number 040005. – 7 p.
110. Rosenberg H.M. *The solid state: an introduction to the physics of crystals for students of physics, materials science and engineering.* – Oxford, England: Clarendon Press, 1975. – 234 c.
111. Wilson A.H. *The Theory of Metals.* – Cambridge, England: Cambridge University Press, 1953. – 354 c.
112. Hou C.Y., Shtengel K., Refael G. Thermopower and Mott formula for a Majorana edge state // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2013. – Vol. 88, № 7. – C. 1–9.



113. Lunde A.M., Flensberg K. On the Mott formula for the thermopower of non-interacting electrons in quantum point contacts // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2005. – Vol. 17, № 25. – C. 3879–3884.
114. Jonson M., Mahan G.D. Mott's formula for the thermopower and the Wiedemann-Franz law // *Phys. Rev. B.* – 1980. – Vol. 21, № 10. – C. 4223–4229.
115. Soldatov A.I., Soldatov A.A., Sorokin P. V., Loginov E.L., Abouellail A.A., Kozhemyak O.A., Bortalevich S.I. Control system for device «Thermotest» // 2016 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). – IEEE, 2016. – C. 1–5.
116. Abouellail A.A., Obach I.I., Soldatov A.A., Sorokin P. V., Soldatov A.I. Research of thermocouple electrical characteristics // *Mater. Sci. Forum.* – 2018. – Vol. 938. – C. 104–111.
117. Shcherbakov V.A., Barinov V.Y. Measurement of thermal electromotive force and determination of combustion parameters of a mixture of 5Ti + 3Si under quasi-isostatic compression // *Combust. Explos. Shock Waves.* – 2017. – Vol. 53, № 2. – C. 157–164.
118. Jarrett D.G., Marshall J.A., Marshall T.A., Dziuba R.F. Design and evaluation of a low thermal electromotive force guarded scanner for resistance measurements // *Rev. Sci. Instrum.* – American Institute of Physics Inc., 1999. – Vol. 70, № 6. – C. 2866–2871.
119. Kudiyarov V.N., Lider A.M., Pushilina N.S., Timchenko N.A. Hydrogen accumulation and distribution during the saturation of a VT1-0 titanium alloy by an electrolytic method and from a gas atmosphere // *Tech. Phys.* – Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2014. – Vol. 59, № 9. – C. 1378–1382.
120. Adler E., Pfeiffer H. The Influence of Grain Size and Impurities on the Magnetic Properties of the Soft Magnetic Alloy 47.5% NiFe // *IEEE Trans. Magn.* – IEEE, 1974. – Vol. 10, № 2. – C. 172–174.
121. Wolter B., Gabi Y., Conrad C. Nondestructive testing with 3MA-an overview of principles and applications // *Appl. Sci.* – 2019. – Vol. 9, № 6.

122. Yin W., Peyton A.J. Thickness measurement of non-magnetic plates using multi-frequency eddy current sensors // *NDT E Int.* – 2007. – Vol. 40, № 1. – C. 43–48.
123. Junming L. The relationship between Multi-Frequency and Pulsed Eddy Current testing techniques // *Nondestruct. Test.* – 2012. – Vol. 34, № 3. – C. 26–29.
124. Miller G.L., Robinson D.A.H., Wiley J.D. Contactless measurement of semiconductor conductivity by radio frequency-free-carrier power absorption // *Rev. Sci. Instrum.* – 1976. – Vol. 47, № 7. – C. 799–805.
125. Larionov V. V., Xu S.P., Shi K., Kroning M.X. Effect of Hydrogen on Conductivity of Metals // *Adv. Mater. Res.* – 2015. – Vol. 1084. – C. 21–25.
126. RUEDY R. The Electrical Conductivity of Metals // *Nature.* – 1928. – Vol. 122, № 3084. – C. 882–882.
127. Soliman I.M., El-Nahass M.M., Mansour Y. Electrical, dielectric and electrochemical measurements of bulk aluminum phthalocyanine chloride (AlPcCl) // *Solid State Commun.* – Elsevier, 2016. – Vol. 225. – C. 17–21.
128. Evard E.A., Gabis I.E., Voyt A.P. Study of the kinetics of hydrogen sorption and desorption from titanium // *J. Alloys Compd.* – Elsevier, 2005. – Vol. 404–406, № SPEC. ISS. – C. 335–338.
129. Panin A. V., Kazachenok M.S., Kretova O.M., Perevalova O.B., Ivanov Y.F., Lider A.M., Stepanova O.M., Kroening M.H. The effect of electron beam treatment on hydrogen sorption ability of commercially pure titanium // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 284. – C. 750–756.
130. Song Y., Shen Y., Hu P., Lin Y., Li M., Nan C.W. Significant enhancement in energy density of polymer composites induced by dopamine-modified Ba 0.6 Sr 0.4 TiO<sub>3</sub> nanofibers // *Appl. Phys. Lett.* – American Institute of Physics AIP, 2012. – Vol. 101, № 15. – Article number 152904. – 3 p.
131. Wypych A., Bobowska I., Tracz M., Opasinska A., Kadlubowski S., Krzywania-Kaliszewska A., Grobelny J., Wojciechowski P. Dielectric Properties and Characterisation of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Methods // *J. Nanomater.* – Hindawi Publishing Corporation, 2014. – Vol. 2014, № 00. – Article number 124814. – 9 p.

132. Karpov A.G., Klemeshev V.A. Diagnostics of Dielectric Materials with Several Relaxation Times // *Tech. Phys.* – Pleiades Publishing, 2018. – Vol. 63, № 4. – C. 618–621.

133. Obrzut J., Anopchenko A., Kano K., Wang H. High frequency loss mechanism in polymers filled with dielectric modifiers // *Materials Research Society Symposium - Proceedings.* – Materials Research Society, 2003. – Vol. 783. – C. 179–184.

134. Fares S. Frequency dependence of the electrical conductivity and dielectric constants of polycarbonate (Makrofol-E) film under the effects of  $\gamma$ -radiation // *Nat. Sci.* – Scientific Research Publishing, Inc, 2011. – Vol. 03, № 12. – C. 1034–1039.

135. Xu S., Larionov V. V., Lider A.M. Dielectric Losses in Hydrogen-Saturated VT1-0 Titanium Induced by Eddy Current Propagation // *Tech. Phys.* – 2020. – Vol. 65, № 1. – C. 93–95.

136. Antonova E.E., Looman D.C. Finite elements for thermoelectric device analysis in ANSYS // *Int. Conf. Thermoelectr. ICT, Proc.* – IEEE, 2005. – Vol. 2005. – C. 200–203.

137. Xu S., Larionov V. V., Soldatov A., Chang J. Analysis for Hydrogen Concentration in Titanium Alloys Using Multifrequency Eddy Current // *IEEE Trans. Instrum. Meas.* – Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2021. – Vol. 70. – C. 1–8.

138. Larionov V. V., Shupeng X., Kudiyarov V.N. Control of hydrogen absorption by nickel films obtained upon magnetic spraying of zirconium alloy using the thermoEMF method // *Ind. Lab. Diagnostics Mater.* – TEST-ZL Publishing, 2020. – Vol. 86, № 8. – C. 32–37.

139. Puls M.P. The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components - Delayed Hydride Cracking. – London: Springer Science & Business Media, 1991. – 452 с.

140. Бордулев Ю.С., Лаптев Р.С., Кудияров В.Н., Лидер А.М. Исследование структуры титанового сплава VT1-0 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.

141. Каролик А.С. Электросопротивление и термоэдс субграниц в компактных субмикроструктурах. Медь // Материаловедение. – 2011. – № 4. – С. 5–21.

142. Каролик А.С. Расчет вклада границ зерен в электросопротивление и термоэдс металлов (Cu, Ag, Au) // Физика металлов и материаловедение. – 1988. – Vol. 65, № 3. – С. 463–469.

143. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.:Металлургия, 1982. – 356 с.

144. Грабовецкая Г.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П., Душкин И.В., Степанова Е.Н., Сыпченко В.С. Диффузия водорода в субмикроструктурном титане // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Vol. 332, № 2. – С. 55–59.

145. Kuhlmann-Wilsdorf D. LEDS: Properties and effects of low energy dislocation structures // Mater. Sci. Eng. – 1987. – Vol. 86. – С. 53–66.

146. Patterson E.A., Major M., Donner W., Durst K., Webber K.G., Rödel J. Temperature-Dependent Deformation and Dislocation Density in SrTiO<sub>3</sub> (001) Single Crystals // J. Am. Ceram. Soc. / T. Mitchell. – 2016. – Vol. 99, № 10. – С. 3411–3420.

147. Panin A. V., Kazachenok M.S., Kretova O.M., Perevalova O.B., Ivanov Y.F., Lider A.M., Stepanova O.M., Kroening M.H. The effect of electron beam treatment on hydrogen sorption ability of commercially pure titanium // Appl. Surf. Sci. – Elsevier B.V., 2013. – Vol. 284. – С. 750–756.

148. Arshi N., Lu J., Joo Y.K., Lee C.G., Yoon J.H., Ahmed F. Study on structural, morphological and electrical properties of sputtered titanium nitride films under different argon gas flow // Mater. Chem. Phys. – Elsevier, 2012. – Vol. 134, № 2–3. – С. 839–844.

149. Oh U.C., Je J.H. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films // *J. Appl. Phys.* – American Institute of Physics AIP, 1993. – Vol. 74, № 3. – C. 1692–1696.
150. Poularikas A., Fink R.W. Absolute activation cross sections for reactions of bismuth, copper, titanium, and aluminum with 14.8-Mev neutrons // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 115, № 4. – C. 989–992.
151. González L., Trier A., van Loef J.J. Excitation Function of the Reaction  $Ti^{47}(n,p)Sc^{47}$  at Neutron // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 126, № 1. – C. 271–273.
152. Dickens J.K. Neutron-Induced Gamma-Ray Production in Titanium for Incident-Neutron Energies of 4.9, 5.4, and 5.9 MeV // *Nucl. Sci. Eng.* – 1974. – Vol. 54, № 2. – C. 191–196.
153. Athavale V.T., Desai H.B., Gangadharan S., Pendharkar M.S., Das M.S. Activation analysis for titanium and niobium with fast neutrons // *Analyst.* – 1966. – Vol. 91, № 1087. – C. 638–646.
154. Tyurin Y.I., Larionov V. V., Chernov I.P., Sklyarova E.A. Features of excitation of the hydrogen (deuterium)-metal system by an electron bunch // *Tech. Phys.* – Springer, 2011. – Vol. 56, № 1. – C. 30–37.
155. Brooksbank W.A., Leddicotte G.W., Dean J.A. Neutron Activation Analysis of Aluminum-Base Alloys // *Anal. Chem.* – American Chemical Society, 1958. – Vol. 30, № 11. – C. 1785–1788.
156. Gruverman I.J., Henninger W.A. Neutron Activation Analysis of Alloy Steel and Electro-Etch Residues for Sixteen Elements // *Anal. Chem.* – American Chemical Society, 1962. – Vol. 34, № 13. – C. 1680–1683.
157. Lider A., Larionov V., Kroening M., Kudiiarov V. Thermo-Electromotive Force and Electrical Resistivity of Hydrogenated VT1-0 Titanium Alloy // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* – 2016. – Vol. 132. – C. 012004.
158. Walker D.A., Easterday H.T. Use of a differential ionization chamber in the study of long half-lives // *Nucl. Instruments Methods.* – 1967. – Vol. 48, № 2. – C. 277–281.

159. Keister G.L., Schmidt F.H. The Second-Forbidden Beta Spectra of Co-60 and Sc-46 // *Phys. Rev.* – 1954. – Vol. 93, № 1. – C. 140–145.
160. Tyurin Y.I., Nikitenkov N.N., Larionov V. V. Ionizing radiation-stimulated diffusion and desorption of hydrogen from metals // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 85, № 6. – C. 1047–1053.
161. López-Suárez A. Improvement of hydrogen absorption in Ti induced by ion irradiation // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* – 2018. – Vol. 436. – C. 198–202.
162. Chernov I.P., Rusetsky A.S., Krasnov D.N., Larionov V. V., Sigfusson T.I., Tyurin Y.I. Radiation-stimulated hydrogen transfer in metals and alloys // *J. Eng. Thermophys.* – 2011. – Vol. 20, № 4. – C. 360–379.
163. Chernov I.P., Rusetskii A.S., Krasnov D.N., Larionov V. V., Lyakhov B.F., Saunin E.I., Tyurin Y.I., Cherdantsev Y.P. Nuclear reactions in the Pd/PdO:D x and Ti/TiO<sub>2</sub>:D x systems excited by ionizing radiation // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2011. – Vol. 112, № 6. – C. 952–960.
164. Hruška P., Čížek J., Knapp J., Lukáč F., Melikhova O., Mašková S., Havela L., Drahekoupil J. Characterization of defects in titanium created by hydrogen charging // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – Vol. 42, № 35. – C. 22557–22563.
165. Liang C.P., Gong H.R. Fundamental influence of hydrogen on various properties of  $\alpha$ -titanium // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – Vol. 35, № 8. – C. 3812–3816.
166. Palm K.J., Murray J.B., Narayan T.C., Munday J.N. Dynamic Optical Properties of Metal Hydrides // *ACS Photonics.* – 2018. – Vol. 5, № 11. – C. 4677–4686.
167. LIU H., CAO J., HE P., FENG J. Effect of hydrogen on diffusion bonding of commercially pure titanium and hydrogenated Ti6Al4V alloys // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2009. – Vol. 34, № 2. – C. 1108–1113.