

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕССЫ НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ

Б.А. Алиев, К.М. Мукашев*, Б.А. Тронин*

НИИЭТФ, КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы

**КазНПУ им. Абая, г. Алматы*

Обсуждаются вопросы взаимодействия атомов водорода с дефектной структурой титана и его сплавов с Al и V, имеющих различные исходные состояния с привлечением метода позитронной спектроскопии. Позитроны оказываются чувствительными к дефектам деформационного и радиационного характера вследствие влияния последних на электронную структуру среды. Зная поведение позитронов, по изменению аннигиляционных параметров можно отслеживать и прогнозировать эволюцию структурных нарушений в металлах и сплавах.

Введение

Проблема водорода возникла не случайно, а в связи с возможностью перевода всей энергетики на водородную технологию. Практически все другие применяемые для этой цели виды топлива без исключения загрязняют нашу среду обитания. В этом отношении водород представляет исключение. Кроме того, теплота сгорания водорода в среде кислорода самая высокая – она достигает ~120 МДж/кг, тогда как для бензина или лучшего авиационного топлива этот показатель в 2,5 раза ниже. В то же время использование воды в качестве единственного источника сырья для получения водорода нисколько не отражает на водном балансе не только Земли, но и даже отдельных ее регионов.

Поэтому использование возможностей водородной технологии в условиях скорого истощения источников углеводородного сырья в земных условиях, является задачей более насущной, чем поиск других альтернативных видов топлива. Но одной из сложных в вопросах водородной технологии является проблема его аккумуляции и резервирования. Если бензин или другое газообразное вещество топливного назначения можно свободно хранить в баках или баллонах, то в отношении водорода пока этого еще не удастся. Дело в том, что, имея небольшой объемный размер, водород легко проникает через любые преграды путем просачивания. В этом отношении его свойство аналогично явлению сверхтекучести. Но водород можно удержать с помощью специальных адсорбирующих материалов. Они впитывают его подобно губке. И хотя таких материалов известно и разработано в достаточном количестве, однако возможности их накопления водорода совершенно недостаточны для промышленного использования и не превышают 2-4% от массы адсорбента. Приемлемым можно считать показатель более 6,5% от массы накопителя. В этом случае, как показывают расчеты, емкость подобного «резервуара» (при равном объеме) может быть более чем 5 раз выше, чем у баллона со сжатым газом. Что касается безопасности использования водородных накопителей, то она на порядки выше, чем при работе с традиционными источниками. Разработка материалов, пригодных в качестве резервуара водорода, позволит решить проблему их использования в промышленном масштабе и создает предпосылки изготовления оригинальных схем питания и жизнеобеспечения энергоустановок.

Но взаимодействие водорода с металлом приводит к серьезным изменениям его физико-химических и механических свойств. Отдельные металлы хорошо поглощают водород. В последующем, в одних случаях он может вызвать его охрупчивание, а в других оказывать пластифицирующее действие. На счет растворимости водорода в металлах также имеются противоречивые сведения. По одним данным она с повышением температуры возрастает, а по другим – понижается. Нет также однозначного ответа на вопрос о влиянии исходного состояния металла (напряженное или деформированное) на процессы накопления водорода кристаллической структурой. Все это создает серьезные трудности при трактовке и

анализе экспериментальных данных. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния насыщения водородом на характеристики отдельных сплавов титана методом электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА). Материалы имеют различные исходные состояния до наводораживания, чтобы по этим данным установить природу наблюдаемых при этом явлений и возможности сплавов титана как накопителя.

Как известно, проблема металл–водород не является новой [1-3]. Проблема взаимодействия водорода с титаном возникла сразу же с началом его промышленного освоения. В условиях чрезвычайной активности титана к поглощению водорода, появилось сомнение о возможности его использования в качестве конструктивных. Поэтому необходимо было провести тщательное изучение этого вопроса в максимально приближенных к реальным условиям. Поскольку металлы являются единственными конструктивными материалами, то для них пребывание в водородной среде связано с угрозой водородной коррозии. И эта опасность в значительной степени ощутима в химической и атомной промышленности. В этих отраслях водород и водосодержащие составляющие иногда значительно превосходят содержание других газов и продуктов в общей атмосфере среды. Растворение водорода и его проникновение в глубь материала всегда не равномерно. Взаимодействие водорода с металлом в основном происходит через следующие процессы:

- поверхностная адсорбция;
- хемосорбция;
- диффузия;
- абсорбция;
- образование химических соединений.

Обсуждение результатов

В настоящее время общепризнанной является точка зрения, согласно которой для объяснения физических свойств системы металл-водород необходимо учитывать изменения электронной структуры металла при внедрении водорода в решетку. Это особенно важно при рассмотрении системы Ti-H вследствие большой способности Ti поглощать водород, что в значительной степени влияет на его технологические свойства. Для решения поставленной задачи, в качестве объектов исследования были приняты иодидный Ti, сплав Ti-1,4 ат.% V и система сплавов Ti-5,2 ат.% Al. Для насыщения водородом были взяты материалы, имеющие отожженное при 900°C в вакууме, деформированное прокаткой на $\varepsilon = 50\%$ и облученное α -частицами с $E=50$ МэВ до флюенса $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² состояния. Насыщение водородом проводилось по методу Сивертса при температурах 200°C в течение 3-часов и 500°C в течение 1 часа и давлении водорода $(4,9-5,9) \cdot 10^5$ Па. Водород был получен десорбцией гидридов LaNi₅H_x и TiH_x. Давление в системе измерялось образцовым манометром с точностью 300 Па при объеме реакторной системы 400 см³. Результаты исследований приведены в таблице 1. Для интерпретации полученных результатов исследований были привлечены следующие аннигиляционные параметры:

F -вероятность перераспределения аннигиляции позитронов между электронами проводимости и связанными электронами; ΔF – относительное изменения этой вероятности; $\theta_F = P_F/mc$ – угол параболической компоненты спектра, соответствующий импульсу Ферми; P_F -максимальный импульс свободных электронов; m -масса покоя электрона; c -скорость света [4].

Количество водорода, поглощенного сплавами, определялось по изменению давления водорода в системе реактора, а также путем взвешивания образцов с точностью до 10⁻⁶г. После наводораживания образцов при 200°C в различном исходном состоянии не удалось зафиксировать изменение x в еса. При 500°C наводораживание идет более интенсивно вследствие ускорения диффузии водорода и вес образцов заметно увеличивается.

Таблица 1. Аннигиляционные параметры наводороженных сплавов Т

Состояние материалов	Титан			Ti-5.2 ат. % Al			Ti-1.4 ат. % V		
	F	θ_F мрад	ΔF %	F	θ_F мрад	ΔF %	F	θ_F мрад	ΔF %
Отожжен.	0.26	5.82	-	0.34	5.61	-	0.27	6.12	-
От.+Н (200°C)	0.29	5.85	15	0.33	5.83	0	0.29	5.92	9
От.+Н (500°C)	0.37	5.92	41	0.46	5.92	36	0.33	5.91	23
$\epsilon 50+H$ (200°C)	0.32	6.05	22	0.46	5.82	35	0.38	6.22	43
$\alpha+H$ (200°C)	0.47	5.18	81	0.48	5.33	42	0.46	5.03	72
$\alpha+H$ (500°C)	0.34	6.03	28	0.45	5.61	32	0.39	5.63	45
Прессованный порошок Ti,	0.40	5.25	54	Погрешности \pm			0.01	0.05	1.0
Пресс-й Ti H _x	0.50	5.00	90						

Введение водорода в кристаллическую решетку сплавов существенно повышает интенсивность в максимуме спектра угловой корреляции аннигиляционного излучения при одновременном его сужении. Причем эффективность наводороживания определяется природой легирующего элемента, условиями предварительной обработки и исходного состояния материала. Интерпретация полученных данных в свете поставленной задачи представляется весьма сложной и при этом следует иметь в виду несколько аспектов, учитывающих как явления, связанные с процессом растворения водорода, так и взаимодействием позитронов с наводороженным материалом. В идеальных, бездефектных монокристаллах водород, растворяясь в металле, занимает междоузлия в решетке, вероятно, вызывая смещение атомов металла из равновесных положений. Возникающие при этом искажения решетки могут служить центрами локализации позитронов.

В реальных кристаллах водород сегрегирует в различных дефектах решетки, снижая тем самым, вероятность захвата позитронов. Действительно, пластическая деформация повышает растворимость водорода, а избыточный водород накапливается в полях деформации растяжения около дислокаций. При образовании микропор в результате кластеризации вакансий, могут наблюдаться заполнение последних атомами водорода. Указанные выше изменения в форме спектров угловой корреляции в результате наводороживания материалов свидетельствуют о соответствующем перераспределении вероятности аннигиляции позитронов между электронами проводимости и ионного остова. Но наводороживание материалов из отожженного состояния при $T=200^\circ\text{C}$ или практически не отражается на параметрах ЭПА (Ti-5,2ат.%Al), или эти изменения составляют совершенно незначительную величину в пределах 10 - 15% для остальных. Данный факт, с одной стороны, отражает уровень наводороживания материалов, а с другой – чувствительность метода. Повышение температуры процесса наводороживания до 500°C ускоряет абсорбцию водорода, в результате чего материал более активно гидрируется, что определяется соответствующим возрастанием вероятности перерас-пределения позитронов F от 23 до 41 %. Но самое главное здесь не столько в этих наблюдаемых изменениях вероятности аннигиляции, свидетельствующих о роли наводороживания, сколько в том, что угол Ферми - импульса θ_F в пределах погрешности расчета остается постоянным. Данный факт может означать о том, что процесс наводороживания не сопровождается образованием новых дефектов в структуре металлов и электронная подсистема в местах локализации позитронов не испытывает заметной перестройки. Очевидно, все это в определенной степени подтверждает если не анионную модель водорода в металле, то, по крайней мере, вероятность его частичной ионизации не исключает.

Пластически деформированные металлы позволяют накапливать значительное количество водорода. Высокая степень деформации $\varepsilon = 50\%$, которой подвергались изучаемые материалы, создает такую концентрацию вакансионных и дислокационных дефектов, которые приводят к насыщению аннигиляционного параметра F . Последующее наводороживание при сравнительно низкой температуре (200°C) сопровождается, очевидно, захватом атомарного водорода структурными нарушениями. В кристаллической решетке возникают новые комплексы, которые снижают эффективность к захвату ранее введенных пластической деформацией центров локализации позитронов, что отражается в соответствующем изменении вероятности F , которое для Ti составляет уже 22 %, а для сплава Ti-1,4 ат.% V достигает 43 %, в то время как эти же показатели после пластической деформации составляли 45-80 %. Повышение температуры наводороживания до 500°C привело к переходу материалов в состояние гидрида, в результате которого литые, компактные металлы рассыпались в порошок и спектры угловой корреляции не были измерены. Поэтому помимо компактных (литых) были приготовлены еще два образца, спрессованные из промышленного порошка Ti и его гидрида с размерами частиц ~ 100 мкм. Для этих материалов значения аннигиляционного параметра составили соответственно $F=0,40$ и $F=0,50$, что существенно выше аналогичных показателей для компактного материала. Такое значительное увеличение параметра в первом случае (до 54 %) связано с дефектностью, характерной спрессованным материалам, а во втором случае (до 90 %) вызвано присутствием в Ti значительной концентрации водорода в виде его гидрида TiH_x . Следовательно, причиной разрушения компактного металла в результате наводороживания при 500°C может быть возникновение трещин деформационного характера, связанное с образованием гидридов.

Проникая в металл, водород сегрегирует на дислокациях, вакансиях и других дефектах кристаллической решетки не только в виде изолированного атома, но и в качестве ионизированного протона (или отрицательного иона), обладающего высокой подвижностью и превращающегося в атом, но уже низкой подвижности. При высокой температуре простые дефекты, взаимодействуя между собой, коагулируют друг с другом, превращаясь в более сложные - типа микротрещин. Внедренный водород диссоциирует на внутренних поверхностях этих дефектов, но уже с образованием еще менее подвижных молекул, которые по мере поступления из вне, постепенно расширяясь в объеме, приводят к разрушению образца. Но это может служить только одной из многих причин разрушения металла. Кроме нейтральных атомов и протонов, водород в металле может существовать в виде отрицательных ионов, которые после сегрегации на дислокациях вступают с металлом в химические связи с образованием гидридов Ti. Последние, имея низкую плотность по сравнению с основным металлом, приводят к постепенному увеличению занимаемого ими объема и, как следствие, к его разрушению.

Тот факт, что именно дислокационные дефекты, прежде всего, являются источниками возникновения разрушающего напряжения, лишней раз получает дальнейшее подтверждение при наводороживании радиационно поврежденных металлов. По результатам детальных исследований электронной структуры радиационных дефектов, ранее было показано [4], что в сплавах Ti при облучении α -частицами образуются вакансионные кластеры. После наводороживания при $T=200^\circ\text{C}$ радиационно поврежденные материалы показывают достаточно высокие значения относительной вероятности F , достигающие более 80 % для Ti и несколько меньшее - для двух других сплавов, но все же значительно меньшее, чем до процесса наводороживания, как это было установлено выше. Заметно отличаются так же между собой и параметры θ_F . Следовательно, по конфигурационным характеристикам, эффективности захвата позитронов и электронной структуре, вновь образованные водородно-вакансионные комплексы в обоих случаях не могут быть идентичными. Уменьшение угла Ферми - импульса θ_F при этом свидетельствует о преобладающей роли

радиационных дефектов, введенных до наводораживания, т.е. необходимости учета предыстории материала в процессе внедрения водорода. Другими словами, речь идет здесь об образовании новых центров захвата позитронов, как следствие, заполнения вакансионных кластеров атомами водорода, приводящего к изменению электронной плотности в них, отражающихся в аннигиляционных параметрах. Повышение температуры наводораживания до 500°C влечет за собой полный отжиг радиационных дефектов, что видно по резкому снижению вероятности аннигиляции F и повышению θ_F до уровня, соответствующего наводораживанию отожженных материалов при $T=500^\circ\text{C}$.

Т.о., исходя из анализа полученных данных можно заключить, что отжиг радиационных дефектов не влияет на процессы накопления металлом водорода, и, самое главное, из-за отсутствия дислокационных дефектов образование и накопление гидридов здесь не происходят, следовательно, материалы сохраняют свою исходную форму без разрушения. Вместе с тем, использованная температура наводораживания 500°C была явно недостаточна для экстрагирования водорода из металла.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. –М.: Металлургиздат. 1958, 157 с.
2. Херд Д. Введение в химию гидридов. Пер.с англ. –М.: 1955.
3. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. – Л.:1969.
4. Мукашев К.М. Физика медленных позитронов и позитронная спектроскопия. – Алматы, 2009. 508 с.

Работа поддержана грантом по программе фундаментальных исследований ПФИ 1.12.1-185.

МЕТАЛЛДАРДЫҢ АҚАУЛЫҚ КҮЙІНІҢ СУТЕГІМЕН БАЙЫТУ ҮРДІСІНЕ ӘСЕРІ

Б.А. Алиев, Қ.М. Мұқашев, Б.А. Тронин

Сутегі атомдарының Al және V қоспалары бар әртүрлі күйдегі титан қорытпаларының құрылымдық ақауларымен әсерлесуін позитрондық спектроскопия тәсілі арқылы зерттеу мүмкіншілігі талданады. Позитрондардың ортаның құрамындағы деформациялық және радиациялық ақауларға сезімтал екендігі байқалған. Аннигиляциялық көрсеткіштердің өзгеруі бойынша металлдар мен қорытпалардағы ақаулардың табиғаты мен эволюциясын болжау мүмкіндігі дәлелденеді.

POSITRON ANNIHILATION IN DEFECTS NATURE OF HYDROGEN IN REFRACTORY METAL ALLOYS

Aliev B.A., Mukashev K.M., Tronin B.A.

The possibility of applying the method of positron spectroscopy to study structural defects is discussed. The defects created by deformation and hydrogenation. Positrons are sensitive to defects introduced by hydrogen atoms. The defects affect the electronic structure of the material. Change of annihilation parameters indicate the evolution of structural defects in metals and alloys. Such information is important for fundamental studies of the process of generation and dynamics of the interaction of point defects.