

01;05;08;11

Миграция водорода в металлах при сопряженном воздействии акустического и радиационного излучения

© А.М. Лидер, М. Кренинг, В.В. Ларионов, Г.В. Гаранин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: lider@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 17 марта 2011 г.)

Миграция водорода в металлах рассмотрена под действием ионизирующего и акустического излучения. Установлено, что сопряженное воздействие ионизирующего и акустического воздействия приводит к усилению (возникновению „интерференционного“ эффекта) миграции водорода в металлах. Механизм переноса водорода определяется взаимодействием ионизирующего излучения с водородной подсистемой металлов и наличием вибродиффузионного эффекта.

Введение. Теоретические предпосылки. Постановка задачи

Возбуждению системы водород–металл электронным пучком посвящено большое число работ [1–8]. посредством радиационного облучения управляют концентрацией водорода в объеме твердых тел для синтеза неравновесных термодинамических систем [2–4] осуществляют перестройку металлов и сплавов [7,8], изменяют энергию водорода (дейтерия), десорбируемого из металлов [6], используют в качестве инструментального метода измерения дефектов оборудования, включая конструкционные материалы атомной энергетики [3]. При энергиях в десятки keV глубина проникновения электронов в металлы составляет несколько μm . При этом удаление водорода при таких энергиях происходит из всего объема образца с размерами, на 1–2 порядка превышающими размеры сечения пучка электронов. Водород в металлах может присутствовать в концентрациях $\geq 10^{19} \text{ cm}^3$ и более, насыщая разорванные связи, улавливаясь точечными дефектами, дислокациями и микрополостями. При облучении ионизирующим излучением с энергией ниже порога образования дефектов возможен отрыв атомов водорода от дислокаций [9,10], радиационно-стимулированная десорбция водорода с границ зерен [11], неравновесная диссоциация молекулярного водорода в микрополостях [12]. Атомарный водород обладает в металлах высокой подвижностью, совершая до 10^{12} перескоков в секунду (при $T = 300 \text{ K}$), что на 15–20 порядков выше, чем подвижность тяжелых примесей при тех же температурах [13]. Помимо этого при облучении локальные частоты Н-содержащих связей лежат вне фононного спектра кристаллов. В процессе релаксации они вынуждены генерировать сразу 3–5 фононов, либо передают энергию по механизму „диполь (квадруполь)–заряд“ электронной подсистеме твердого тела [14]. Скорость таких процессов составляет 10^7 – 10^{10} s^{-1} , и до релаксации возбуждения Н-содержащая связь способна совершить 10^5 – 10^6 колебаний. В этих условиях происходит колебательно-поступательный обмен, неравновесное пе-

распределение водорода в твердом теле при облучении. Поэтому даже в металлах с быстрой релаксацией в электронной подсистеме ($\tau \leq 10^{-13}$ – 10^{-14} s) наличие легких атомов водорода создает условия для временной аккумуляции энергии и способствует движению водорода и других примесных атомов. Возбужденные первичным излучением электронные состояния остовных атомов обеспечивают передачу энергии на колебательные степени свободы водородной подсистемы. Смещение водорода из мест локализации становится термически неравновесным и стимулируется не энергией тепловых фононов kT , а энергией долгоживущих неравновесных колебательных возбуждений $\hbar\omega$ водородной подсистемы. Степень неравновесности ($\hbar\omega/kT$) и время жизни возбужденной водородной подсистемы в металлах могут быть велики и достаточны для стимуляции неравновесной диффузии при облучении. Кроме того, наблюдаемому неравновесному выходу водорода в вакуум при облучении из металла, насыщенного атомами Н, служит снижение потенциального барьера на пути выхода H^+ из объема металла на поверхность и их нейтрализация, а также ускорение рекомбинации атомов Н в молекулы и неравновесной десорбции молекул под действием электронного пучка. При достаточно большой концентрации Н в объеме металла колебательные возбуждения от места их генерации начинают „расплываться“ по всему объему образца в результате резонансного обмена колебательной энергией между Н-связями, находящимися в эквивалентных позициях. Если энергия колебательного возбуждения Н-связи превышает активационный барьер на пути перехода между двумя эквивалентными состояниями в решетке, начинается неравновесная миграция водорода по объему металла. В результате этого, а также при насыщении разорванных связей, улавливания водорода точечными дефектами, дислокациями и микрополостями, отрыва атомов водорода от дислокаций, радиационно-стимулированной десорбции водорода с границ зерен, неравновесной диссоциации молекулярного водорода в микрополостях возникает акустическое излучение (АИ) [7,8]. Поэтому по скорости изменения сигналов АИ можно оценить скорость

физических процессов, протекающих в неравновесной системе металл–водород [10], предразрушающее состояние материалов [15]. Наблюдаемое быстрое изменение скорости счета и амплитуды сигналов при воздействии подчеркивает неустойчивость систем, содержащих водород в больших количествах, по сравнению с чистым металлом [16–19]. Наиболее сильное влияние оказывает водород на параметры сигналов АИ при катодном насыщении водородом нержавеющей стали и титана. В то же время в ряде случаев присутствие водорода, например при пластической деформации вязких сталей, снижает интенсивность АИ. Генерация сигналов АИ в системах металл–водород, находящихся в поле механической деформации в отсутствие макродефектов, можно объяснить так называемым непрерывным АИ, вызванным движением, коалесценцией или аннигиляцией дислокаций, выходом дислокаций на поверхность металла. При этом наблюдаются сигналы АИ как непрерывного (стимулированное водородом движение дефектов и их аннигиляция), так и взрывного характера.

В условиях внешнего акустического воздействия возможно коллективное движение водородной подсистемы. В результате увлечения атомов водорода волной возникает перенос водорода в направлении распространения волны [18,20–24]. Вклад указанного механизма переноса в поток внедренных атомов в поле упругой волны дополняется эффектом вибродиффузионного переноса [24] как на стадии появления волны, так и на стадии ее затухания. В связи с изложенным представляет интерес изучение воздействия на систему металл–водород сопряженного радиационного и акустического излучения.

Цель настоящей работы — изучить миграцию водорода в металлах под действием сопряженного (одновременного) радиационного в допороговой области и акустического излучения, определить условие выхода водорода из металлов.

Экспериментальная установка

Изучение процессов миграции и выхода из металлов (нержавеющая сталь, титан, цирконий) под действием ускоренных электронов и акустического излучения осуществлялось по методу масс-спектрометрии на высоковакуумной установке ($P_{\text{res}} \leq 10^{-5} - 10^{-6}$ Па). Количественное определение содержания водорода в металлах проводилось с помощью прибора LECO-40. Масс-спектрометрическая установка подробно описана в [25]. Установка включает: устройство программируемого нагрева, вакуумную ячейку для нагрева, облучения образцов, вакуумопровод, соединяющий ячейку с масс-спектрометром. Для стимуляции неравновесного выхода водорода применялся электронный пучок с энергией 10–100 keV с плотностью тока от 3 до 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, формируемый электронной пушкой и фокусирующим магнитом, а также пучок электронного микроскопа. Акустический блок включает: цифровой запоминающий осциллограф TDS-2022B, импульсный

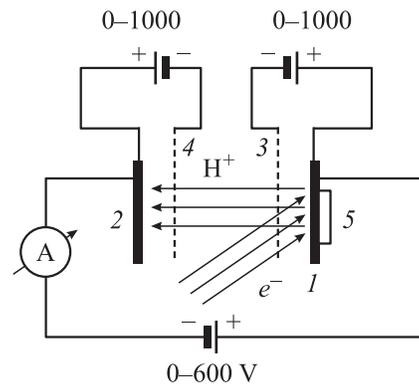


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки для регистрации выхода ионов из металлов, насыщенных водородом, при облучении электронами и при акустическом воздействии: 1 — облучаемый металл „катод“, 2 — собирающий (протоны) анод, 3, 4 — запирающие (электроны) сетки, 5 — акустический эмиттер.

генератор Tabor 8500, генератор сигналов специальной формы ГСС 93/1, измеритель сигналов RLC WK4265, частотомер ЧЗ-85/3, универсальный вольтметр В7-78/1, набор датчиков для возбуждения и регистрации объемных и поверхностных акустических волн в диапазоне до 10 MHz. Погрешность измерений частоты автоциркуляции — 0.01%, несущая частота ультразвуковых колебаний — 2.5 MHz. Исследуемый образец помещался в вакуумной камере, отсекаемой затвором и от электронной пушки и от масс-спектрометра. Металлические образцы насыщались водородом электролитически и из газовой среды. Насыщение нержавеющей стали продолжалось до 50 h при плотности тока электролиза $j = 1 \text{ A}/\text{cm}^2$; титана и циркония до 100 h и более, $j = 50 - 100 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Выделение водорода из металлов регистрировали времяпролетным масс-спектрометром, позволяющим вести непрерывное наблюдение за током линий масс-спектра. Для измерения ионов водорода, выходящих с поверхности металла, дополнительно введена ячейка с датчиком регистрации положительных ионов (рис. 1). Между катодом и анодом создается разность потенциалов от 0 до 600 V. Чтобы исключить влияние паразитных электронных токов в системе, вызванных рассеянными и вторичными электронами, использованы запирающие сетки площадью $S = 2.5 \text{ cm}^2$. Сетки находятся под отрицательным (по отношению к катоду и аноду) потенциалом (0–1000 V). Ток в цепи катод–анод измеряется с чувствительностью $10^{-3} \mu\text{A}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В экспериментах использованы образцы стали, титана, циркония, концентрация водорода в которых достигала 0.00072 mass.% (около 0.07 at.% или 7.2 mg/kg), после 100 h электролиза — 0.0104 mass.% (104 mg/kg).

Кинетические кривые газовыделения из нержавеющей стали марки 12X18H10T в режиме линейного нагрева представлены на рис. 2. На рисунке за „0“ принято содержание водорода в вакуумной камере, измеряемое масс-спектрометром до начала облучения электронным пучком и акустическим излучением; шкала „Intensity“ отражает возрастание уровня водорода в вакуумной камере по отношению к „0“. В измерениях температура внешней стороны образца в области действия электронного пучка не поднималась выше 60°C, а с тыльной стороны равнялась 40°C. При данных температурах в отсутствие облучения равновесный выход водорода незначителен [18]. Из рис. 2 видно, что скорость процесса возбуждения насыщенного водородом стали существенно зависит от характера и типа внешнего воздействия излучением. Линейный нагрев при одновременном воздействии электронным пучком (кривая 2) и акустическим излучением (кривая 3) сопровождается существенным смещением интенсивности выхода водорода в сторону низких температур. В этих же условиях наблюдаемое смещение интенсивности при чисто акустическом облучении составляет не более чем 20°C. Кривые газовыделения, полученные масс-спектрометрически, сопоставлялись с измерением оставшегося водорода в приборе LECO-40. Результат свидетельствует о том, что сильно связанный водород выделяется при более низких температурах, в то

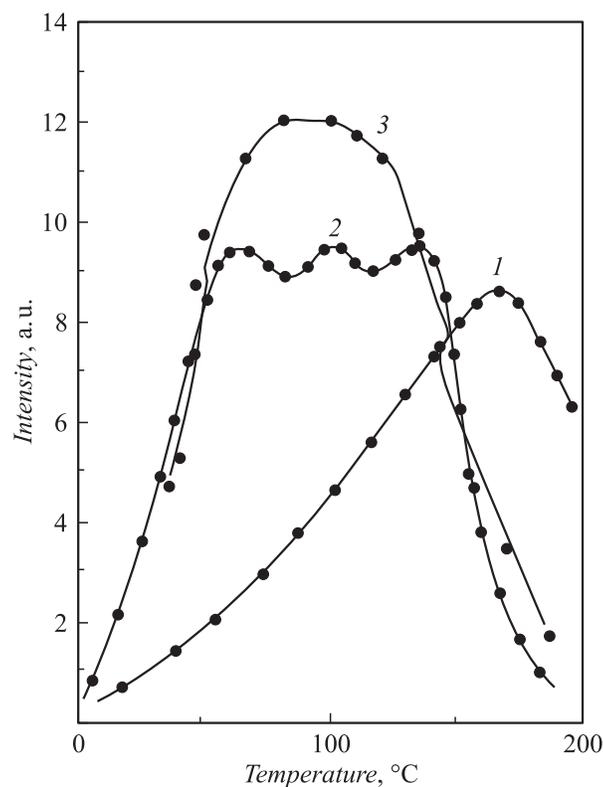


Рис. 2. Интенсивность выхода водорода из нержавеющей стали марки 12X18H10T в режиме линейного нагрева со скоростью 0.4 К/с: 1 — без электронного пучка, 2 — с электронным пучком, $E = 20$ кэВ, $I = 100$ μ А, 3 — с акустическим излучением.

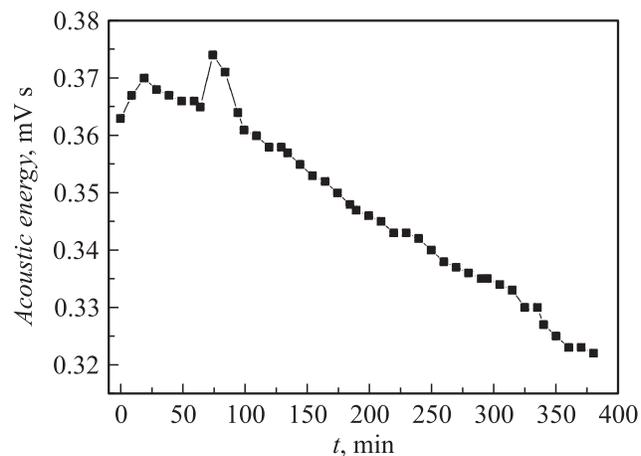


Рис. 3. Потери энергии звуковых волн в металле при его насыщении водородом.

же время как при обычном нагреве до 250°C в основном выделяется водород, адсорбированный на поверхности образца. Область непосредственного возбуждения электронами не захватывает всего объема образца, так как глубина проникновения электронов меньше толщины образца. Площадь электронного пучка (20 mm^2) выбрана намного меньше площади образцов (200–400 mm^2). Площадь акустического эмиттера равна 60 mm^2 . Периодичность акустических импульсов составляла от 1 до 60 min при частоте 0.25 МГц.

Потеря энергии акустических волн существенно зависит от содержания водорода в металле (рис. 3). Поэтому в начальный период времени при облучении интенсивность выхода водорода велика и снижается по мере уменьшения концентрации водорода (рис. 2). Отметим, что в процессе насыщения водородом образцов стали марки 12X18H10T, сплавов циркония (Э-110, Э-125) и титана (ВТ1-0), одновременно подвергаемых акустическому воздействию, в материалах обнаруживается рост концентрации водорода в области акустического воздействия. Таким образом, радиационно-возбужденная водородная подсистема обладает свойством более полно поглощать энергию акустического излучения, т.е. при достаточно большой концентрации водорода в объеме металла колебательные возбуждения более эффективно „расплываются“ по всему объему образца. Значение концентрации водорода зависит от длительности и периодичности внешнего акустического воздействия на образец. Скорее всего аналогичный эффект возможен и при других методах воздействия (магнитный, электрический и т.д.).

Кроме усиления выхода водорода при сопряженном воздействии наблюдается эмиссия положительных ионов. Значение тока эмиссии положительных ионов из титана при различных значениях тока пучка электронов возбуждения материала и неизменном акустическом воздействии на частоте 2.5 МГц приведены в таблице.

Ток эмиссии положительных ионов падает по мере удаления водорода. Акустическое излучение содействует

Ток эмиссии положительных ионов при радиационном и акустическом воздействии

Ток пучка электронов, μA	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	9.0
Ток ионов H, $10^{-2} \mu\text{A}$	2.0	2.5	5.0	10.0	14.0	18.0
Ток ионов H, $10^{-2} \mu\text{A}$ при акустическом излучении	2.1	2.6	5.1	12.0	16.0	19.0

выходу водорода и одновременно приводит к увеличению тока эмиссии. Появление тока положительных ионов не связано с ионизацией электронами водорода в газовой фазе. В контрольных опытах облучение электронами металла, ненасыщенного водородом, при наличии в остаточной газовой атмосфере водорода не вызывает эмиссионного тока, доступного регистрации.

Рассмотренное перераспределение водорода под действием сопряженного воздействия приводит к изменению физико-механических и собственно акустических свойств материалов. Поэтому измерялись микротвердость и скорость звука для образца стали марки 12X18H10T (рис. 4) в зависимости от времени, прошедшего после окончания насыщения материалов водородом. На рис. 4 эта зависимость представлена для эталонного (ненасыщенного водородом) материала. Измерения были выполнены для одного образца в насыщенной и ненасыщенной водородом областях. После насыщения водородом микротвердость увеличивается на 19%. Восстановление прочностных свойств стали происходит уже через 90 min после прекращения насыщения водородом. Скорость звуковых волн сразу после насыщения увеличивается на 0.21%. Восстановление прочностных свойств стали происходит через 100 min после прекращения насыщения водородом. При сопряженном облучении этот процесс ускоряется во много раз (рис. 2). Результат можно объяснить выходом растворенного водорода из металла. Увеличение микротвердости и скорости звука насыщенных водородом

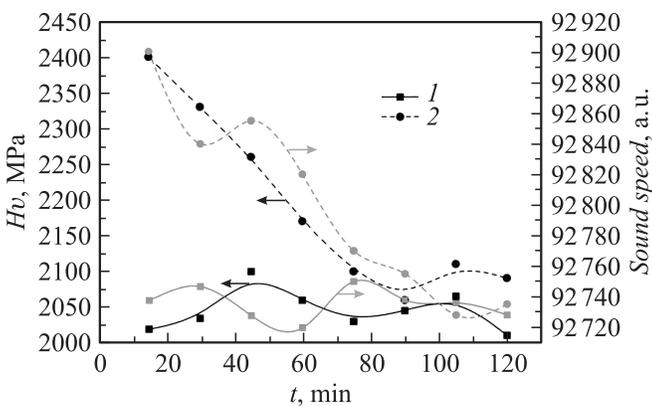


Рис. 4. Зависимости микротвердости (левая шкала) и скорости звуковых волн (правая шкала) от времени после насыщения образца водородом: 1 — ненасыщенная область образца, 2 — насыщенная область образца.

образцов сразу после насыщения водородом связано с закреплением атомами водорода подвижных дислокаций. Зависимость скорости распространения сигналов АИ от прочностных характеристик подтверждена большим числом работ [7,10,12,16]. В целом сопоставление данных на рис. 2–4 свидетельствует о том, что процесс миграции зависит от следующих соотношений (насыщение водородом — внешнее воздействие):

1. Обработка поверхности металла АИ с последующим насыщением образцов водородом.
2. Насыщение водородом с последующим воздействием АИ.
3. Насыщение водородом с последующим воздействием электронным пучком и сопряженным АИ.

Заключение

Миграция водорода со скоростью, заметно превосходящей скорость термически равновесной диффузии H в металлах, может протекать при наличии долгоживущих в масштабе времен однофонов и электронной релаксаций колебательно-возбужденной H-подсистемы в металлах. Возбужденная водородная подсистема металлов стимулирует процесс миграции не энергией тепловых флуктуаций kT , а избыточной энергией неравновесных колебаний $\hbar\omega_{\text{H}}$ в водородной подсистеме металлов, подпитываемой внешним ионизирующим излучением и усиливаемой вибродиффузионной составляющей переноса. В этом случае скорость миграции может заметно превосходить скорость ее равновесного значения. В модели плазменных колебаний атомов водорода в металле напрямую проявляются коллективные свойства внутренней водородной атмосферы. Рост частоты плазменных колебаний с увеличением концентрации введенного водорода объясняет нелинейные эффекты в зависимости плотности радиационно-стимулированного потока водорода из металлов от концентрации введенного водорода. При насыщении водородом отмечается изменение микротвердости как на поверхности (на 20%), так и в объеме материала (на 12%). Это означает, что атомы водорода передают свои электроны в валентную область и присутствуют в материале в растворенном состоянии. Гидридная фаза образуется только в тонкой приповерхностной области. Кроме того, необходимо учитывать, что волновое упругое поле создает условия для осуществления атомами водорода многократных перескоков [22,23]. При одновременном воздействии волнового упругого поля и радиационного воздействия создаются предпосылки для возрастания длинных прыжков за счет рассеяния плазмонов электронной плотности [26,27]. Кроме того, при акустической эмиссии, возникающей под действием ионизирующего излучения, происходит усиление диффузии водорода, причем как на восходящей ветви акустического сигнала, так и на его нисходящей (затухающей) ветви, где вероятнее всего происходит возрастание смещения атома водорода при воздействии амплитуды как с линейно нарастающей амплитудой

акустического сигнала, так и на его ниспадающей ветви. Кроме того, при значениях энергии электронов 40 keV эффективно возбуждаются объемные и поверхностные плазмоны, причем до нескольких десятков возбуждений плазмонов на один электрон [26]. Если принять во внимание только электроны, то за время торможения первичного электрона ($\sim 10\text{--}14\text{ с}$) имеет место быстрое размножение движущихся несвязанных электронов (за счет оже-электронов и других, возникающих в неупругих столкновениях первичных электронов с атомами образца). Энергии оже-электронов (сотни-тысячи электронвольт) достаточно [8,28], чтобы активировать диффузию и/или десорбцию атомов водорода путем их упругого столкновения с протонами (ядрами водорода). Роль плазмонов в активации миграции водорода отмечалась в работе [29]. Механизм активации миграции водорода может состоять в увлечении протонов объемными плазмонами или вырывании протона из потенциальной ямы при распаде на ней плазмонов [30]. Основой процесса активации миграции и десорбции водорода из образцов являются размножение движущихся несвязанных электронов и возбуждение плазмонов, а также возможный вибродиффузионный перенос дефектов, что подтверждается ростом выхода водорода с возрастанием плотности тока, энергии первичных электронов и поглощения акустического излучения, что и имеет место для исследованных металлов.

Список литературы

- [1] *Evard E.A., Gabis I.E., Voyt A.P.* // J. Alloys Compounds. 2005. Vol. 404–406. P. 335–338.
- [2] *Нечаев Ю.С.* // УФН. 2001. Т. 171. № 11. С. 1251–1261; 2006. Т. 176. № 6. С. 581–610; 2008. Т. 178. № 7. С. 709–726.
- [3] *Овчинников В.В.* // УФН. 2008. Т. 178. № 9. С. 991–1001.
- [4] *Тюрин Ю.И., Ларионов В.В., Чернов И.П., Склярова Е.А.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 1. С. 35–41.
- [5] *Elias R.J., Corso H.L., Gervasioni J.L.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. P. 91–97.
- [6] *Чернов И.П., Ларионов В.В., Липсон А.Г., Тюрин Ю.И.* // ТВТ. 2010. Т. 48. № 4. С. 630–632.
- [7] *Баумбах Х., Кренинг М., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Черданцев Ю.П.* Неравновесные системы металл–водород. Титан. Нержавеющая сталь. Томск: Изд-во Том. унив., 2002, 350 с.
- [8] *Никитенков Н.Н., Хаихаиш А.М., Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Лидер А.М.* // Поверхность. 2010. № 3. С. 71–75.
- [9] *Lee Jai-Young* // Surf. and Catal. Technol. 1986. Vol. 28. № 3–4. P. 301–309.
- [10] *Dopovan J.A.* // Met. Trans. 1975. Vol. 4A. P. 1677.
- [11] *Кайбышев О.А., Валиев Р.З.* Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.
- [12] *Stuszynska M.* // Ser. Mal. 1985. Vol. 19. № 12. P. 1409.
- [13] *Фремкель И., Амфель Г.* Водород в металлах. М.: Мир, 1981. С. 370–374.
- [14] *Кожушнер М.А., Шуб Б.Р.* // ДАН СССР. 1977. Т. 237. № 4. С. 871–879.

- [15] *Буйло С.И.* Автореф. докт. дис. Ростов-на-Дону, 2009. 39 с.
- [16] *Gomes M.P., Domizzi G., Lopez Putarega G., Ruzante J.E.* J. of Nuclear Materials. 2006. Vol. 353. P. 167–176.
- [17] *Черняева Е.В., Полянский А.М., Хаймович П.А., Яковлев Ю.А., Меерсон Д.Л.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 143–146.
- [18] Водород в металлах: Перевод с англ. / Под ред. Ю.М. Когана. М.: Мир, 1981. Т. 1. 475 с.; Т. 2. 430 с.
- [19] *Heller E.M.B., Vredanberg A.M., Boerma D.O.* // Applied Surface Science. 2006. Vol. 253. P. 771–777.
- [20] *Смирнов А.А.* Теория диффузии в сплавах внедрения. Киев: Наукова думка, 1982. 172 с.
- [21] *Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П.* Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 232 с.
- [22] *Смирнов Л.И.* // ФММ. 2000. Т. 89. № 4. С. 10–14.
- [23] *Смирнов Л.И.* Автореф. докт. дис. М.: МГУ, 2003. 38 с.
- [24] *Зырянова А.В., Можжаев В.Г.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 77–85.
- [25] *Никитенков Н.Н., Хаихаиш А.М., Чернов И.П.* и др. // Приборы и техника эксперимента. 2009. № 6. С. 110–115.
- [26] *Зандберг Э.Я., Ионов Н.И.* Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. С. 10.
- [27] *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы: получение, структура, свойства. М.: Наука, 1999. 238 с.
- [28] *Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А.* и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
- [29] *Чернов И.П., Коротеев Ю.М., Силкин В.М., Тюрин Ю.И.* // Докл. АН. 2008. Т. 420. № 6. С. 758.
- [30] *Никитенков Н.Н.* Процессы при ионном распылении поверхности твердых тел и энергомасс-спектрометрия вторичных ионов: Автореф. докт. дис. М.: МГУ, 2007. 321 с.