

## Диффузия водорода в сталях в условиях электронного облучения

© В.В. Ларионов, Н.Н. Никитенков, Ю.И. Тюрин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050 Томск, Россия  
email: tyurin@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 13 мая 2015 г. В окончательной редакции 7 октября 2015 г.)

Представлены результаты измерения коэффициентов диффузии водорода через металлические мембраны в процессе их одновременного электролитического наводороживания и облучения электронами (энергия 30 keV, плотность тока от 3 до 30  $\mu\text{A}$ ) как широким, так и узким пучком. Установлено, что время выхода водорода из мембраны определяется параметрами пучка электронов, его периодичностью и продолжительностью, также зависит от структуры и фазового состояния металлической мембраны. Показано, что коэффициент диффузии возрастает при использовании узкого пучка электронов в сканирующем режиме. Анализ выхода водорода во времени осуществлен на масс-спектрометре, соединенном с вакуумной камерой, содержащей электронную пушку, генератор развертки луча и электролитическую ячейку. Коэффициенты диффузии водорода при воздействии сканирующим электронным пучком в 15 раз выше, чем в тех же условиях при отсутствии облучения.

### Введение

Водород внедряется в различные конструкционные материалы, используемые в космической и атомной технике, в изделиях, подвергаемых наводороживанию и облучению в процессе эксплуатации. Это связано с тем, что водород благодаря высокой диффузионной подвижности в металлах легко перераспределяется в объеме материала, тем самым существенно изменяет его свойства [1–3]. Диффузионный перенос водорода в металлах может оказывать отрицательное влияние на физические свойства металлов, его прочностные характеристики. В то же время водород играет большую роль в технологии вновь создаваемых материалов [4]. Особое значение приобретает исследование рассматриваемых процессов в условиях радиационного воздействия [5–7]. Под действием пучка электронов атомы водорода начинают интенсивно перемещаться по объему кристалла и выходят за его пределы. При этом следует учитывать, что содержание водорода в металле неравномерное и в ряде случаев имеет место слоистое распределение концентрации водорода по металлу [8–10]. Внутренняя водородная атмосфера в металлах проявляет коллективные свойства, что отражается в ряде нелинейных эффектов, в частности в зависимостях скорости выхода, коэффициентов диффузии, энергии атомов водорода от плотности и энергии возбуждающего электронного пучка. Водородная подсистема металла, сохраняя подведенную энергию в масштабе времени электронной релаксации в металлах, способна стимулировать процессы ускоренной диффузии, неравновесного выхода водорода под действием излучения [5,8,9,11]. Для анализа состояния наводороженного металла и процесса наводороживания используют разнообразные методы [10]. Одним из них является определение коэффициентов диффузии водорода. Коэффициент диффузии определяют измеряя стационарный поток  $J(t)$  на выходной стороне мембраны

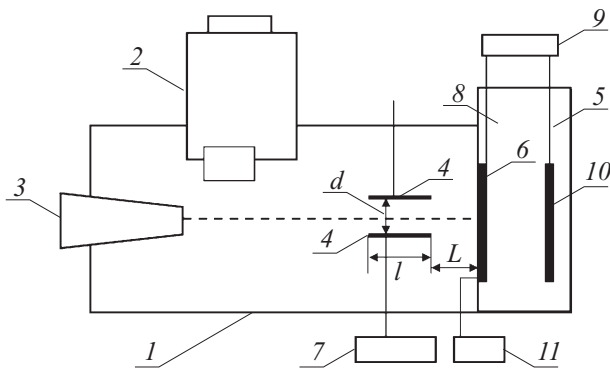
толщиной  $h$  при достаточно большом времени. Для этого измеряют время запаздывания для нестационарного состояния, которое определяется как точка пересечения касательной к кривой  $J(t)$  с осью времени  $t_1$ , где  $J(t)$  — поток водорода через мембрану; время перегиба  $t_2$  — время, при котором вторая производная меняет знак и время полувольты  $t_3$ , т.е. момент времени, при котором поток достигает половины стационарного значения,  $t_4$  — время выхода потока на стационарный режим. Коэффициент диффузии с использованием характеристического времени рассчитывается по формулам [11]

$$D = \frac{h^2}{19.9t_1} = \frac{h^2}{10.9t_2} = \frac{h^2}{7.2t_3} = \frac{h^2}{6t_4}. \quad (1)$$

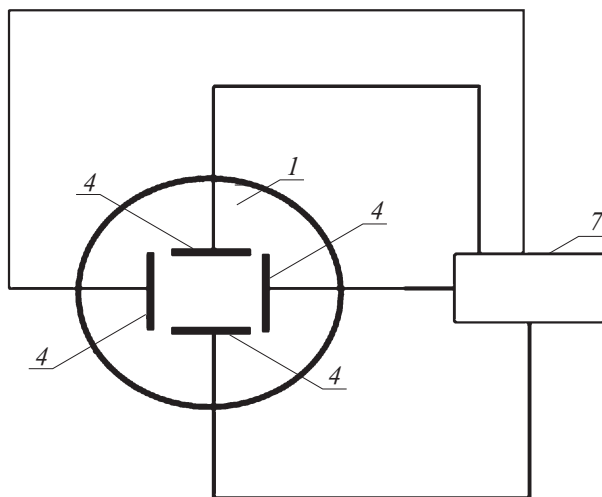
Цель настоящей работы — на основе исследования выхода водорода из металлов под действием ионизирующего излучения (узкого и широкого пучка) определить коэффициенты диффузии водорода и рассмотреть модель выхода водорода из металлов.

### Экспериментальная установка

Экспериментальная установка состоит из вакуумной камеры, соединенной с масс-спектрометром (рис. 1). В вакуумной камере располагается электронная пушка и образец, насыщаемый водородом [12–14]. Пучок электронов направляется на образец. Образец имеет форму плоской пластины. Из нержавеющей стали 12Х18Н12Т вырезают мембрану (образец) толщиной 50  $\mu\text{m}$  и вставляют ее в камеру 1. Камера 1 представляет собой цилиндрическую трубку диаметром 30 mm, в торец которой вставляется мембрана диаметром 20–25 mm. Камера 1 сопряжена с электролитической ячейкой 5, так что мембрана отделяет камеру от ячейки. Одной стороной мембрана выходит в вакуумную камеру 1, второй стороной в электролитическую ячейку. В ячейку



**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментальной установки. Цифрами обозначены: 1 — вакуумная камера, 2 — масс-спектрометр, 3 — электронная пушка, 4 — отклоняющие пучок электронов металлические пластины, 5 — электролитическая ячейка, 6 — образец-мембрана, 7 — генератор отклоняющих пластин, 8 — электролит, 9 — источник питания, 10 — анод электролитической ячейки, 11 — микроамперметр.



**Рис. 2.** Схема расположения управляющих электродов (цифры аналогичны рис. 1)

заливают 0.1М раствор серной кислоты. В отличие от [11–13] в камеру встроены отклоняющие пластины, на которые можно подать напряжение  $U$  для отклонения пучка на величины  $y$  и  $x$  от центра мембраны. Экспериментальная установка имеет следующие параметры: энергия пучка электронов  $E_0 = 30 \text{ keV}$ , расстояние от края отклоняющей пучок пластины  $L = 20 \text{ mm}$ , длина пластин  $l = 200 \text{ mm}$ , расстояние между пластинами  $d = 10 \text{ mm}$ . Расчет напряжения  $U$ , которое нужно подать на пластины, чтобы электроны отклонились и попали на мембрану на расстояние  $y$  или  $x$  вверх или вниз от центра мембраны, проводят по формуле

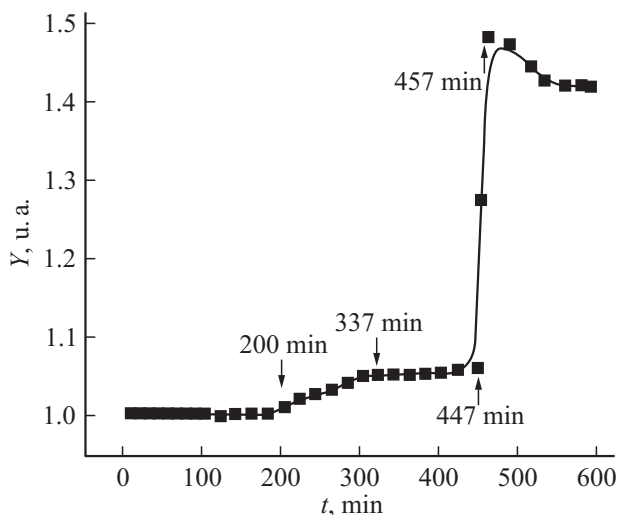
$$U = y \left( \frac{2dE_0}{eL} \right). \quad (2)$$

Включают масс-спектрометр 2 в режиме анализа линии водорода ( $\text{H}_2$ ) и фиксируют спектр масс остаточных газов в камере 1 устройства, где расположены мембрана 6, электронная пушка 3 и четыре пластины 4, отклоняющие пучок электронов. На рис. 2 показано расположение в вакуумной камере 1 четырех отклоняющих пластин 4, на которые подается напряжение от генератора развертки 7. На анод 10 и мембрану 6 подают постоянное напряжение от источника тока DC SUPPLY HY 3002 и с помощью реостата устанавливают плотность тока  $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

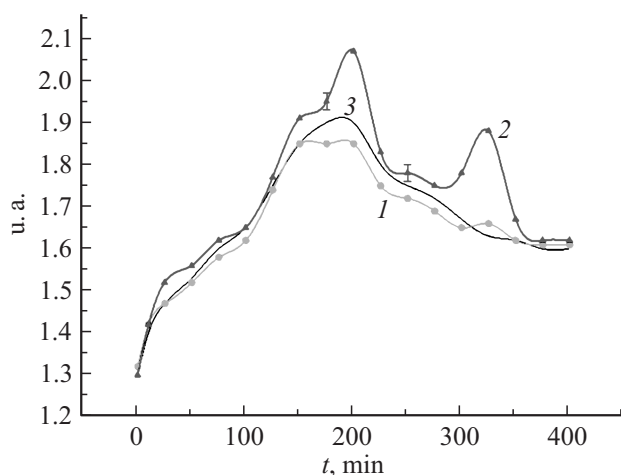
## Экспериментальные результаты и их обсуждение

При наводороживании происходит изменение структуры металлического образца, например в титане от крупнокристаллической до субмикроструктурной. Известно [4,11,14], что диффузия водорода в металле зависит не только от типа кристаллической решетки металла, но и от степени ее совершенства. Наиболее существенные дефекты кристаллической решетки влияют на коэффициенты диффузии и растворимости водорода в металле [14]. Поэтому возникает необходимость направлять пучок электронов в разные места металлического образца для возбуждения водорода в металле, имеющем структуру, изменяющуюся в ходе облучения. Применение стационарного узкого пучка электронов может уменьшить точность измерения коэффициентов диффузии водорода в металле в условиях его одновременного электронного возбуждения и наводороживания. Необходимо учитывать следующие обстоятельства, которые приводят к большим погрешностям измерения. При диффузии водорода в металле происходит его неравномерное распределение по объему металла, вызванное неоднородностью структуры металла. К неоднородностям относятся дислокации, вдоль которых по длине происходит накопление водорода, энергетические ловушки, сегрегационные полости, где давление водорода достигает десятки тысяч атмосфер [2]. Далее, при больших концентрациях водорода образуются гидриды металла, что влияет на диффузию водорода [1,10,14,15]. На величину коэффициента диффузии влияют также границы зерен, пористость материала, напряжения и динамические нагрузки, возникающие при нагреве металла [1,16]. В последнее время активно разрабатываются ультрамелкозернистые (нано- и субмикроструктурные материалы), которые отличаются от крупнокристаллических материалов. Коэффициенты диффузии водорода в этих материалах значительно различаются из-за разной зернистости [14].

На рис. 3 приведен примерный график зависимости выхода водорода из мембраны (в относительных единицах) от времени. За единицу принят исходный уровень водорода (стрелками указаны моменты времени): 200 min — заканчивается выход содержания



**Рис. 3.** Зависимость выхода водорода при одновременном облучении электронами и наводороживании (стрелки у кривых показывают время в минутах).



**Рис. 4.** Зависимость выхода водорода из стали при облучении электронами после прекращения наводороживании (1 — стационарный пучок, 2 — сканирующий пучок, 3 — теоретический расчет).

$H_2$  в вакуумной камере на стационарный уровень (в это время включается электролиз); 337 min — включение электронного пучка и генератора развертки (выход на стационарный уровень содержания  $H_2$  после включения электролиза); 347 min — выход на максимальную интенсивность под воздействием пучка; 435 min — выход на стационарный уровень в условиях облучения мембраны. Полученные данные позволяют рассчитать коэффициент диффузии по формуле (1).  $D = h^2/6t_3 = 59.4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Для сравнения коэффициент диффузии без облучения электронами равен  $D = 3.81 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Погрешность определения коэффициента диффузии зависит от точности фиксации времени выхода интенсивности линий водорода на стационарный режим. В условиях расширенного с

помощью магнитной системы пушки электронного пучка до  $d = 20 \text{ mm}$ , который стационарно облучает всю поверхность мембраны, максимальное значение интенсивности линий водорода меньше на 40%, а время  $t_3$  увеличивается до 25 min и более. Применение узкого пучка электронов в стационарном режиме, т. е. без сканирования поверхности мембраны, также увеличивает время выхода  $t_3$ . При этом максимум линий интенсивности снижается на 10–12%. Этот эффект, по-видимому, связан с перераспределением зарядовой плотности в наводороживаемом металле под действием электронного пучка, а также неравномерной концентрацией дефектов в процессе наводороживания мембраны.

Зависимость выхода водорода из стали при облучении электронами после прекращения наводороживания в стационарном режиме и при сканирующем пучке приведена на рис. 4. На рис. 4 кривая 2 проходит выше кривой 1 и имеет дополнительный пик. Дополнительный пик, по-видимому, возникает за счет перераспределения энергии водородной подсистемой при сканировании пучка и объясняется неравномерным распределением дефектов, на которых происходит скопление водорода в металле.

Расчет коэффициента диффузии водорода в условиях, приведенных на рис. 4 (кривая 3), проведен согласно следующей теоретической модели [5]. Так как возбуждается тонкий образец толщиной  $h$  ( $v_H^{\text{eff}}h/2D^{\text{eff}} \ll 1$ ), то выход водорода на поверхность является неравновесным [6]

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{2v_H^{\text{eff}}}{h}t\right). \quad (3)$$

Поток десорбирующихся молекул водорода под действием облучения в случае тонкого образца, возбуждаемого практически по всей глубине, имеет вид [6]

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad \text{где } \frac{1}{\tau_1} = \frac{2v_H^{\text{eff}}}{h}. \quad (4)$$

Плотность потока десорбирующихся молекул  $H_2$  при облучении насыщенного водородом образца рассчитывается так

$$I = (v_3'N_2 + \Gamma_4N_2^v) = \left(v_3' \frac{\Gamma_2\Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4}\right) N_2(t), \quad (5)$$

где  $\Gamma_2$  — скорость колебательного возбуждения излучением адсорбированной на поверхности молекулы  $H_2$ ,  $\Gamma_3$  — скорость релаксации возбужденных молекул водорода,  $\Gamma_4$  — скорость неравновесной десорбции колебательно-возбужденных молекул водорода. Концентрация  $N_2(t)$  адсорбированных молекул равна

$$N_2(t) = \frac{n_0 v_D^{\text{eff}}}{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}} \left( \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} - \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\} \right). \quad (6)$$

При  $t$  ( $t/\tau, t/\tau_1 \ll 1$ ) плотность потока линейно нарастает со временем

$$I(t) = \left(v_3' \frac{\Gamma_2\Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4}\right) n_0 v_H^{\text{eff}} t \quad (7)$$

и имеет максимум при  $t = t_{\max}$

$$t_{\max} = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \ln \frac{t_2}{t_1}. \quad (8)$$

При „малых“  $t$  ( $t/\tau_D^{\text{eff}} \ll 1$ ,  $t/\tau_2 \ll 1$ ) можно получить [6]

$$I(t) = \left( v_3' + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) n_0 v_D^{\text{eff}} \left( 1 - \frac{5}{3} \sqrt{\frac{t}{\tau_H^{\text{eff}}}} \right) t. \quad (9)$$

Таким образом, нарастание интенсивности определяется неравновесным выходом и десорбцией молекул, но тормозится диффузионным истощением приповерхностного слоя образца. Эффект истощения, по-видимому, зависит от распределения водорода по дислокациям и их виду. При „больших“  $t$  ( $t/\tau_2 \gg 1$ ,  $t/\tau_H^{\text{eff}} \gg 1$ ), когда возбуждение электронным пучком является широким (произошло неравновесное „освобождение“ водорода из ловушек), десорбция молекул лимитируется стандартным процессом диффузии  $I(t) = n_0 \sqrt{\frac{D^{\text{eff}}}{4\pi t}}$ . Кинетические зависимости газовой выделенности  $\text{H}_2$  у нержавеющей стали пропорциональны  $\sim t^{-1/2}$  и характеризуются следующими параметрами (рис. 4): широкий пучок ( $\tau_H^{\text{eff}})^{-1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $\tau_2^{-1} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  и узкий пучок  $40 \mu\text{A}$  ( $\tau_H^{\text{eff}})^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $\tau_2^{-1} = 2.25 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Наблюдается удовлетворительное совпадение расчетных (кривая 3) и экспериментальных данных (кривые 1 и 2, рис. 4). Скорости эффективной диффузии ( $\tau_H^{\text{eff}}$ ) и неравновесной десорбции  $\tau_2^{-1}$  нарастают нелинейно с увеличением плотности тока пучка электронов.

Таким образом, подбирая параметры электронного облучения и его длительность и используя градуировочные кривые, можно осуществлять технологические процессы, связанные, например, с удалением водорода из металлов.

## Заключение

Диффузия водорода в облучаемой стали происходит со скоростью, большей, чем скорость термически равновесной диффузии водорода в металлах. Возбужденная водородная подсистема металлов стимулирует процесс диффузии не энергией тепловых флуктуаций  $kT$ , а избыточной энергией неравновесных колебаний в водородной подсистеме металла, подпитываемой внешним ионизирующим излучением. Отношения неравновесного коэффициента диффузии и равновесного для водорода в стали более чем в 15 раз. Эффекты стимуляции неравновесного выхода водорода из металлов под действием электронов могут быть объяснены снижением потенциального барьера на пути выхода водорода из металла в вакуум. Ускоренные электроны способны нейтрализовать ионы  $\text{H}^+$ , выходящие из объема на поверхность, и при ударе  $\text{H}$  электроном с энергией в несколько десятков keV атомы и молекулы водорода получают достаточно энергии для ухода с поверхности в вакуум.

При этом наличие дефектов, в которых скапливается водород, и их неравномерное распределение в образце обнаруживается при сканировании образца электронным пучком. Таким образом, поглощение энергии внешнего воздействия и соответственно выход из наводороженной стали зависят от микрофизических параметров элементов системы, от ее структуры (величины дефектов), их положения по площади мембраны и времени облучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания „Наука“ в рамках научного проекта № 1524, тема 0.1325.2014.

## Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фекля. М.: Мир, 1981. 432 с.
- [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. 9911001.
- [4] Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС–МАТИ, 2009. 520 с.
- [5] Тюрин Ю.И., Никитенков Н.Н., Ларионов В.В. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 6. С. 1148–1154.
- [6] Tyurin Yu.I., Larionov V.V., Chernov I.P., Sklyarova E.A. // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 1. С. 35–41.
- [7] Кудияров В.Н., Лидер А.М., Пушилина Н.С. // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 11/3. С. 132–137.
- [8] Горячев Б.В., Могильницкий С.Б. // Известия ТПУ. 2014. Т. 324. № 2. С. 102–106.
- [9] Горячев Б.В., Могильницкий С.Б. // Известия ТПУ. 2013. Т. 322. № 2. С. 78–81.
- [10] Горячев Б.В., Могильницкий С.Б. // Известия ТПУ. 2013. Т. 323. № 2. С. 63–66.
- [11] Edvard E.A., Gabis I.E., Voyt A.P. // J. Alloys Compounds. 2005. Vol. 404–406. P. 335–338.
- [12] Тюрин Ю.И., Семенов А.М., Никитенков Н.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 5. С. 90–93.
- [13] Никитенков Н.Н., Хаишаи А.М., Шулепов И.А., Хоружий В.Д., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Кудрявцева Е.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2009. № 6. С. 110–115.
- [14] Грабовецкая Г.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П., Душкин И.В., Степанова Е.Н., Сыпченко В.С. Известия ТПУ. 2013. Т. 322. № 2. С. 55–59.
- [15] Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 296 с.
- [16] Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. // УФН. 2003. Т. 173. № 10. С. 1107–1129.