

# Аннигиляция позитронов в насыщенном водородом титане

© К.П. Арефьев, О.В. Боев, О.Н. Имас, А.М. Лидер, А.С. Сурков\*, И.П. Чернов

Томский политехнический университет,  
634034 Томск, Россия

\* Фраунгоферовский институт неразрушающих методов контроля,  
D-66123 Саарбрюкен, Германия

E-mail: kra@hm.tpu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 4 мая 2002 г.)

Методами электрон-позитронной аннигиляции изучены особенности влияния атомарного водорода на электронную структуру образцов  $\alpha$ -титана. Показано, что различные состояния атомов водорода по-разному проявляют себя в спектре временного распределения позитронов. Проведенные теоретические расчеты первой компоненты времени жизни позитрона согласуются с полученными экспериментальными данными.

Металлы являются важнейшим конструкционным материалом. При этом существует реальная угроза водородной коррозии металлов. Наибольшую опасность представляет эксплуатация оборудования в нефтегазовой, химической и атомной промышленности, где водород и водородсодержащие среды занимают значительную долю рабочей атмосферы. Изменение физических и механических свойств металлов и сплавов под действием водорода является серьезной проблемой. Используемые материалы обычно должны совмещать стойкость к большим напряжениям с приемлемой высокотемпературной деформацией. Однако влияние водорода на их прочностные характеристики существенно зависит от химического состава материала. Так, для технического чистого титана (ВТ1-0) предельно допустимая концентрация водорода составляет 0.5 at.%, а для сплава  $\text{TiV}_{13}\text{Cr}_{11}\text{Al}_{13}$  — 1.0 at.% [1].

Данная работа посвящена изучению влияния атомарного водорода на механические свойства титана. Поглощая водород при нормальном давлении, кристаллическая решетка  $\alpha$ -титана расширяется, соотношение параметров гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки  $c/a$  при этом уменьшается. Растворение водорода в металле характеризуется его неравномерным распределением от поверхности к объему. Этим неравномерным распределением и объясняется различная степень разрушения материала на поверхности и в объеме. Так, после электролитического насыщения водородом образцов титана в течение 360 min на поверхности фиксируются „следы разрушения“ в виде повышенной концентрации дислокаций [2]. Однако разрушения всего титанового образца в области концентраций атомарного водорода до  $11 \cdot 10^{-5}$  at.% H нами не наблюдалось. В работе сделана попытка на основании сопоставления результатов расчета электронной структуры идеального и наводороженного титана, а также экспериментальных данных установить особенности изменения свойств титана под влиянием водорода. Уникальным инструментом для решения этого вопроса является метод электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА), поскольку он непосредственно позволяет получить информацию об электронной структуре дефектов в исследуемом

материале. В данной работе метод ЭПА был применен для диагностики состояния титановых изделий и конструкций, находящихся в контакте с водородсодержащими средами, на стадии, предшествующей хрупкому разрушению. Проводились измерения параметров времени жизни позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной  $\gamma$ -линии (ДУАЛ). Параметры ДУАЛ, среднее время жизни позитронов и параметры его компонент, обусловленные аннигиляцией позитронов в области позитрон-чувствительных дефектов, дают количественную и качественную информацию о типе и концентрации этих дефектов.

Ранее в [3–5] проводилось изучение процессов аннигиляции позитронов в металлических гидридах с помощью исследования углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и времени жизни позитронов. Теоретические расчеты времени жизни квазисвободных позитронов выполнены лишь для „комплектных“ гидридов ( $\text{TiH}_2$ ) [6]. В [2] визуально исследовано влияние водорода на динамику образования дефектов (кратеров и трещин) в титане ВТ1-0 с помощью растровой микроскопии и измерения среднего времени жизни позитронов. В настоящей работе исследовались образцы технического чистого титана, наводороженные до состава  $\text{TiH}_{0.01}$ , рассчитывались электронная структура, позитронный спектр и позитронные характеристики  $\alpha$ -Ti и  $\alpha$ - $\text{TiH}_{0.125}$ , которые сопоставлялись с полученными методом ЭПА экспериментальными данными.

## 1. Материалы и методика исследований

Расчет зонной электронной структуры чистого  $\alpha$ -Ti и  $\alpha$ - $\text{TiH}_{0.125}$  проводился самосогласованным методом линейаризованных muffin-tin-орбиталей в приближении атомной сферы (ЛМТО–ПАС) с обменно-корреляционным потенциалом Цеперля–Алдера [7]. Кристаллическая решетка моделировалась повторяющимися гексагональными расширенными ячейками с восьмью атомами титана (параметры решетки для титана  $a = 0.2951$  nm,  $c = 0.4684$  nm [8]). Атом водорода помещался в октапо-

**Таблица 1.** Параметры электронной структуры идеального  $\alpha$ -Ti: энергия Ферми относительно кристаллического нуля  $E_F$ , ширина занятой части зоны проводимости  $E_F - \Gamma_1$ , полная энергия  $E_{tot}$ , плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ ;  $a, c$  — постоянные ГПУ-решетки

Параметр	Простая ячейка (2 at./cell)	Расширенная ячейка (8 at./cell)	Простая ячейка, метод ППВ* [8]
$a, \text{nm}$	0.2951	0.5902	0.2951
$c, \text{nm}$	0.4684	0.4684	0.4684
$E_F, \text{Ry}$	0.630	0.631	0.5953
$E_F - \Gamma_1, \text{Ry}$	0.475	0.474	0.466
$E_{tot}, \text{Ry}$	-15.107	-15.101	
$N(E_F), \text{states/Ry}$	30.37	24.25	16.12

\* Метод присоединенных плоских волн.

ру с координатами  $(1/4; \sqrt{3}/12; c/4)$  в единицах постоянной решетки  $a$ . Остальные семь октапоров заполнялись дополнительными „пустыми“ сферами ( $E$ ) с нулевой зарядовой плотностью для модельного учета анизотропии кристаллического потенциала. Самосогласование проводилось по 90 к-точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна для ГПУ-ячейки и считалось достигнутым, если изменение собственных значений энергии не превышало 0.003 Ry, а изменение давления, рассчитываемого на каждой итерации по формуле Петтифора [9], было не более 1 kbar. Квазисвободные состояния позитрона в кристаллах описывались в приближении пренебрежимо малого влияния позитрона на электронную систему; позитронные состояния рассчитывались на основе электронной плотности, самосогласованной без присутствия позитрона. Полученный таким образом позитронный потенциал и волновая функция позитрона использовались при расчете вероятностей нахождения позитрона в различных атомных сферах, включая сферу, занятую таким дефектом, как водород, а также скорости аннигиляции и времени жизни позитрона. Подробно методика расчета позитронных состояний изложена в [10,11].

При измерении аннигиляционных характеристик позитронов использовались парные образцы титана VT1-0 (содержание Fe < 0.18 at.%, Si < 0.10 at.%, C < 0.07 at.%, O < 0.12 at.%, N < 0.04 at.%). Образец VT1-0 был предварительно отожжен при температуре 750°C в вакууме с последующим медленным охлаждением до 20°C. Электрохимическое насыщение водородом парных образцов проводилось в одномолярном электролите LiOH (электролит термостатировался при температуре 20°C) в течение 20, 60, 120 и 360 min. Сразу после насыщения образца водородом проводились одновременные измерения временных и доплеровских спектров при  $T = 25^\circ\text{C}$ . В качестве источника позитронов использовался изотоп  $\text{Na}^{22}$  с активностью около  $10^6$  Bq, который помещался между двумя идентичными частями исследуемого образца. Радиоактивный источник представлял собой выпаренную на алюминивую фольгу ( $20 \mu\text{m}$ ) соль  $\text{Na}^{22}\text{Cl}$ . Момент рождения позитрона фиксировался по испускаемому почти одновременно с позитроном ядерному  $\gamma$ -кванту с энергией 1.28 MeV, момент ан-

нигиляции — по аннигиляционному  $\gamma$ -кванту с энергией 0.511 MeV, временное разрешение используемой установки составляло 240 ps. Обработка временного распределения позитронов проводилась с помощью стандартной программы Resolution [12]. Синхронно с измерением времени жизни позитрона осуществлялось измерение ДУАЛ, в котором использовался Ge-детектор с разрешением 1.2 keV на линии 0.5 MeV. Обработка спектра ДУАЛ проводилась с помощью программы LIFESPECFIT [13,14].

## 2. Обсуждение результатов

При моделировании низкой концентрации водорода в элементарной ячейке кристалла титана для расчета электронной структуры использовалась удвоенная по параметру  $a$  ГПУ-ячейка. В целях единообразия подхода электронная структура идеального  $\alpha$ -Ti рассчитывалась в этой же схеме. Корректность этого подхода подтверждается близостью результатов, полученных в разных схемах (расчет с простой (2 at./cell) и с расширенной (8 at./cell) ячейкой) в настоящей работе и в литературе [8] (табл. 1). Электронный энергетический спектр и нижняя позитронная зона для  $\text{TiH}_{0.125}$  приведены на рис. 1. Позитронная зона имеет параболический вид, что соответствует квазисвободному состоянию по-

**Таблица 2.** Теоретически рассчитанные время жизни позитрона ( $\tau$ ) и вероятность распределения позитрона ( $w$ ) по атомным сферам ( $s$ ), а также соответствующий электронный заряд ( $Q$ ) в атомных сферах и вероятность аннигиляции позитрона ( $\omega$ ) с электронами проводимости

	$\alpha$ -Ti $\tau = 158.1 \text{ ps}$	$\alpha$ -TiH <sub>0.125</sub> $\tau = 154.5 \text{ ps}$		
	$s_{\text{Ti}}$	$s_{\text{Ti}}$	$s_{\text{H}}$	$s_{\text{E}}$
$w, \%$	100	32.25	4.90	62.85
$\omega, \%$	100	42.19	5.35	52.46
$Q, \text{el./at.}$	22	20.47	2.48	1.48

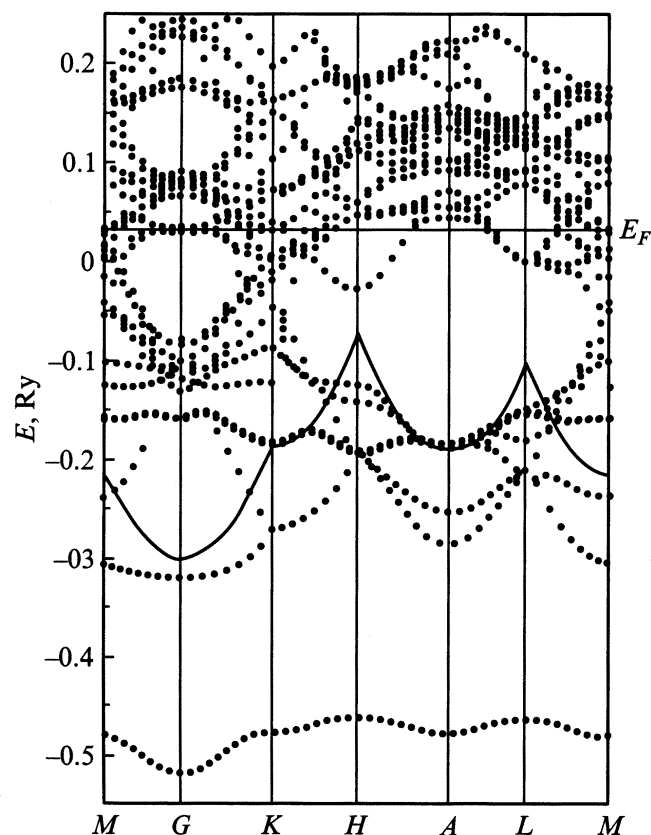
**Таблица 3.** Экспериментальные значения трехкомпонентного разложения временного распределения позитронов и параметры доплеровского уширения аннигиляционной  $\gamma$ -линии ( $S$ ,  $W$ ) в образцах  $\alpha$ -титана

Обработка	Компоненты времени жизни позитронов, ps			Интенсивность компоненты, %			Среднее время жизни, ps	Параметры ДУАЛ, arb.units		
	$\tau_1 \pm 1$	$\tau_2 \pm 10$	$\tau_3$	$I_1 \pm 0.6$	$I_2 \pm 0.6$	$I_3 \pm 0.03$		$W \pm 0.0003$	$S \pm 0.0003$	
Без обработки	150	390	1326	96.1	3.7	0.2	163	0.0757	0.4322	
	150	369	1419	94.3	5.3	0.3	167	0.0759	0.4332	
Наводороживание 20 min	152	356	1376	94.4	5.4	0.2	167	0.0748	0.4327	
	60 min	153	362	1344	94.0	5.7	0.3	170	0.0752	0.4328
	120 min	154	321	1015	91.5	8.1	0.3	174	0.0766	0.4337
	360 min	154	331	1298	91.7	8.0	0.3	174	0.0746	0.4347

зитрона [10]. В табл. 2 для  $\alpha$ -Ti и  $\alpha$ -TiH<sub>0.125</sub> приведены распределение заряда, вероятностное распределение позитрона по атомным сферам, вероятность аннигиляции позитрона из соответствующих сфер, а также время жизни позитрона, которое в дальнейшем связывается с первой короткоживущей компонентой временного распределения ( $\tau_1$  в табл. 3). При данном выборе радиусов атомных сфер (атомные сферы Ti, H и „пустые“ сферы E имели равные радиусы) расчет показал значительный перенос валентных электронов титана в „пустые“ междоузельные сферы E и в сферу водорода. Позитрон в элементарной ячейке распределен по междоузельной области как для чистого  $\alpha$ -Ti, так и для наводороженного Ti. Как видно из табл. 2, в том случае, когда в междоузелье помещается водород, вероятность нахождения позитрона вблизи водорода в 2 раза уменьшается, что можно объяснить „выталкивающим“ позитрон в область наименьшей электронной плотности кулоновским полем ядра водорода. Расчет времени жизни позитрона показал незначительное уменьшение значения  $\tau$  при введении водорода в структуру титана. Этот факт можно интерпретировать следующим образом: 1) в нашем расчете не учитывалось расширение решетки при наводороживании матрицы титана, что имеет место в данном случае и должно привести к некоторому понижению электронной плотности и соответствующему повышению времени жизни позитронов; 2) концентрация электронов примесного дефекта (водорода) и его электронная плотность (один электрон) на фоне электронов матрицы титана малы, что подтверждается незначительным изменением первой короткоживущей компоненты (150–154 ps, табл. 3). Были также рассчитаны вклады остоновых и валентных ( $\alpha$ -Ti — 90.32% и  $\alpha$ -TiH<sub>0.125</sub> — 90.11%) электронов в процесс ЭПА. Несмотря на небольшое отличие как теоретических, так и экспериментальных данных, следует отметить, что этот результат подтверждает то, что водород является позитрон-чувствительным дефектом.

В табл. 3 приведены параметры экспериментально измеренных компонент времени жизни позитронов. Пер-

вые две строки данной таблицы соответствуют образцам, вырезанным из разных участков одной и той же пластины VT1-0. Обсудим полученные результаты. Первая компонента  $\tau_1$ , которая связывается с аннигиляцией квазисвободных позитронов, обнаруживает стабильное значение в разных образцах и удовлетворительно согласуется с рассчитанным значением  $\tau$  (табл. 2). Изменения долгоживущей компоненты  $\tau_3$ , связанной с аннигиляцией позитронов в воздухе, могут быть обусловлены изме-



**Рис. 1.** Электронный энергетический спектр (пунктир) и нижняя позитронная зона (сплошная линия)  $\alpha$ -TiH<sub>0.125</sub>.

нениями в геометрии эксперимента (отличается расположение источника позитронов и образцов). Поскольку интенсивность третьей компоненты очень мала, изменения  $\tau_3$  даже на 30% можно считать незначительными, и в дальнейшем мы не будем возвращаться к обсуждению  $\tau_3$ . Более существенные различия наблюдаются в значениях  $\tau_2$  (аннигиляция позитронов в источнике и в области структурных дефектов вакансионного типа исследуемого образца) и соответственно среднего времени жизни позитронов  $\tau$ . Очевидно, это обусловлено отличиями в концентрации и структуре исходных вакансионных дефектов и свидетельствует о неоднородном распределении таких дефектов в пластине ВТ1-0.

Время насыщения титана водородом в течение 120, 360 min (при этом достигается максимальная концентрация атомов водорода) соответствует химическому составу в приповерхностном слое  $\text{TiH}_{0.01}$  и глубине слоя  $\sim 100 \mu\text{m}$ , что находится в области чувствительности метода ЭПА. В этом случае нами выделялись также три компоненты времени жизни позитронов, отличные от исходных компонент и связанные с наличием водорода как в матрице, так и в области вакансионных дефектов титана. Слабое увеличение первой компоненты  $\tau_1$  наряду с уменьшением соответствующих значений  $I_1$  показывает, что при наводороживании значительного изменения плотности свободных электронов не наблюдается (как и в расчетах). В наводороженных образцах происходит уменьшение второй компоненты  $\tau_2$  и, следовательно, возрастание интенсивности по сравнению с исходными образцами титана. Единственным объяснением этого результата является рост вклада позитронов, аннигилирующих в области структурных дефектов вакансионного типа, заполненных атомами водорода. В этом случае увеличивается электронная плотность вакансионного дефекта, что должно приводить к уменьшению времени жизни позитронов, локализованных в таких дефектах. Рост интенсивности  $\tau_2$ -компоненты показывает, что эффективность захвата позитронов указанными дефектами при наличии в них атомов водорода возрастает (очевидно, за счет увеличения их размеров), что проявляется также в значительном росте среднего времени жизни позитронов. Эта точка зрения находит логическое подтверждение в результатах, полученных на образцах титана с меньшим содержанием атомов водорода: в образцах, насыщенных в течение 60 и 20 min, наблюдается плавное уменьшение среднего времени жизни и интенсивности второй компоненты вплоть до исходных значений для ненаводороженных образцов.

На рис. 2 приведен спектр ДУАЛ для исходных и наводороженных образцов титана. Спектр ДУАЛ для металлов и сплавов обычно рассматривается как суперпозиция параболической части, соответствующей аннигиляции позитронов с электронами проводимости, и гауссианы, соответствующей вкладу остовных электронов (аналогично кривым УРАФ). На основании этого подхода в данной работе определялись параметры

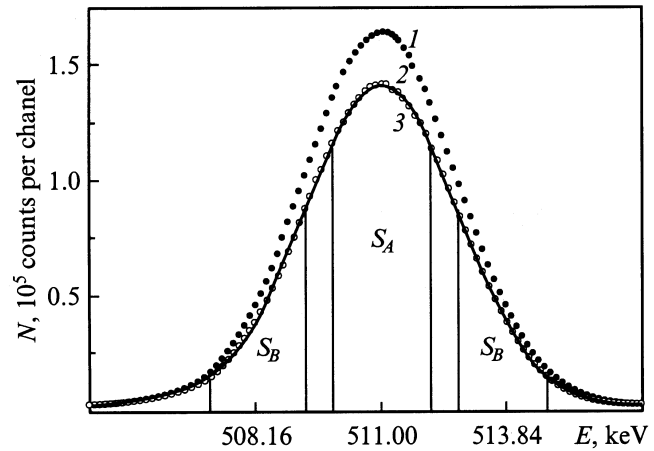


Рис. 2. Спектр доплеровского уширения аннигиляционной  $\gamma$ -линии. 1 — чистый  $\alpha$ -Ti, 2, 3 — наводороженный в течение 120 и 360 min соответственно.

$S = S_A/S_0$  и  $W = S_B/S_0$ , где  $S_0$  — полная площадь под кривой,  $S_A$  — площадь под параболической составляющей, а  $S_B$  — под „крыльями“ гауссианы. Как видно из рис. 2, наводороживание титана не приводит к значительному изменению характера линии ДУАЛ, что согласуется с общим характером изменений временного распределения позитронов. Однако параметры спектра ДУАЛ ( $S$ ,  $W$ ) увеличиваются при введении водорода в образцы титана (наводороживание в течение 120 и 360 min), при этом интегральное значение  $S_0$  соответствует  $5.6052 \cdot 10^6$ ,  $4.8682 \cdot 10^6$ ,  $4.8358 \cdot 10^6$  импульсов для образцов без обработки и при наводороживании в течение 120 и 360 min соответственно. Это может быть обусловлено следующими причинами (как и в случае наблюдаемых изменений временного распределения позитронов). Рост  $S$ -параметра обусловлен вкладом в аннигиляцию позитронов электронов водорода, как растворенных в матрице титана, так и локализованных в области дефектов вакансионного типа. Рост  $W$ -параметра связан с искажением волновой функции позитрона, локализованного в области вакансионного дефекта, содержащего атомы водорода. Незначительные изменения данных характеристик указывают на отсутствие в объеме наводороженного образца кластерных образований дефектов и устойчивость  $\alpha$ -фазы титана при концентрации  $11 \cdot 10^{-5}$  at.% H.

Таким образом, на основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований выявлена чувствительность метода ЭПА к наличию и состоянию атомов водорода в структуре такого металла, как титан. При этом наличие водорода, растворенного в матрице титана, проявляется в первой короткоживущей компоненте времени жизни позитронов и в  $S$ -параметре ДУАЛ. Водород, локализованный в вакансионных дефектах титана, вносит вклад во вторую долгоживущую компоненту временного распределения позитронов и косвенно проявляется в  $W$ -параметре ДУАЛ.

## Список литературы

- [1] Н.Д. Томашов, Р.М. Альтовский. Коррозия и защита титана. М. (1963). 166 с.
- [2] И.П. Чернов, А.М. Лидер, Ю.П. Черданцев, Г.В. Гаранин, Н.Н. Никитенков, М. Кренинг, А.С. Сурков. Физическая мезомеханика. **3**, 6, 97 (2000).
- [3] В.И. Савин, Р.А. Андриевский, В.В. Горбачев, А.Д. Циганов. ФТТ **14**, 11, 3320 (1972).
- [4] А.Д. Циганов, Р.А. Андриевский, В.В. Горбачев, В.И. Савин. Неорган. материалы **10**, 6, 1030 (1974).
- [5] A. Gainotti, C. Ghezzi, M. Manfredi, L. Zecchina. Nuovo Cimento **LVI B**, 1, 47 (1968).
- [6] S.E. Kul'kova, O.N. Muryzhnikova, K.A. Beketov. Int. J. Hydrogen Energy **21**, 11/12, 1041 (1996).
- [7] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. **45**, 7, 566 (1980).
- [8] D.A. Papaconstantopoulos. Handbook of the band structure of elemental solids. Plenum Press, N.Y. (1986). 329 p.
- [9] D.J. Pettifor. Commun. Phys. **1**, 5, 151 (1976).
- [10] E.B. Boronski, R.M. Nieminen. Phys. Rev. B **34**, 3820 (1986).
- [11] O.V. Boev, M.J. Puska, R.M. Nieminen. Phys. Rev. B **36**, 15, 7786 (1987).
- [12] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O.E. Mogensen, N.J. Pedersen. Comput. Phys. Commun. **23**, 307 (1981).
- [13] P. Kirkegaard, N.J. Pedersen, M. Eldrup. Comput. Phys. Commun. **7**, 401 (1974).
- [14] R. Unger. POSIT. Programm zur Erfassung und Auswertung von Positronen-annihilationspektren. Benutzerhandbuch. Halle, Saale (1994).