

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА, МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

А. А. Кузнецов, П. Г. Бережко, С. М. Кунавин, Е. В. Жилкин, М. В. Царев,  
В. В. Ярошенко, В. В. Мокрушин, О. Ю. Юнчина, С. А. Митяшин

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

В работе исследованы изменения, происходящие с образцами металлического титана при гидрировании, которые сопровождаются возникновением сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды. Установлено, что наиболее вероятной причиной возникновения этих сигналов является образование трещин в гидрируемых образцах вследствие нарастания внутренних напряжений, вызванных структурными изменениями в материале. Характерные размеры образующихся трещин сопоставимы с размером частиц гидрируемых образцов, при этом атомное отношение  $[H]/[Ti]$  в твердой фазе, при котором образование трещин происходит наиболее интенсивно, для титановой губки, как правило, меньше, чем для изготовленного из нее порошка.

**Ключевые слова:** акустическая эмиссия, гидрирование, титановая губка, мелкодисперсный порошок, растрескивание

## Введение

Согласно стандартному определению [1], явление акустической эмиссии обусловлено кратковременным распространением упругих волн, которые генерируются вследствие быстрого высвобождения энергии из локализованных источников внутри какого-либо материала. В частном случае, явление акустической эмиссии заключается в генерации акустических волн, обусловленной перестройкой внутренней структуры веществ [2, 3]. Данный эффект наблюдается при различных физико-химических превращениях [2–8], в частности, сопровождающих процессы гидрирования металлов или интерметаллических соединений [6–8], что позволяет изучать эти превращения путем регистрации и обработки акустических сигналов. Данная работа посвящена изучению изменений, происходящих в образцах металлического титана при их взаимодействии с водородом, которые являются источниками возникновения акустических сигналов высокой амплитуды.

## Материалы и методы

В данной работе объектами исследования являлись образцы металлического титана, находящегося в различном исходном состоянии: в виде титановой губки с характерным размером кусков  $\sim 10$  мм,

и в виде мелкодисперсного порошка, изготовленного из этой губки, размер частиц которого составлял менее  $\sim 40$  мкм. В работе исследовалась кинетика взаимодействия указанных материалов с водородом, а также регистрировались сигналы акустической эмиссии, сопровождающие процесс гидрирования. Принципиальная схема экспериментальной установки для проведения гидрирования представлена на рис. 1.

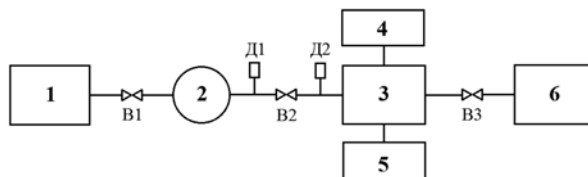


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения процесса гидрирования титана: Д1, Д2 – датчики давления, В1–В3 – вентили, 1 – источник газа, 2 – емкость, 3 – реакционная камера, 4 – мобильная установка для записи сигналов акустической эмиссии, 5 – система контроля и регистрации температуры, 6 – система вакуумирования

В процессе эксперимента исследуемый образец помещался в реакционную камеру 3 (рис. 1), где подвергался предварительному вакуумному отжигу, необходимому для перевода титана в активное состояние по отношению к водороду. Масса образца во всех опытах составляла  $\sim 14$  грамм. Режимы вакуумного отжига титана выбирались с учетом рекомендаций, приведенных в работе [9]. После остывания образца в камеру 3 из емкости 2 подавался водород при давлении  $\sim 20$  МПа. Количество водорода, поглощенное титаном в процессе опыта, определялось по значениям давления газа в системе, с последующим пересчетом этих значений в количество газа с использованием вириальных коэффициентов из работы [10]. Контроль температуры в процессе опыта осуществлялся с помощью термопары, припаянной к корпусу реакционной камеры 3.

Запись сигналов акустической эмиссии, сопровождающих гидрирование титана, проводилась с использованием мобильной установки, изготовленной на базе стандартного оборудования, производимого компанией ООО «Глобал Тест» (Россия). Поскольку амплитуда акустического сигнала пропорциональна интенсивности физико-химических процессов, сопровождающих гидрирование, а для веществных функций средняя мощность сигнала  $P$  на промежутке времени  $T$  подсчитывается по формуле:

$$P(t_0, T) \square \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} [x(t)]^2 dt, \quad (1)$$

где  $t_0$  – начальное время;  $x(t)$  – сигнал [11], то для оценки степени интенсивности процессов, произошедших в образце за определенный отрезок времени, в данной работе использовалась величина, равная сумме квадратов амплитуды сигнала акустической эмиссии, зарегистрированного на данном временном отрезке.

## Результаты

На рис. 2 представлены характерные зависимости величины атомного отношения  $[H]/[Ti]$  в твердой фазе от времени на начальных стадиях гидрирования титановой губки и изготовленного из нее порошка титана.

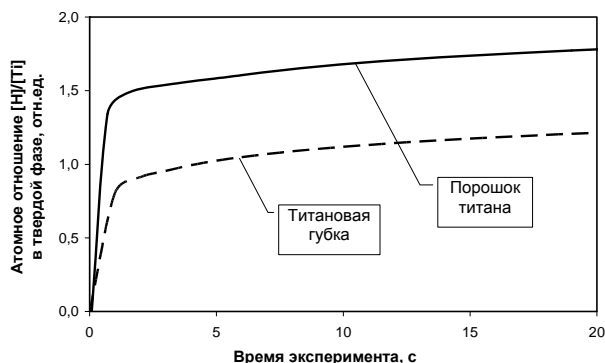


Рис. 2. Характерные зависимости атомного отношения  $[H]/[Ti]$  в твердой фазе от времени проведения эксперимента при гидрировании титановой губки и полученного из нее порошка

Из рис. 2 следует, что реакция гидрирования в обоих случаях интенсивно протекает уже на первых секундах после подачи водорода в реакционную камеру. Как и следовало ожидать, скорость поглощения водорода порошком титана, определяемая по начальным участкам кривых, приведенных на рис. 2, существенно выше, что объясняется большей удельной поверхностью порошка по сравнению с удельной поверхностью губки.

В то же время, зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от величины атомного отношения  $[H]/[Ti]$  в твердой фазе, приведенные на рис. 3, свидетельствуют, что наибольшую акустическую активность исследуемые образцы проявляли только при достижении некоторой степени насыщения металла водородом. При этом во всех опытах, проведенных в рамках данной работы, максимальное значение квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии для титановой губки достигалось, как правило, при меньшем атомном отношении  $[H]/[Ti]$  по сравнению с титановым порошком. В частности, в экспериментах, представленных на рис. 3, для титановой губки этот максимум был достигнут при

атомном отношении  $[H]/[Ti] \sim 1,29$ , тогда как для порошка титана – при  $\sim 1,71$ .

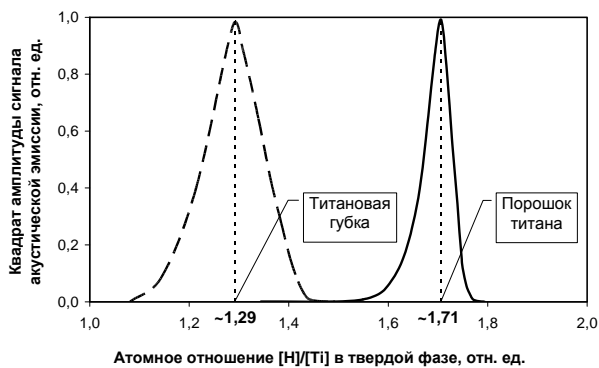


Рис. 3. Характерные зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от величины атомного отношения  $[H]/[Ti]$  в твердой фазе при гидрировании титановой губки и полученного из нее порошка

## Обсуждение результатов

Хорошо известно, что взаимодействие металлов с водородом сопровождается изменением кристаллической структуры исходного материала вследствие образования твердых растворов и гидридных фаз различного состава, что может сопровождаться появлением акустической активности. Вследствие этого, для объяснения причин возникновения акустических сигналов высокой амплитуды нами были проанализированы диаграммы состояния титан-водород, полученные разными авторами [12–18], а также литературные данные о свойствах гидридов титана, и особенностях их получения по прямой реакции титана с водородом.

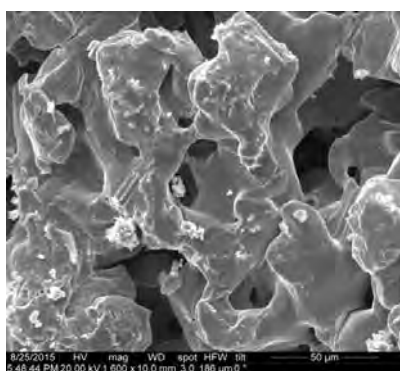
Согласно литературным данным,  $\alpha$ -фаза титана обладает гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой, и при эвтектоидной температуре ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) [18] предельная растворимость водорода в  $\alpha$ -фазе составляет  $\sim 8$  ат. %, что соответствует атомному отношению  $[H]/[Ti] \sim 0,09$ . Гидрид титана ( $\delta$ -фаза) обладает структурой флюорита с гранецентрированной кубической решеткой. При этом прямое превращение  $\alpha$ -фазы металла в  $\delta$ -фазу гидроксида, заключающееся в перестроении гексагональной кристаллической решетки металла в гранецентрированную кубическую решетку, имеет место при температурах ниже эвтектоидной, и полностью заканчивается при концентрации водорода в твердой фазе  $\sim (40\text{--}60)$  ат. %, что соответствует отношению  $[H]/[Ti] \sim (0,7\text{--}1,5)$  [16]. Аналогичное превращение, проходящее при температурах выше эвтектоидной, сопровождается промежуточным образованием  $\beta$ -фазы титана, которая имеет кубическую объемно-центрированную решетку, и в достаточно широких диапазонах атомного отношения  $[H]/[Ti]$  может сосуществовать как с  $\alpha$ -фазой металла, так и с  $\delta$ -фазой гидроксида.

Учитывая, что в условиях проведенных нами экспериментов разогрев корпуса реакционной камеры

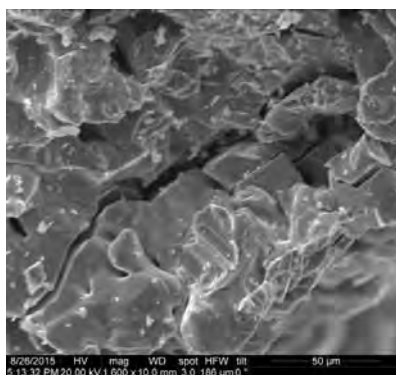
достигал  $\sim 170$  °С, а порошок титана после опытов частично спекался, с высокой долей уверенности можно предположить, что температура образца в процессе гидрирования с какого-то момента времени превышала эвтектоидную, и наиболее вероятный путь превращения металла в гидрид заключался в промежуточном образовании  $\beta$ -фазы титана. Следствием же происходящих структурных изменений в образце являлось закономерное увеличение объема твердой фазы за счет уменьшения ее плотности с  $\sim 4,505$  г/см<sup>3</sup> ( $\alpha$ -фаза титана) до  $\sim 3,76$  г/см<sup>3</sup> ( $\delta$ -фаза гидрида) [17]. Это, в свою очередь, приводило к нарастанию внутренних напряжений в материале, которые, при достижении некоторой степени насыщения, могли являться причиной растрескивания образца на макроуровне, которое сопровождалось генерированием акустических сигналов с явно выраженным максимумом амплитуды. При этом в случае титановой губки значительно меньшая величина удельной поверхности образца, с одной стороны, способствовала снижению скорости гидрирования за счет меньшей поверхности межфазного контакта, а, с другой стороны, обуславливала появление больших внутренних напряжений в образце при его насыщении водородом по сравнению с порошком. Вероятно, по этой причине при гидрировании губки максимум амплитуды сигнала акустической эмиссии наблюдался при меньшем значении атомного отношения [H]/[Ti] по сравнению с аналогичным значением для титанового порошка (см. рис. 3).

С целью проверки сделанных предположений структура образцов титана до и после гидрирования была исследована с помощью электронного микроскопа. Характерные изображения титановой губки и титанового порошка до и после гидрирования приведены на рис. 4.

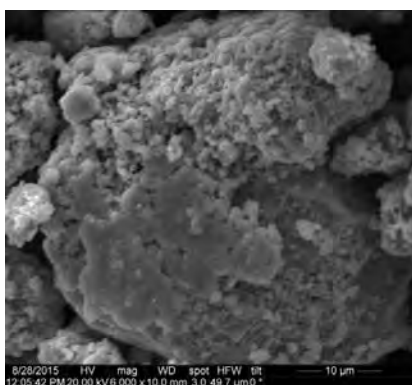
Как видно из рис. 4, образцы титана после гидрирования отличаются от исходных образцов наличием хорошо различимых трещин на их поверхности, характерные размеры которых сопоставимы с размером частиц исследуемых материалов. Для крупных индивидуальных частиц титанового порошка размеры этих трещин составляют несколько микрон, тогда как для титановой губки они достигают нескольких сотен микрон. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [19], и наглядно подтверждают сделанное предположение о растрескивании титана при гидрировании, которое приводит к возникновению акустических сигналов высокой амплитуды. При этом следует отметить, что увеличение периода кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы титана, равно как и фазовые переходы, сопровождающие процесс гидрирования, также, вероятно, являются источниками акустической активности образца. В то же время, интенсивность этих сигналов, очевидно, чрезвычайно мала по сравнению с интенсивностью сигналов, сопровождающих растрескивание частиц на макроуровне, и в условиях проведенных нами экспериментов, амплитуда этих сигналов, вероятно, сопоставима с уровнем фоновых значений.



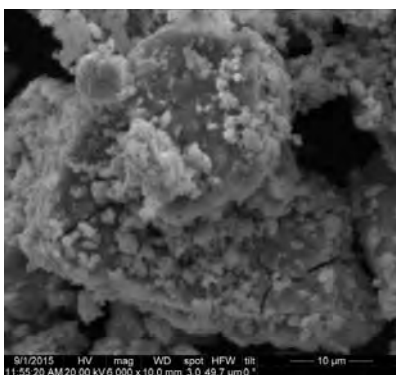
а



б



в



г

Рис. 4. Характерные электронно-микроскопические изображения: а – титановой губки до гидрирования; б – титановой губки после гидрирования; в – порошка, полученного из титановой губки до гидрирования; г – порошка, полученного из титановой губки после гидрирования

## Заключение

Взаимодействие металлического титана с водородом сопровождается генерированием сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды, возникающих при достижении некоторого значения атомного отношения [H]/[Ti] в твердой фазе из-за растрескивания металла на макроуровне. Причиной растрескивания являются внутренние напряжения, возникающие в образце из-за роста объема твердой фазы вследствие изменения кристаллической структуры материала при гидрировании. При этом в случае использования титанового порошка, атомное отношение [H]/[Ti] в твердой фазе, соответствующее максимуму амплитуды сигнала акустической эмиссии, при прочих равных условиях, как правило, выше, чем при использовании титановой губки.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность М. В. Волонину и И. А. Царевой за помощь в проведении экспериментов, Ю. С. Иванушкину за помощь в обработке экспериментальных данных, а также В. В. Попову и В. В. Тихонову за ценные замечания, сделанные при обсуждении полученных результатов.

## Литература

1. International Standard ISO 12716: 2001E. Non-destructive testing – acoustic emission inspection – Vocabulary, 2001.
2. Boyd J. W. R., Varley J. *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 1749–1767.
3. Кирдяшкин А. И., Габбасов Р. М., Максимов Ю. М., Саламатов В. Г. *Физика горения и взрыва*. Т. 49, № 6 (2013), С. 62–67.
4. Klimchuk E. G. *Proc. 12-th Inter. Symp. on SHS*, 2013, Texas, USA, 37–38.
5. Merson E., Vinogradov A., Merson D. L. *Journal of Alloys and Compounds*, 645 (2015), S. 460–463.

6. Northrup C. J. M., Jr., Kass W. J., Beattie A. G. *Sandia Laboratories Report SAND-77-0418C*, 1977.
7. Wemple R. P., Kass W. J. *Sandia Laboratories Report SAND78-1803*, July 1979.
8. Cannelli G., Cantelli R. *Journal of Applied Physics*, 50 (9), 1979, P. 5666–5675.
9. Мокрушин В. В. *Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов»*. – Черногловка: РИО ИСМАН, 2002. С. 268–274.
10. *Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях / Справочник под ред. В. Н. Зубарева и др.* – М.: Энергоатомиздат, 1989.
11. Макс Ж. *Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях*. Т. 1. Основные принципы и классические методы. // Пер. с франц. – М.: Мир, 1983.
12. Kirschfeld L., Sieverts A. *Titan und Wasserstoff. Zeitschrift fur Physikalische Chemie A*, Band 145 (1929), 2891.
13. Bevington C. F. P., Martin S. L., Mathews D. H. *Proceedings of International Congress on Pure and Applied Chemistry (London)*, Vol. 11 (1947), 3–16.
14. Gibb T. R. P. Jr., Kruschwitz H. W. Jr. *Journal of American Chemical Society*, Vol. 72 (1950) 5365.
15. Mc-Quillan A. D. *Proceeding of Royal Society (London)*, Series A, Vol. 204 (1950), 309.
16. Якимова А. М. *Взаимодействие титана с водородом*. Академия наук СССР. Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского. Труды комиссии по аналитической химии. Т. X. Анализ газов в металлах. – М.: Изд-во АН СССР, 1960, 142–149.
17. *Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица* Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1973.
18. San-Martin A. and Manchester F. D. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 8, No. 1 (1987), 30–42.
19. Prokudina V. K., Kovalev D. Yu., Ratnikov V. I. et. al. *Int. Journal of SHS*, Vol. 22, No. 2 (2013), 114–118.