

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

А. А. Кузнецов, С. М. Кунавин, П. Г. Бережко, 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, зависит от исходного состояния материала и увеличивается в ряду: йодидный титан – титановая губка – порошок титана. Показано, что химическая реакция гидрирования титана сопровождается генерацией сигналов акустической эмиссии в определенном частотном диапазоне.

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 том числе, сопровождающих процессы гидрирования металлов или интерметаллических соединений [6–8], что позволяет изучать эти превращения путем регистрации и обработки акустических сигналов. Данная работа является продолжением работ [9–11], посвященных изучению изменений, происходящих в образцах металлического титана при их взаимодействии с водородом и являющихся 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 крупных кусков йодидного титана размером ~ 20 мм; в виде титановой губки с характерным размером кусков ~ 10 мм и в виде мелкодисперсного порошка, изготовленного из этой губки, размер частиц которого составлял менее ~ 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.

В процессе эксперимента исследуемый образец помещался в реакционную камеру 3 (см. рис. 1), где подвергался вакуумному отжигу для перевода титана в химически активное состояние. Масса образцов во всех опытах составляла ~ 14 грамм. Режимы вакуумного отжига титана выбирались с учетом рекомендаций, приведенных в работе [12]. После остывания образца в камеру 3 из емкости 2 подавался водород при давлении ~ 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 [13]. Контроль температуры в процессе опыта осуществлялся с помощью термопары, припаянной к корпусу реакционной камеры 3.

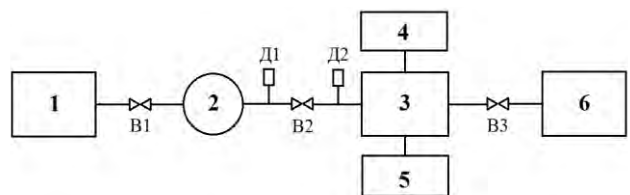


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения процесса гидрирования титана: Д1, Д2 – датчики давления, В1-В3 – вентили, 1 – источник газа, 2 – емкость, 3 – реакционная камера, 4 – мобильная установка для записи сигналов акустической эмиссии, 5 – система контроля и регистрации температуры, 6 – система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

Запись сигналов акустической эмиссии, сопровождающих гидрирование титана, проводилась с использованием мобильной установки, изготовленной на базе стандартного оборудования, производимого компанией ООО «Глобал Тест» (Россия). Принципиальная схема установки приведена на рис. 2.



Рис. 2. Принципиальная схема мобильной установки регистрации сигналов АЭ

Поскольку амплитуда акустического сигнала пропорциональна интенсивности физико-химических процессов, сопровождающих гидрирование, а для вещественных функций средняя мощность сигнала P на промежутке времени T подсчитывается по формуле:

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

где t_0 – начальное время; T – время протекания процесса; $x(t)$ – физический сигнал [14], 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. 3 представлены характерные зависимости величины атомного отношения $[H]/[Ti]$ в твердой фазе от времени на начальных стадиях гидрирования йодидного титана, титановой губки и изготовленного из нее порошка титана. Следует обратить внимание, что расчет величины атомного отношения $[H]/[Ti]$ произведен исходя из количества водорода, поглощенного всем образцом, и реальный состав твердой

фазы в разных точках образца в каждый момент времени может отклоняться от приведенных усредненных значений.

Из рис. 3 следует, что в случаях с титановой губкой и порошком титана реакция гидрирования интенсивно протекает уже на первых секундах после подачи водорода в реакционную камеру, а взаимодействие йодидного титана с водородом характеризуется наличием относительно продолжительного периода индукции. Как и следовало ожидать, скорость поглощения водорода, определяемая по начальным участкам кривых, приведенных на рис. 3, увеличивается в ряду: йодидный титан – титановая губка – порошок титана, что объясняется соответствующим возрастанием удельной поверхности гидрируемого материала.

Проведенные нами эксперименты показали, что этапы интенсивного поглощения водорода всеми исследуемыми образцами сопровождаются генерацией сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды. Записи сигналов акустической эмиссии, зарегистрированные при гидрировании образцов титана, находящихся в различном исходном состоянии (йодидный титан, титановая губка, порошок титана), приведены на рис. 4.

Обработка экспериментальных данных, представленных на рис. 4, позволила получить зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от величины атомного отношения $[H]/[Ti]$ в твердой фазе, приведенные на рис. 5. Эти зависимости свидетельствуют, что, несмотря на начало химической реакции, регистрируемой по падению давления в системе, выраженную акустическую активность, заметно превышающую уровень фонового сигнала, все исследуемые образцы проявляли только при достижении некоторой степени насыщения титана водородом. При этом во всех опытах, проведенных в рамках данной работы, максимальное значение квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии для йодидного титана достигалось, как правило, при меньшем атомном отношении $[H]/[Ti]$ по сравнению с титановой губкой и, тем более, порошком титана (см. рис. 5).

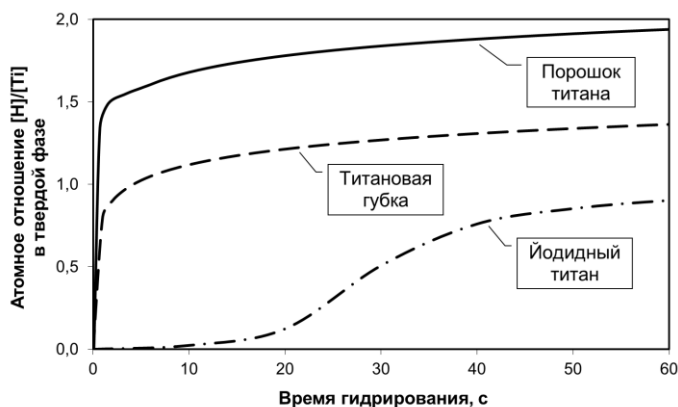
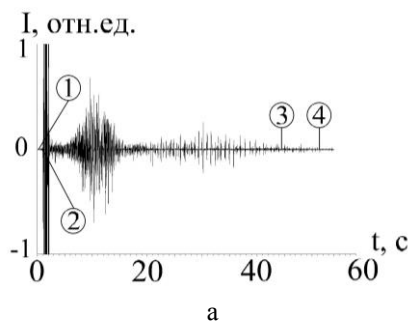
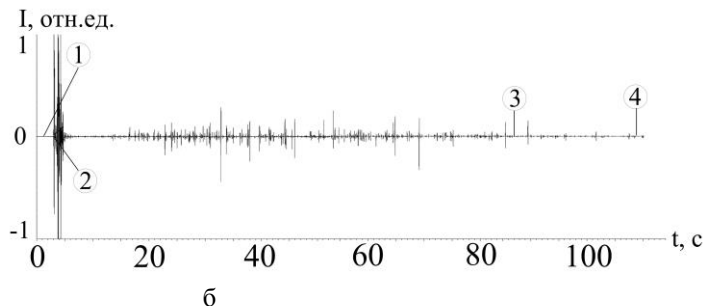


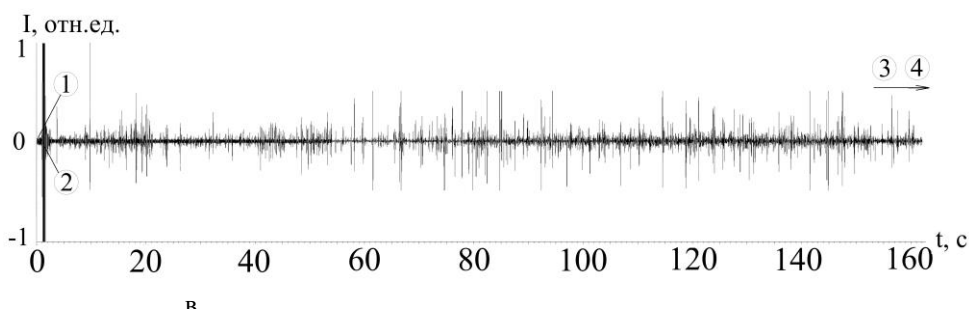
Рис. 3. Характерные зависимости атомного отношения $[H]/[Ti]$ в твердой фазе от времени проведения эксперимента при гидрировании йодидного титана, титановой губки и полученного из нее порошка



а



б



в

Рис. 4. Сигналы акустической эмиссии, зарегистрированные при гидрировании: а – порошка титана, б – титановой губки, в – йодидного титана: 1 – фоновый уровень акустического сигнала, зарегистрированный до начала процесса гидрирования; 2 – момент открытия вентиля В2 и начала процесса; 3 – время окончания проявления исследуемым образцом акустической активности; 4 – время окончания процесса гидрирования, определенное по давлению водорода в реакционной камере

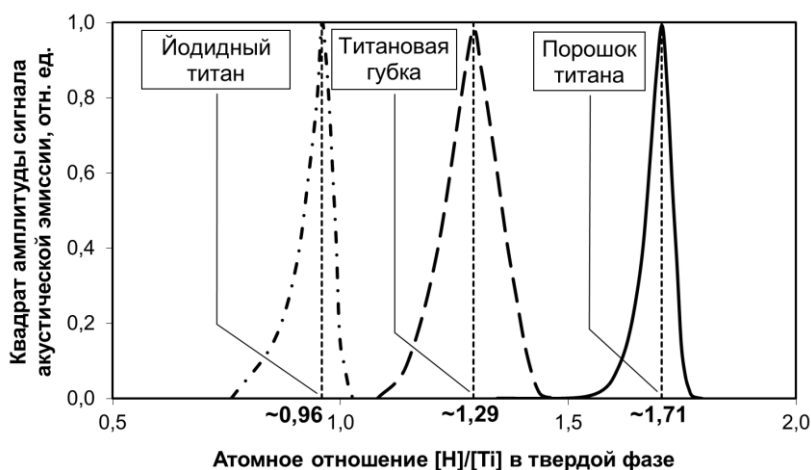


Рис. 5. Характерные зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от величины атомного отношения $[H]/[Ti]$ в твердой фазе при гидрировании йодидного титана, титановой губки и полученного из нее порошка

Для более точного определения момента начала и окончания химической реакции в данной работе нами была предпринята попытка проведения частотного анализа регистрируемых сигналов акустической

эмиссии, для чего была проведена обработка экспериментальных данных с помощью прямого преобразования Фурье. Характерные частотные спектры акустической эмиссии, полученные после таких пре-

образований, на примере образцов титанового порошка, приведены на рис. 6, 7.

Так, на рис. 6 приведена частотная осциллограмма фонового акустического сигнала, зарегистрированного до начала процесса гидрирования. Из рисунка видно, что на представленной осциллограмме выделяется область частот в диапазоне 35–50 кГц. После подачи газа в реакционную камеру на осциллограмме наблюдается появление сигналов акустической эмиссии в области частот 82–90 кГц (см. рис. 7), которые исчезают после прекращения падения давления в системе. Учитывая, что время взаимодействия водорода с титаном, определенное по датчику давления, полностью совпадает с продолжительностью появления сигналов акустической эмиссии в указанном диапазоне частот, с высокой долей вероятности можно предположить, что данные сигналы возникают именно в процессе прохождения химической реакции гидрирования.

Отдельно следует подчеркнуть, что в некоторых проведенных экспериментах сигналы акустической эмиссии в области частот 82–90 кГц выделить на фоне остальных сигналов было достаточно сложно, однако, в этих случаях в спектре отчетливо наблюдались интенсивные сигналы в области частоты ~125 кГц. При этом интересно упомянуть, что попытка выделить из спектра акустической эмиссии частоты колебаний, вызванные протеканием химической реакции, предпринимались и ранее, например, в работе [15], в которой изучались процессы, происходящие при гидрировании интерметаллических соединений. В этой работе указано, что акустическая активность образцов при гидрировании проявлялась

в возникновении двух групп сигналов, расположенных на спектрах в области частот 150–180 кГц и 230–260 кГц. Принимая во внимание различия в природе изучаемых материалов, а также различные условия проведения экспериментов можно заключить, что полученные нами результаты достаточно хорошо согласуются с данными работы [15].

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 [16–22], а также литературные данные о свойствах гидридов титана и особенностях их получения по прямой реакции титана с водородом.

Согласно литературным данным, α -фаза титана обладает гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой, и при эвтектоидной температуре (~300 °С) предельная растворимость водорода в α -фазе составляет ~8 % ат., что соответствует атомному отношению $[H]/[Ti] \sim 0,09$ [22]. Гидрид титана (δ -фаза) обладает структурой флюорита с гранцентрированной кубической решеткой. При этом прямое превращение α -фазы металла в δ -фазу гидроида, заключающееся в перестроении гексагональной

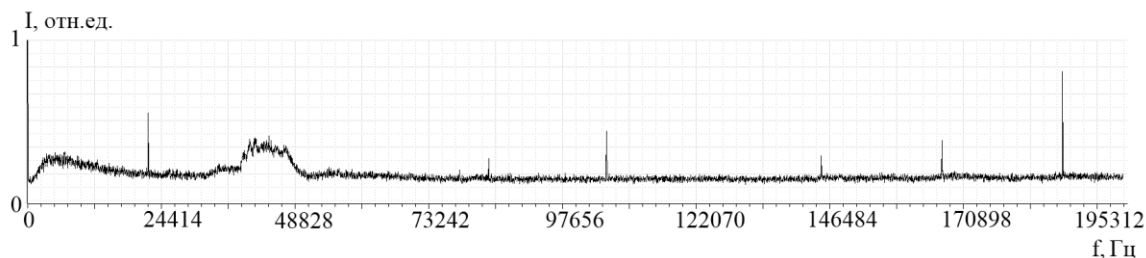


Рис. 6. Частотная осциллограмма фонового акустического сигнала, зарегистрированного до начала гидрирования порошка титана

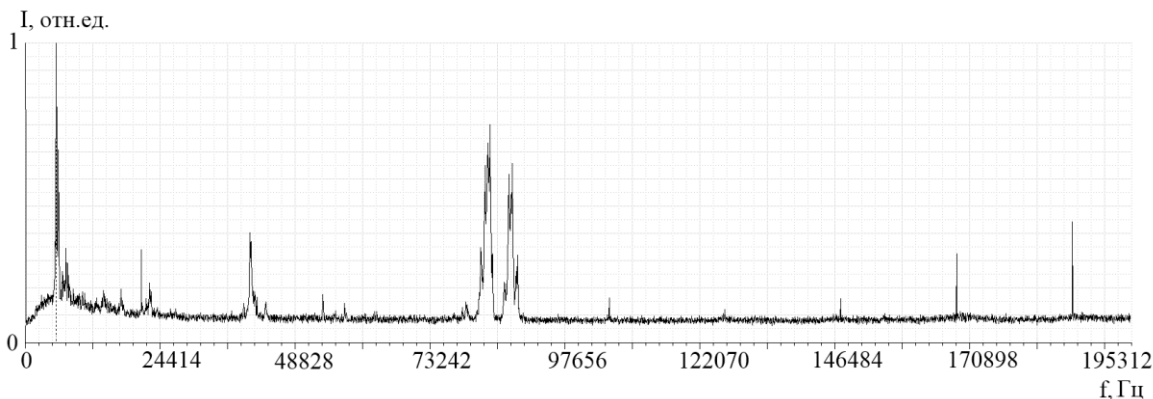


Рис. 7. Частотная осциллограмма сигналов акустической эмиссии, зарегистрированная во время гидрирования порошка титана

кристаллической решетки металла в гранцентрированную кубическую решетку, имеет место при температурах ниже эвтектидной, и полностью заканчивается при концентрации водорода в твердой фазе $\sim(40-60)$ % ат., что соответствует отношению $[H]/[Ti] \sim(0,7-1,5)$ [20]. Аналогичное превращение, проходящее при температурах выше эвтектидной, сопровождается промежуточным образованием β -фазы титана, которая имеет кубическую объемноцентрированную решетку, и в достаточно широких диапазонах атомного отношения $[H]/[Ti]$ может сосуществовать как с α -фазой металла, так и с δ -фазой гидрида.

Учитывая, что в условиях проведенных нами экспериментов разогрев корпуса реакционной камеры достигал $\sim 170^\circ\text{C}$, 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 эвтектидную, и наиболее вероятный путь превращения металла в гидрид заключался в промежуточном образовании β -фазы титана. Следствием же происходящих структурных изменений в образце являлось закономерное увеличение объема твердой фазы за счет уменьшения ее плотности с $\sim 4,505 \text{ г/см}^3$ (α -фаза титана) до $\sim 3,76 \text{ г/см}^3$ (δ -фаза гидрида) [21]. Это, в свою очередь, приводило к нарастанию внутренних напряжений в материале, которые, при достижении некоторой степени насы-

щения, могли являться причиной растрескивания образца на макроуровне, которое сопровождалось генерированием акустических сигналов с явно выраженным максимумом амплитуды.

Как видно из рис. 3, в проведенных нами экспериментах скорость гидрирования материала увеличивалась в ряду: йодидный титан – титановая губка – порошок титана, что было обусловлено соответствующим возрастанием поверхности межфазного контакта между водородом и исследуемыми образцами. С другой стороны, при гидрировании крупных частиц материала внутренние напряжения в образце, приводящие к увеличению объема твердой фазы, скорее всего, были выше по сравнению с напряжениями, которые возникали при гидрировании материала с меньшим размером частиц. Вероятно, по этой причине атомное отношение $[H]/[Ti]$, при котором наблюдался максимум амплитуды сигнала акустической эмиссии, увеличивался в ряду йодидный титан – титановая губка – порошок титана (см. рис. 5).

С целью проверки сделанного предположения структура образцов титана до и после гидрирования была исследована с помощью электронного микроскопа. Характерные изображения монолитного йодидного титана, пористой титановой губки и титанового порошка, изготовленного из этой губки, до и после гидрирования приведены на рис. 8.

Анализ большого количества электронно-микроскопических изображений позволил заключить, что

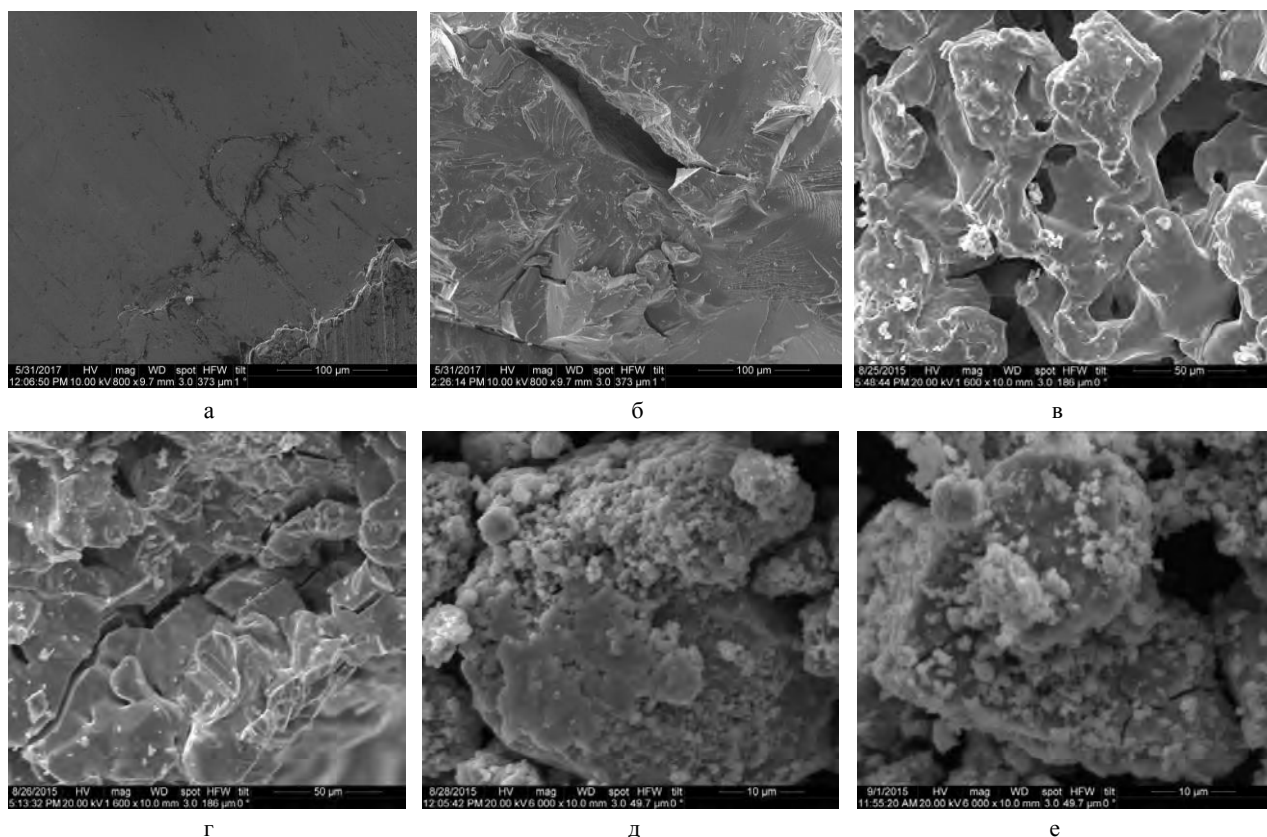


Рис. 8. Характерные электронно-микроскопические изображения: а – йодидного титана до гидрирования; б – йодидного титана после гидрирования; в – титановой губки до гидрирования; г – титановой губки после гидрирования; д – порошка титана до гидрирования; е – порошка титана после гидрирования

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 длина этих трещин составляет несколько микрон (см. рис. 8, *e*), тогда как для титановой губки и йодидного титана она превышает сотни микрон (см. рис. 8, *b*, *z*). Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [23], 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 α -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.

Заключение

При гидрировании металлического титана источником возникновения сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды, наблюдаемых при достижении некоторого значения атомного отношения $[H]/[Ti]$ в твердой фазе, является растрескивание металла на макроуровне. Растрескивание вызвано внутренними напряжениями, возникающими в образцах из-за роста объема твердой фазы вследствие изменения кристаллической структуры материала при гидрировании. Эти эффекты наблюдаются для образцов металла, находящихся в различном исходном состоянии, при этом атомное отношение $[H]/[Ti]$ в твердой фазе, соответствующее максимуму амплитуды сигнала акустической эмиссии, при прочих равных условиях закономерно увеличивается в ряду: йодидный титан – титановая губка – порошок титана. Анализ частотных спектров сигналов акустической эмиссии исследованных образцов позволяет предположить, что реакция гидрирования титана сопровождается возникновением акустических сигналов в частотной области 82–90 кГц и в области частоты 125 кГц.

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. 12th 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. Кузнецов А. А., Бережко П. Г., Кунавин С. М. и др. Сборник тезисов XV научно-технической конференции «Молодежь в науке». Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2016. С. 104.
10. Кузнецов А. А., Бережко П. Г., Кунавин С. М. и др. Сборник докладов Одиннадцатой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'16 JUNIOR». Под. ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2017. С. 311–317.
11. Kuznetsov A. A., Berezhko P. G., Kunavin S. M. *at. al. International journal of hydrogen energy XXX*, 2017, p.
12. Мокрушин В. В. Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Черноголовка: РИО ИСМАН, 2002. С. 268–274.
13. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях. Справочник под ред. В. Н. Зубарева и др. М.: Энергоатомиздат, 1989.
14. Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. Т. 1. Основные принципы и классические методы. Пер. с франц. М.: Мир, 1983.
15. Didier-Laurent S., Idrissi H., Roue L. In-situ study of the cracking of metal hydride electrodes by acoustic emission technique // *J. Power Sources*. 2008; 179 (1): 412–416.
16. Kirschfeld L., Sieverts A. Titan und Wasserstoff. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie A*, Band 145 (1929), 2891.
17. 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.
18. Gibb T. R. P. Jr., Kruschwitz H. W. Jr. *Journal of American Chemical Society*, Vol. 72 (1950) 5365.
19. Mc-Quillan A. D. *Proceeding of Royal Society (London)*, Series A, Vol. 204 (1950), 309.
20. 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.
21. Гидриды металлов. Под. ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1973.
22. San-Martin A., Manchester F. D. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 8, N. 1 (1987), 30–42.
23. Prokudina V. K., Kovalev D. Yu., Ratnikov V. I. et. al. *Int. Journal of SHS*, Vol. 22, N. 2 (2013), 114–118.