

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ  
ХЕРСОНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ**

**На правах рукописи**

**НЕМЧЕНКО АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ**

**УДК 539.219.1: 548 736.13**

**АНОМАЛИИ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА ВОДОРОДА  
И ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ Ta-H**

**01.04.07.- физика твердого тела**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**ХЕРСОН 1993**



00825541 (P)

Робота виконана на кафедрі фізической електроніки

Херсонського індустріального інститута

Научні керівники - доктор техніеских наук,  
професор Смолин М.Д.  
- кандидат фізико-математических наук,  
доцент Івашина Ю.К.

Офіційні опоненти - доктор фізико-математических наук,  
Горячев Ю.М.  
- доктор фізико-математических наук,  
професор Дьяченко А.М.

Ведуча організація - Луганський машиностроїтельний інститут

Защита состоится "26" февраля 1993 г. в 13 часов  
на заседании специализированного совета К 06В.48.02 при Херсон-  
ском индустриальном институте.

Адрес: 325008, г. Херсон, Бериславское шоссе, 24, ХИИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Херсонского ин-  
дустріального інститута.

Автореферат разослан "25" января 1993 г.

Ученый секретарь специализированного совета,

к.ф.-м.н., доцент

Б.В.Лисовой

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН УРСР

43-20, 4-3  
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Системы  $d$  - металл-водород традиционно и не без оснований, рассматриваются в качестве образца фаз внедрения. Широкое практическое применение гидридных систем, обусловленное разнообразием и уникальностью их свойств, заставляет достаточно часто пользоваться этой моделью.

К сожалению, такой своеобразный эталон не всегда надежен из-за многочисленных аномалий, фиксируемых экспериментально на концентрационных и температурных зависимостях физических свойств.

Примеры подобных аномалий в системах Me-H рассматриваются в монографических исследованиях Р.А. Андриевского, П.В. Гельда с соавторами, В.А. Колачева и других. Попытки объяснить происхождение этих аномалий в рамках учета закономерностей распределения водорода по тетра- и октаэдрическим порам матриц, в рамках катионной или анионной модели состояния водорода в металле и, наконец, с привлечением информации по электронно-энергетическим и фоновым спектрам, не всегда дают ожидаемые результаты.

Поэтому, представляется, что только этих критериев недостаточно. Опыт свидетельствует о многообразии состояний атомов водорода в реальной решетке металла. При изменении общего содержания H или изменении температуры следует ожидать его относительного перераспределения по занимаемым позициям, что специфически отражается на концентрационных и температурных зависимостях физических свойств.

Большое количество исследований свойств систем  $d$  - металл-водород, казалось бы, делает малоперспективным дальнейшее ее изучение. Однако, значительная часть работ посвящена системам с высоким содержанием водорода, тогда как область твердых растворов остается сравнительно мало исследованной. Противоречивость

экспериментальных данных о физических свойствах при низких концентрациях водорода также является аргументом в пользу более глубокого изучения подобных систем, в частности, аномалий на концентрационных и температурных зависимостях.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является исследование механизмов взаимно-обусловленного влияния малых содержаний водорода и реальной структуры на свойства системы водород- $\alpha$ -металл (на примере системы Ta-H).

Для достижения этой цели решались следующие задачи.

1. Изучение концентрационной, полевой, температурной и структурной зависимости подвижности водорода в тантале в условиях электропереноса.

2. Изучение особенностей взаимодействия водорода с дислокационной структурой металла методом внутреннего трения (ВТ).

3. Исследование совместного влияния водорода и механических деформаций на некоторые электрофизические свойства системы Ta-H (электросопротивление и коэффициент Холла) в области пониженных температур, соответствующих образованию гидридной фазы.

4. Исследование изменений реальной структуры тантала до и после гидрирования методами рентгено-структурного анализа, оптической и растровой электронной металлографии.

#### Научная новизна работы.

1. Впервые, на основе исследования амплитудной зависимости внутреннего трения (АЗВТ), в системе Me-H обнаружено концентрационная аномалия критической амплитуды отрыва дислокаций от водородных стопоров.

2. В этой же области содержания водорода обнаружена концентрационная аномалия с инверсией знака его подвижности в тантале, не объяснимая в рамках классической теории электропереноса.

3. Обнаружено аномальное изменение энергии активации электропереноса водорода в тантале, как при температурах ниже 250 К, так и в результате пластической деформации при комнатной температуре.

4. Обнаружено, что аномальное увеличение подвижности водорода при определенной критической напряженности электрического поля  $E_{кр.}$ , происходит не только при комнатной, но и при повышенной температуре. Показано, что значение  $E_{кр.}$  не зависит от температуры опыта.

5. Наряду с тривиальными экспериментальными устройствами для исследования ряда физических свойств, создана оригинальная установка, позволяющая исследовать амплитудную зависимость внутреннего трения в широком диапазоне амплитуд, вплоть до начала пластической деформации. Установка дает возможность проводить измерения при различных температурах и скоростях деформации, сравнимых с максимальной скоростью перемещения водородного облака в металле.

6. Предложены качественные модели, объясняющие аномалии электропереноса водорода, наблюдавшиеся в эксперименте.

7. На основе сопоставления данных об аномалиях электропереноса и АЗВТ предложена модель вязких и крупных стопоров, основанная на представлении о существенном влиянии дислокаций на перераспределение водорода в металле.

#### Научная и практическая ценность

Из работы следует вывод о необходимости многофакторного подхода к экспериментальному изучению и толкованию результатов при исследовании системы металл-водород. Кроме уже известного взаимного влияния "содержание водорода- свойства" следует учитывать существенный, если не определяющий, вклад реальной структуры ме-

талла-растворителя, в частности, распределения водорода по различным позициям и механизма его влияния на свойства. Такой подход позволяет приблизиться к пониманию известных противоречий в отношении "вредности" и "полезности" водорода, как примеси, и наметить пути управляемого его воздействия на металлические материалы.

Учет взаимодействия водорода с дефектами матрицы металла необходим и в трактовке противоречивых результатов экспериментального определения зарядности водорода в гидридах. При одинаковом среднем содержании водорода, его состояние в металле может существенно отличаться при локализации на дефектах структуры и в бездефектных областях кристалла.

Обнаруженные особенности взаимодействия водородного облака и дислокации могут быть полезны при уточнении неравновесной по сути, ускорительной модели низкотемпературного ядерного синтеза. Сильные локальные перераспределения водорода связанного с дислокациями, даже при невысоком его среднем содержании, приводят, уже при комнатных температурах, к образованию на дислокациях зародышей гидридной фазы, влияющих на процессы перемещения дислокации, а, следовательно, и на процесс развития микротрещины.

#### Положения, выносимые на защиту.

1. Изменение величины и знака эффективного заряда водорода в зависимости от его концентрации в металле и занимаемого им положения: в решетке или вблизи дислокации.

2. Уменьшение энергии активации электропереноса водорода при повышении плотности дислокаций и при снижении температуры.

3. Существует критическая напряженность электрического поля при электропереносе водорода. Она не зависит от температуры, что свидетельствует о возможности квантового характера механизма диффузии водорода.

4. Существование в системе Me-H двух типов столбов: вязкие-водородные облака вокруг дислокации и хрупкие - зародыши гидридной фазы на дислокации.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на:

- III Всесоюзном семинаре "Водород в металлах"

/ Донецк, сентябрь 1982 г. /

- I Всесоюзном семинаре "Методы получения, структура и свойства гидридов переходных металлов и их сплавов"

/ Одесса, сентябрь 1987 г. /

IX Всесоюзном семинаре "Теория электронного строения и свойства тугоплавких соединений, металлов и их сплавов"

/ Херсон, сентябрь 1990 г. /

- I Всесоюзной школе-семинаре "Научприбор - 88"

/ Дзيناга, 1988 г. /

- I Международном семинаре "Металл-водород - 92"

/ Донецк, сентябрь 1992 г. /

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, список которых приводится.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и приложений. Работа содержит 110 страниц основного машинописного текста, 35 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 143 наименований.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы научная новизна, цель и задачи исследования, определены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе сделан обзор литературных данных по электропереносу водорода в металлах, внутреннему трению в системах Me-H

и показана целесообразность совместного использования этих методов исследования для изучения состояния водорода в металле и его взаимодействия с реальной структурой.

Показана, в рамках теории В.В.Фикса [1], возможность определения эффективного заряда иона водорода по изменению его подвижности под действием внешнего электрического поля и электронно-дырочного ветра.

Рассмотрены пути и возможности определения параметров диффузии водорода методом электропереноса, в частности, по температурной зависимости его подвижности.

В главе проанализированы возможности внутреннего трения, как метода исследования, существующие модели механизмов рассеяния энергии точечными и линейными дефектами, применительно к системе металл-водород.

На основе модели амплитудно-зависимого внутреннего трения (АЗВТ) Гранато и Люкке [2] и ее дальнейшего развития [3], показана возможность определения энергии связи водорода с дислокациями.

Проанализированы литературные данные по температурным спектрам внутреннего трения  $Q^{-1}(T)$  и способы определения энергии активации диффузии водорода в зависимости от частоты и температурного положения максимумов  $Q^{-1}$ .

На основании обсуждения литературных данных о занимаемых водородом положениях и его состоянии в металле показана необходимость учета взаимодействия водорода с дефектами при рассмотрении результатов концентрационных и температурных зависимостей электропереноса и внутреннего трения.

Во второй главе изложена методика подготовки объектов исследования, гидрирования и определения содержания водорода, изучения микроструктуры образцов. Описаны экспериментальные установки, применявшиеся для исследования электросопротивления, коэффициента Холла

и электропереноса, Описана разработанная и созданная автором установка для исследования амплитудной зависимости внутреннего трения при различных температурах.

Образцы, вырезанные из танталовой ленты марки ТВЧ (РЗТУ 1244-6), подвергались отжигу в течение 6 часов при 2800 К в вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  Па, с целью рекристаллизации и удаления легких примесей.

Электролитическое гидрирование образцов производилось в 10% растворе КОН с плотностью тока  $10^3$  А/м<sup>2</sup>. Содержание водорода определялось по приращению удельного сопротивления и дополнительно контролировалось методом вакуум-нагрева в калиброванном объеме. Погрешность определения  $C_H$  не превышала  $\pm 0,1$  ат %.

Микроструктура образцов исследовалась с помощью металлографического микроскопа МИМ - 8 и растрового электронного микроскопа РЭМ 100-У. Исследовалась текстура тантала, средний размер зерна и плотность дислокаций, определяемая по числу ямок травления. Изменение периода решетки и наличие гидридных фаз определялось методом Дебая - Шеррера с помощью стандартной камеры РКВ II4-М и на образцах типа "шлиф" на рентгеновской установке УРС-50.

Температурная зависимость электросопротивления исследовалась по 4-зондовой схеме. Для уменьшения погрешности за счет определения геометрических размеров, изучалось нормированное дифференциальное сопротивление:

$$\Delta \chi(T) = [\chi(T)/\chi_a]_{T_{a-H}} - [\chi(T)/\chi_a]_{T_a}$$

где  $[\chi(T)]_{T_{a-H}}$  и  $[\chi(T)]_{T_a}$  - сопротивления наводороженного и исходного тантала при температуре Т, а  $\chi_a$  - соответствующие сопротивления при температуре жидкого азота. Погрешность определения  $\Delta \chi$  не превышала 0,3%, а температуры -  $\pm 2$  К.

Исследования коэффициента Холла  $R_H$ , производились на постоянном токе в магнитном поле 1,7 Тл, с погрешностью не более  $\pm 5\%$ .

Для изучения электропереноса водорода в образцах размером  $(35 \times 2,5 \times 0,1) \cdot 10^{-3}$  м гидрировался участок шириной  $1,5 \cdot 10^{-3}$  м в их средней части. Методом шагающих зондов измерялось относительное приращение электросопротивления по длине образца  $\Delta Z_c / Z_c$ , пропорциональное распределению содержания водорода. Погрешность измерения  $\Delta Z_c$  не превышала 0,5%. После пропускания тока через образец измерения повторялись и в координатах  $(\Delta Z_c / Z_c, X)$ , строились исходная и конечная кривые распределения водорода в образце. Перемещение наводороженной зоны определялось по смещению оси симметрии кривой распределения водорода с погрешностью не более 10%.

Измерение внутреннего  $Q$ -фактора осуществлялось по декременту затухания свободных изгибных колебаний консольно зажатого образца размером  $(70 \times 3 \times 0,5) \cdot 10^{-3}$  м. Возбуждение колебаний производилось электростатическим методом, а амплитуда вибрации преобразовывалась в электрический сигнал индуктивным датчиком, калиброванным с помощью измерительного микроскопа.

Мерой ВТ служила величина  $Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \cdot \ln(A_0/A_N)$ , где  $N$  - число колебаний, при которых их амплитуда уменьшается от верхнего  $A_0$  до нижнего  $A_N$  порогов амплитудного дискриминатора. Ступенчатое изменение коэффициента усиления измерительного канала, позволяло исследовать амплитудную зависимость ВТ, не изменяя стабилизированных порогов дискриминатора. Система автоматики осуществляла резонансное самовозбуждение образца до заданной амплитуды, переход к свободным затухающим колебаниям и счет их числа  $N$ .

Для обработки результатов измерения использовалась ПЭВМ ВК0010. Программа *AZWT*, составленная автором, на основании данных измерения ВТ и калибровки датчика рассчитывала значения  $Q^{-1}$  и амплитуды деформации  $\epsilon$ . Результаты выводились на дисплей в табличном и графическом виде и на печать через принтер МС6304.

Для снижения акустических потерь измерения проводились в вакууме  $10^{-2}$  Па. Температура образца могла изменяться в пределах  $100 \pm 500$  К и контролировалась медь-константановой термопарой с точностью  $\pm 1$  К. Высокое, до 3000 В, напряжение возбуждения позволяло исследовать АЗВТ в широком диапазоне амплитуд относительной деформации (от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$ ), вплоть до близких к пластической, а сравнительно высокая частота колебаний ( $10^1$ - $10^2$  Гц) - изучать эффекты, связанные с большой скоростью деформации. Погрешность определения  $Q^{-1}$  составляла менее 5%, а деформации - 12%.

В третьей главе приведены результаты экспериментов.

Металлографические исследования структуры тантала показали, что после отжига средние размеры зерна составляли  $10^{-4}$  м, а плотность дислокаций  $5 \cdot 10^9$  м $^{-2}$ . Введение водорода в количествах до 5 ат %, не изменяя размеры зерна, несколько увеличивало плотность дислокаций, до  $10^{10}$  м $^{-2}$ . После пластической деформации образцов прокаткой на 15% плотность дислокаций возрастала до  $2,6 \cdot 10^{13}$  м $^{-2}$ , а средний размер зерна уменьшался до  $5 \cdot 10^{-5}$  м.

Содержание водорода в образцах (Сн), определенное по приращению удельного сопротивления  $\Delta \rho$ , для разных образцов составляло от 0,5 до 5,5 ат %, что подтверждено последующими измерениями по методу вакуум - нагрева и согласуется с литературными данными о линейной зависимости  $\Delta \rho$  от Сн в тантале.

Температурная зависимость удельного электросопротивления имеет металлический характер, но в области низких температур наблюдается скачек  $\Delta \chi(T)$ , величина которого пропорциональна Сн, а температура  $T_H$  связана с содержанием водорода эмпирической зависимостью:

$$\ln C_H = (2,1 \pm 0,15) - \frac{(0,11 \pm 0,005) \text{ эВ}}{k T_H}$$

Пластическая деформация повышает температуру начала скачка  $T_n$  и снижает угол наклона кривой  $\Delta Z(\tau)$ .

Коэффициент Холла  $R_H$  системы Та-Н положителен во всей исследованной области концентраций. При повышении содержания водорода и понижении температуры  $R_H$  несколько уменьшается.

Концентрационная зависимость подвижности водорода при электропереносе исследовалась при 313 К в электрических полях 2 и 3 В/м. Начальная концентрация водорода в зоне гидрирования составляла от 0,5 до 5 ат % Н. Обнаружено аномальное изменение не только величины, но и знака подвижности водорода. При малых концентрациях ( $C_H < 1,3\%$ ) электроперенос направлен к аноду, а при больших - к катоду.

Исследования температурной зависимости подвижности В водорода в области 300-600 К при напряженности поля 3 В/м показали, что она описывается зависимостью  $V = 3,8 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-\frac{13700}{kT}}$ . Энергия активации электропереноса составляет  $U_a = 13,7$  кДж/моль (или 0,14 эВ). Однако, при температурах ниже 250 К наблюдается аномальное уменьшение энергии активации до 0,08 эВ. Пластическая деформация тантала на 20% также снижает подвижность и уменьшает энергию активации электропереноса до 0,08 эВ во всем исследованном диапазоне температур.

Зависимость подвижности водорода от напряженности электрического поля  $E$  изучалась при температуре 433 К. Исследования показали, что подвижность  $V$  не зависит от  $E$ . Однако при критической напряженности поля  $E_{кр} = 0,3$  В/м наблюдалось наличие двух пиков на кривой распределения водорода и резкое увеличение его части, движущейся к катоду. Аналогичная аномалия наблюдалась в [4], но при комнатных температурах.

Температурная зависимость внутреннего трения исследовалась в амплитудонезависимой области, при относительной деформации

$\epsilon = 5 \cdot 10^{-6}$  и частоте 35 Гц, в диапазоне температур  $120 \pm 400$  К. Изучалось ВТ чистого отожженного тантала и наводороженных образцов, содержащих от 0,5 до 5,5 ат % Н.

При температуре около 220 К наблюдался широкий максимум  $Q^{-1}$ , высота которого увеличивалась пропорционально  $C_H$ , а энергия активации, определенная по частотно-температурному сдвигу, составляла 0,13 эВ, что близко к энергии активации диффузии водорода.

Амплитудная зависимость внутреннего трения исследовалась на тех же образцах, что и температурная, в области амплитуд относительных деформаций  $\epsilon = 10^{-6} - 10^{-3}$ , частоте 35 Гц и температурах 120 К и 293 К, соответствующих разным частям фазовой диаграммы Та-Н. Полученные графики АЗВТ, имеют выраженную критическую амплитуду деформации, выше которой начинается амплитудозависимая область. При последовательном снижении амплитуд измерения от максимальных к минимальным наблюдался гистерезис АЗВТ - превышение обратной ветви графика  $Q^{-1}(\epsilon)$  над начальным уровнем.

Концентрационная зависимость критической амплитуды  $\epsilon_{кр}$  имеет при 293 К аномальный максимум при содержании водорода 1,3 ат %. При 120 К вместо максимума,  $\epsilon_{кр}$  плавно снижается с ростом  $C_H$ .

В четвертой главе обсуждаются полученные экспериментальные данные.

На основании современных представлений о фазовой диаграмме системы Та-Н, в исследованной области содержаний водорода при комнатной температуре, последний существует в тантале в виде твердого  $\alpha$  - раствора, реализуя модель неупорядоченного решеточного газа. При снижении температуры состояние твердого раствора становится термодинамически неустойчивым, он распадается, и происходит выделение гидридной  $\beta$  - фазы. Этому переходу соответствует скачок на температурной зависимости удельного

электросопротивления  $\Delta \rho(T)$  наводороженного тантала /рис.1/. В результате, рассеяние электронов на некогерентных границах  $\alpha$ - и

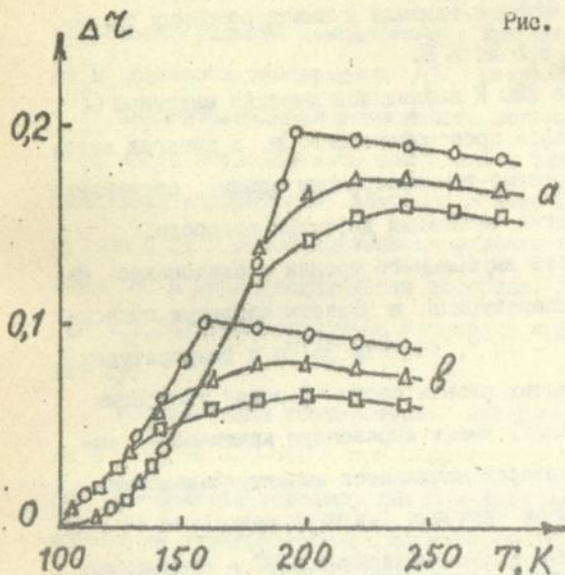


Рис. 1. Температурная зависимость нормированного электросопротивления от степени деформации для образцов: а -  $\text{TaH}_{0,004}$ ; в -  $\text{TaH}_{0,009}$ ;  $\circ$  - недеформированный образец;  $\Delta$  деформация 5,2 %;  $\square$  деформация 9,8 %.

$\beta$  - фаз должно вносить свой вклад в величину  $\Delta \rho$ . В тоже время

эксперимент показывает, что при температуре 100 К, заведомо более низкой, чем температура фазового перехода, разница в удельных сопротивлениях чистого и содержащего водород тантала практически отсутствует.

Это противоречие свидетельствует о том, что должен действовать, как минимум, еще один фактор, влияние которого должно перекомпенсировать эффект рассеяния носителей заряда на границах фаз.

Роль такого фактора может выполнять снижение концентрации атомов водорода, в оставшихся после фазового перехода областях

$\alpha$ - фазы. Так как общее содержание водорода при охлаждении не изменяется, то его сосредоточение в гидридной фазе приводит к обеднению твердого раствора, снижает количество центров рассеяния и, следовательно, вклад примеси в удельное электросопротивление, при-

близкая последнее к величине  $\rho$  чистого тантала.

Литературные данные о магнитной восприимчивости и низкотемпературной теплоемкости в системе Ta-H свидетельствуют о том, что при выделении гидридной фазы снижается плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . Так как  $\rho \sim [N(E_F)]^{1/2}$ , то сопротивление гидрида должно быть ниже, чем у металла, что и зафиксировано в наших экспериментах.

Таким образом, на величину скачка  $\rho(T)$  при фазовом переходе влияют как изменение характера рассеяния носителей тока, так и различие в электронном строении фаз. Увеличение сопротивления за счет рассеяния на границах фаз компенсируется уменьшением  $\rho$  выделившегося гидрида, что выравнивает сопротивления чистого и наводороженного образцов при 100 К, а сам скачок  $\rho(T)$  определяется изменением концентраций центров рассеяния в твердом растворе -  $\alpha$  - фазе.

Увеличение плотности дислокаций, в результате пластической деформации, приводит к перераспределению водорода. Значительная его часть из бездефектных областей перемещается на дислокации, где увеличивается локальная концентрация H. На зависимости  $\rho(T)$  последнее обстоятельство приводит к увеличению температуры начала скачка. В то же время концентрация водорода в решетке снижается, и выделение гидридной фазы в ней происходит при более низкой температуре, что приводит к сглаживанию скачка  $\rho(T)$ , тем более заметному, чем сильнее деформирован образец.

Влияние пластической деформации на температуру начала скачка  $\rho(T)$  и его форму сильнее выражено в образцах с малым содержанием водорода. Это обусловлено ограниченной емкостью дислокаций, как стоков примеси, и более сильной чувствительностью границы фаз диаграммы системы Ta-H при малых концентрациях водорода.

Выделением гидридной фазы при низких температурах и взаимо-

действием водорода с дислокациями можно объяснить и аномальный излом на температурной зависимости его подвижности в тантале при электропереносе, свидетельствующий об изменении энергии активации этого процесса /рис. 2/. Аналогичное изменение энергии активации обычной диффузии водорода в тантале упоминается в ряде работ, однако, не получило пока должного объяснения.

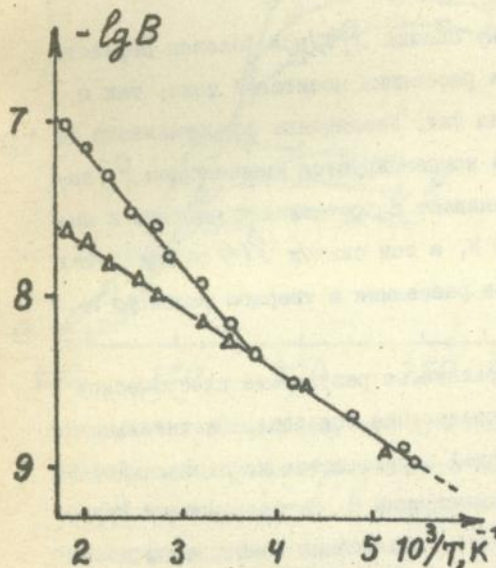


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности водорода в тантале  
 ○ - недеформированный образец; Δ - деформация 15 %.

Наши исследования электропереноса показали, что при температурах выше 250 К подвижность водорода  $V$  определяется энергией активации  $U_a = 0,14$  эВ. При температурах ниже 250 К происходит ее уменьшение до 0,08 эВ. Объяснить такой эффект только изменением состояния водорода при выделении гидридной фазы не удастся, так как в исследованной области концентраций фазовый переход происходит при заведомо меньших температурах  $\sim 180 + 200$  К.

Для разрешения этого противоречия были проведены исследования влияния пластической деформации на температурную зависимость подвижности водорода. Пластическая деформация образца, увеличивающая плотность дислокаций, приводит к сродному (0,08 эВ) уменьшению энергии активации электропереноса, но уже при комнатной и

более высоких, вплоть до 600 К, температурах. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что и при низких температурах, уменьшение энергии активации вызвано не столько выделением гидридной фазы, сколько конденсацией водорода на дислокациях, где глубина потенциальной ямы меньше, чем при локализации атома Н в междоузлиях решетки металла.

Особенно явной становится необходимость учета взаимодействия водорода с дислокациями при попытках объяснить в рамках классической теории электропереноса результаты исследования концентрационной зависимости подвижности В (Сн) /рис. 3/. Как показали

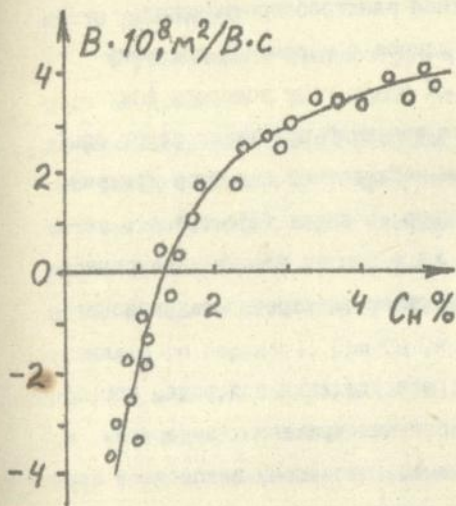


Рис. 3. Концентрационная зависимость подвижности водорода в тантале при электропереносе.

результаты эксперимента, в диапазоне концентраций водорода от 0,5 до 5 ат % происходит не только изменение величины, но и знака его подвижности. При напряженности электрического поля 3 В/м наблюдается изменение эффективного заряда иона водорода от - 5 до

+ 5. Согласно Фиксу [1], в приближении свободных электронов, эффективный заряд иона  $Z^*$  можно представить в виде:

$$Z^* = Z + |e| (l_+ \sigma_+ n_+ - l_- \sigma_- n_-)$$

где  $Z$  - действительный заряд иона,  $l_+, l_-$  - длина свободного пробега,  $\sigma_+, \sigma_-$  - сечение рассеяния,  $n_+, n_-$  - концентрации соответ-

АНБ им. В. Стефанова  
АН УР

ствующих носителей тока. Произведение  $evn$  определяет соответственно силы "дырочного" и "электронного" ветров.

Из последнего выражения следует, что силы, действующие на ион, а за ними и направление электропереноса, зависят, как от знака иона, так и от направления ветра носителей тока.

Поскольку температура во всех опытах была постоянной и значение коэффициента Холла изменялось незначительно, то величины  $U$  и  $\ell$ , а, в борновском приближении и сечение рассеяния  $\sigma$ , не могли измениться так, чтобы вызвать инверсию направления электронно-дырочного ветра. Изменение собственного заряда иона, также не превышает  $\pm 1$ , а наши измерения электросопротивления, коэффициента Холла и литературные данные о магнитной восприимчивости доказывают, что в области  $\alpha$ -фазы ионы водорода сохраняют знак заряда. Скорость движения вакансий при температуре опыта (313 К) также значительно меньше наблюдаемой скорости движения водорода к аноду. Таким образом, инверсию знака эффективного заряда водорода невозможно объяснить ни в рамках теории электропереноса для идеальных металлов, ни действием электронно-вакансионного механизма.

Наблюдаемое раздвоение кривой распределения водорода, хорошо заметное при низких температурах и больших временных выдержках, и ее асимметрия при 313 К указывают на то, что атомы водорода в процессе электропереноса, одновременно движутся в противоположные стороны. Направление более интенсивного и мобильного потока, в конечном итоге определяет результирующую подвижность.

Если движение водорода к катоду легко отождествляется с миграцией положительного иона по междоузлиям решетки, то движение к аноду можно объяснить только учитывая взаимодействие водорода с дефектами структуры металла.

Водород, находящийся в дефектной окрестности дислокации, где из-

менены не только расположения атомов, но и электронные свойства металла, переносится к аноду под преобладающим действием электронного ветра. Этот эффект становится заметен при малой концентрации водорода и при охлаждении. И тот и другой факторы вызывают локальное перераспределение водорода из решетки к дислокациям.

Несмотря на относительно небольшую емкость дислокаций, как коллекторов, они служат каналами для аномального перемещения водорода против поля, с последующим его возвращением в решетку металла, под действием градиента концентраций, но уже в другом месте кристалла.

С увеличением температуры и концентрации растет доля водорода внедренного в междоузлия решетки. При  $C_H > 1,3$  ат % эта доля начинает преобладать в общем переносе. Следует также учесть, что сильное локальное сосредоточение водорода на дислокациях может вызывать образование зародышей гидридной фазы уже при комнатных температурах. А зародыши могут перекрывать пути миграции водорода вдоль дислокаций, что дополнительно уменьшает долю аномального переноса. При  $C_H > 2,5$  ат % эта доля становится исчезающе малой, что проявляется в насыщенной кривой В ( $C_H$ ).

Еще одной аномалией электропереноса водорода в тантале является резкое увеличение подвижности внедренных атомов при критической напряженности электрического поля  $E_{кр.} = 0,3$  В/м. Причем, аномалия распространяется только на ту часть атомов водорода, которые движутся по направлению к катоду, что приводит к заметному раздвоению исходной кривой распределения  $I$ . Наши исследования этого явления показали, что величина  $E_{кр.}$  не зависит от температуры опыта, а подвижность водорода, мигрирующего к аноду, не изменяется и, как указано выше, зависит от начальной концентрации.

Согласно квантовомеханическим представлениям, диффузия водорода по междоузлиям может осуществляться по механизму термически активированного туннелирования. Вследствие искажений решетки, вызванных внедренным атомом, последний автолокализуется и для его туннелирования в соседнее междоузлие необходимо скомпенсировать разницу в энергиях между занятым и свободным междоузлиями. В процессе обычной диффузии эту энергию дают тепловые флуктуации атомов металла. В условиях электропереноса, недостающую часть энергии может дать совместное действие на ион водорода электрического поля и электронно-дырочного ветра.

Отмечавшаяся выше связь аномалий концентрационной и температурной зависимостей подвижности водорода с присутствием в металле дефектов, была дополнительно изучена с применением метода внутреннего трения. Определенная по температурной зависимости ВТ энергия активации, соответствующая максимуму  $Q^{-1}(T)$  при 220 К, составила 0,13 эВ, что согласуется с энергией активации диффузии и электропереноса водорода в тантале. В ряде работ, посвященных температурной зависимости внутреннего трения в наводороженном тантале, этот максимум связывают с процессом упорядочения атомов водорода. Однако, температура максимума  $Q^{-1}(T)$  несколько превышает температуру выделения гидридной фазы при данных концентрациях водорода, определенную нами в исследованиях удельного сопротивления. Такую разность температур можно объяснить тем, что на процесс выделения гидрида влияют упругие напряжения в образце. По имеющимся литературным данным механическое сжатие затрудняет выделение гидридной фазы, а растяжение, наоборот, способствует ему. Сочетание последних эффектов приводит к увеличению температуры начала упорядочения и увеличивает ширину пика, то есть температурный интервал выделения гидрида.

Для выяснения особенностей взаимодействия водорода с дислока-

циями была проведена серия исследований амплитудной зависимости внутреннего трения. Как показал М.А. Кристал, на основании уточнения модели Гранато и Льюке, измеряемые характеристики АЗВТ связаны с параметрами дислокационной структуры. В частности, измерение критической амплитуды  $\epsilon_{кр}$ . АЗВТ позволяет определить энергию связи дислокации с точечными дефектами - стопорами из соотношения:

$$\epsilon_{кр} = (U_{св} - T \Delta S / G b^3) \cdot C_0 \cdot e^{-\Delta S / k} \cdot e^{U_{св} / kT}$$

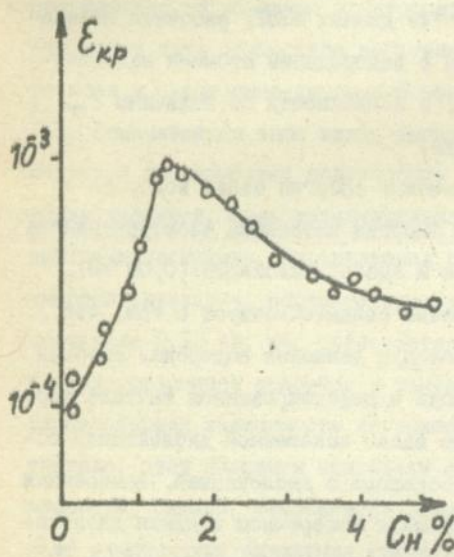
где  $T$  - температура,  $\Delta S$  - изменение энтропии,  $G$  - модуль сдвига,  $b$  - вектор Бюргерса,  $C_0$  - средняя концентрации примеси,  $k$  - постоянная Больцмана. При обработке данных АЗВТ, расчеты показали, что энергия связи дислокации с водородными атомами изменяется в пределах от 0,3 до 0,35 эВ, в зависимости от величины  $\epsilon_{кр}$ , при разных концентрациях водорода.

Полученное методом АЗВТ значение энергии связи водорода с дислокациями превышает значения энергии активации электропереноса как по междоузлиям (0,14 эВ) так и вдоль дислокаций (0,08 эВ), определенные выше. Это противоречие свидетельствует о том, что дислокации выполняют роль каналов для движения водорода. Энергия активации электропереноса водорода в деформированном тантале определяется условиями движения иона вдоль искаженной дислокацией области решетки. А энергия связи водорода с дислокацией, измеренная по АЗВТ, определяется отрывом атома в поперечном к линии дислокации направлении. Таким образом, локализация водорода в области дислокации является энергетически более выгодной, чем в междоузлиях, а движение водорода вдоль дислокации происходит легче, чем по неискаженной решетке, что и приводит к описанным выше аномалиям. При малой плотности дислокаций и высоких температурах уменьшается доля водорода, находящегося в дефектных областях, что увеличивает наблюдаемую энергию активации электропереноса.

Наблюдаемый гистерезис АЗВТ, после больших амплитуд колебаний, объясняется появлением незакрепленных примесью свободных дислокаций. Этот эффект наблюдается только в процессе непрерывного уменьшения амплитуды колебаний от максимальных ее значений. Последнее обусловлено высокой подвижностью водорода, быстро перераспределяющегося к новым дислокациям и закрепляющего их.

Особый интерес представляет аномальное изменение критической амплитуды деформации при увеличении содержания водорода /рис. 4/.

Рис. 4. Зависимость критической амплитуды деформации от содержания водорода в тантале.



Обнаруженный нами максимум при содержании водорода 1,3 ат % и его корреляция с результатами исследования концентрационной подвижности водорода в тантале, свидетельствуют о существенном изменении характера взаимодействия водорода с дислокациями в этой области значений

Сн. В области низких концентраций водород, сконденсированный на дислокациях, вследствие своей высокой подвижности позволяет дислокационному сегменту перемещаться, хотя и с сопротивлением. Тем самым предотвращается отрыв сегмента от стопоров и значение  $\epsilon_{кр}$  увеличивается. Таким образом, разреженное водородное облако служит для дислокации "вязким" стопором. При дальнейшем повышении содержания водорода на дислокациях образуются малоподвижные зарод-

дыши гидридной фазы - "хрупкие" стопоры, отрыв от которых происходит при меньших амплитудах деформации.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики и изготовлены установки для гидрирования и определения содержания водорода, исследования его электропереноса в металле.
2. Разработана и изготовлена оригинальная установка для исследования температурной и амплитудной зависимости внутреннего трения.
3. На основании рентгеноструктурных и металлографических исследований прослежено влияние отжига, гидрирования и пластической деформации на микроструктуру тантала.
4. На основании исследования концентрационной зависимости подвижности водорода в электрическом поле установлено аномальное изменение направления электропереноса при  $C_H < 1,3$  ат %, объясняемое преобладанием миграции атомов примеси вдоль структурных дефектов.
5. Обнаружено уменьшение энергии активации диффузии при увеличении плотности дислокаций и снижении температуры, что объясняется конденсацией водорода на дислокациях, где энергия активации диффузии меньше, чем при движении по междоузлиям.
6. Подтверждено существование критической напряженности электрического поля, вызывающей аномальное увеличение подвижности водорода не только при комнатной, но и при повышенных (433 К) температурах. Обнаружена аномальная одновременная диффузия водорода в противоположных направлениях при  $E$  кр.
7. Исследование температурной зависимости ВТ позволило независимым методом определить энергию активации диффузии водорода, согласующуюся с соответствующими данными по электропереносу и

обычной диффузии.

8. На основе исследований АЗВТ определена энергия связи водородной атмосферы с дислокацией ( 0,3 - 0,35 ) эВ, превышающая энергию связи в междоузлиях.

9. Впервые обнаружен немонотонный характер концентрационной зависимости энергии взаимодействия дислокации с примесями, и предложена качественная модель вязких и хрупких стопоров для ее объяснения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фике В.Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (электроперенос) // М.: Наука, 1969. - С. 295.

2. *Granato A.V., Lücke K. Theory of mechanical damping due to dislocation // J. Appl. Phys., 1956, V.27, N.6, P. 583-593.*

3. Кристал М.А., Головин С.А., Архангельский С.И. Оценка характеристик дислокационной структуры при измерении амплитудной зависимости внутреннего трения // Внутреннее трение в металлах и сплавах. - М.: Наука, 1966. - С. 101-106.

4. Мерисов В.А., Хаджай Г.Я., Хоткевич В.И. Особенности электропереноса изотопов водорода в тантале // Физика металлов и металловедение. - 1975. - Т. 39, № 2. - С. 324-327.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Ивашина Ю.К., Немченко В.Ф., Немченко А.В. Температурная зависимость подвижности водорода в тантале // Физика металлов и металловедение. - 1977. - 44, № 1. - С. 212-214.

2. Электроперенос водорода в тантале при температурах ниже комнатной / Ивашина Ю.К., Немченко А.В. // Физика конденсированного состояния. - Киев: КГПИ, 1980. - С. 64-68.

3. Ивашина Ю.К., Немченко А.В., Немченко С.В. Влияние водорода и выделения гидридной фазы на электросопротивление системы Та-Н // Тезисы докладов III Всесоюзного семинара "Водород в металлах" (Донецк, сентябрь 1982 г.). - Донецк: ДПИ, 1982. - С. 270.

4. Немченко А.В., Ивашина Ю.К., Смолин М.Д. Влияние легких примесей на электросопротивление  $\alpha$ -металлов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1987. - 23, № 8. - С. 1311-1314.

5. Ивашина Ю.К., Ищенко Л.Н., Немченко А.В. Перераспределение водорода в упругих полях краевой дислокации // Тезисы докладов Областной научно-практической конференции "Октябрь и наука". - Херсон: ХГПИ, 1988. - С. 140.

6. Немченко А.В. Концентрационно-амплитудная зависимость внутреннего трения в системе Та-Н // Тезисы докладов юбилейной научной конференции "Вклад Херсонского индустриального института в подготовку кадров и развитие техники и технологии отраслей народного хозяйства". - Херсон: ХИИ, 1991. - С. 41.

7. Немченко А.В., Ивашина Ю.К., Смолин М.Д. Концентрационная аномалия амплитудозависимого внутреннего трения в системе тантал-водород // Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и металлов. - Киев: ИПМ АН УССР, 1991. - С. 34-38.

8. Ивашина Ю.К., Немченко А.В., Немченко В.Ф. Особенности концентрационного и температурного изменения физических свойств гидридов переходных металлов // Тезисы докладов I-го Международного семинара "Металл-водород - 92" (Донецк, сентябрь 1992 г.). - Донецк: ДПИ, 1992. - С. 31-32.



Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is mirrored and difficult to decipher.

**ХОУНВГ 1993 Заказ № 21 Тираж 100 экз. Печать офсетная.**

AB 26.442

**AB 26.442**