

УДК 620.193 : 541.183

**СИСТЕМА НИОБИЙ — ВОДОРОД, ЕЕ ФИЗИЧЕСКИЕ
И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА***Халдеев Г. В., Гогель В. К.*

Рассмотрены электрохимические и физические аспекты растворения водорода в ниобии с идеальной и реальной структурой. Проанализировано взаимодействие водорода с различными дефектами кристаллической решетки и изменения физико-механических характеристик ниобия при наводороживании. Обсуждены данные по кинетике и механизму неравновесных катодных и анодных процессов на наводороженных образцах моно- и поликристаллического ниобия и изменению его химической стойкости после насыщения водородом в коррозионно-активных средах.

Библиография — 122 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1057
II. Термодинамические характеристики системы ниобий — водород	1058
III. Водород в идеальной решетке ниобия	1061
IV. Взаимодействие водорода с дефектами кристаллической решетки ниобия	1064
V. Изменение физико-механических характеристик ниобия при наводороживании	1070
VI. Электрохимические аспекты проблемы	1071

I. ВВЕДЕНИЕ

Ниобий относится к металлам, весьма устойчивым к коррозионному воздействию. В последнее время он стал применяться не только как добавка для получения специальных легированных сталей, но и в качестве конструкционного материала. Резкое увеличение производства и использования ниобия делает актуальной задачу исследования его коррозионно-электрохимических свойств в агрессивных средах, поскольку основной сферой применения этого металла является химическая промышленность, ядерная и водородная энергетика, а также ряд новых областей техники (микроэлектроники, приборостроение, фотоэлектрохимия и др.).

Ниобий хорошо окклюдировывает газы (H_2 , N_2 , O_2). Их поглощение образцом сопровождается структурными и фазовыми изменениями в металле. Особенно активно ниобий сорбирует водород. В последнее время активно исследуется влияние наводороживания на физико-механические характеристики и коррозионно-электрохимическое поведение ниобия в агрессивных средах. Важность получения такой информации очевидна, поскольку широкое применение ниобия и его сплавов сдерживается недостаточностью научных знаний о природе пассивного состояния ниобия и его сплавов в наводороживающих средах.

Литературные сведения о коррозионно-электрохимическом поведении ниобия, содержащего растворенный водород, рассеяны в различных публикациях, отражающих физические аспекты проблемы, а также посвященных оценке коррозионной стойкости ниобия в агрессивных средах. Естественно, что электрохимиков-материаловедов интересуют сведения о длительности химической стойкости ниобия и его сплавов в коррозионно-

активных средах в условиях, когда металл наводорожен и пассивное состояние его может быть нарушено.

Особый интерес теоретиков и экспериментаторов к системе Nb—H вызван тем, что ниобий может образовывать в зависимости от количества поглощенного водорода различные фазы, а его способность сорбировать большие объемы водорода (вплоть до количеств, обеспечивающих образование NbH₃) открывает перспективу использования ниобия и его сплавов не только в ядерной энергетике, но и в качестве потенциальных окклюдеров для водородных генераторов. Ниже проведен термодинамический анализ системы Nb—H и рассмотрены вопросы дилатации решетки ниобия при внедрении и диффузии в ней водорода, а также взаимодействие водорода с различными дефектами решетки металла и конечный результат такого взаимодействия — изменение физико-механических характеристик ниобия.

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ НИОБИЙ — ВОДОРОД

Ниобий при комнатной температуре практически не абсорбирует водород из газовой фазы [1]. Процесс растворения водорода в Nb начинается лишь после активирования поверхности путем высокотемпературного нагрева, если насыщение происходит из газовой фазы, либо в условиях катодной поляризации, если использован электрохимический способ насыщения. В последнем случае при 293 К растворимость водорода в ниобии такова, что атомное соотношение $\Phi_{H/Nb}$ может достигать величины 0,68, причем количество поглощенного водорода существенно зависит от чистоты ниобия [2]. Для ниобия чистоты 98,5% растворимость (P_M) достигает 10 400 см³ H₂ на 100 г металла (M), а для 94,8% Nb P_M = 5500 см³ на 100 г M, т. е. в ~2 раза меньше.

В ранних работах [3—5] не удавалось обнаружить в водородсодержащем ниобии гидридных фаз, отвечающих определенному стехиометрическому соотношению. Однако в последнее время с помощью методов рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции [6, 7] была построена довольно полная фазовая диаграмма системы Nb—H (рис. 1). При комнатной температуре по мере увеличения $\Phi_{H/Nb}$ происходит постепенное превращение $\alpha \rightarrow \beta$, а затем образование фазы ($\beta + \delta$). Фазовая диаграмма построена с применением высокочистого Nb (99,99 ат. %); α - и α' -фазы являются неупорядоченными твердыми растворами водорода в объемноцентрированной кубической решетке ниобия, причем водород (5—6 ат. %) в α -фазе занимает тетраэдрические позиции. Увеличение $\Phi_{H/Nb}$ вызывает появление β -фазы, которая представляет собой упорядоченный твердый раствор внедрения водорода в ниобии. Сосуществование α - и β -фаз при 293 К наблюдается до $\Phi_{H/Nb} = 0,73$.

Согласно рентгеновским исследованиям [11, 12], β -фаза имеет гранецентрированную ромбическую решетку, α -фаза исчезает при $\Phi_{H/Nb} > 0,73$; при $\Phi_{H/Nb} \leq 1,05$ наблюдается только β -фаза (таблица). При больших $\Phi_{H/Nb}$ в β -фазе появляется δ -фаза, имеющая гранецентрированную кубическую решетку и соответствующая химическому соединению NbH₃. Структурные характеристики стехиометрических гидридов ниобия приведены в таблице. Поскольку δ -фаза характеризуется высокой степенью заполнения атомами водорода тетраэдрических позиций, имеется довольно большая вероятность того, что при определенных условиях могут заполняться также и октапоры, однако существования соединения NbH₃ экспериментальными методами зафиксировано не было. Следует при этом иметь в виду, что по данным работы [20] рентгеновское облучение может довольно сильно влиять на кинетику фазовых превращений в системах H—M.

Морфологические и трансмиссионные электронномикроскопические исследования показывают, что как β -фаза в α -структуре, так и δ -фаза в β -матрице имеют вид протяженных игольчатых образований, напоминающих морфологически β -фазы в титане и его сплавах. Естественно, что

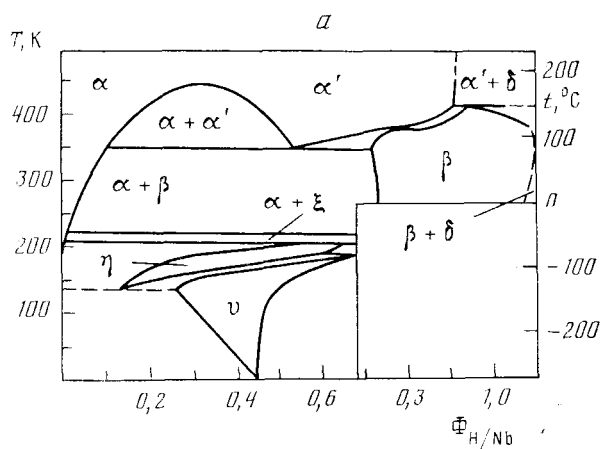
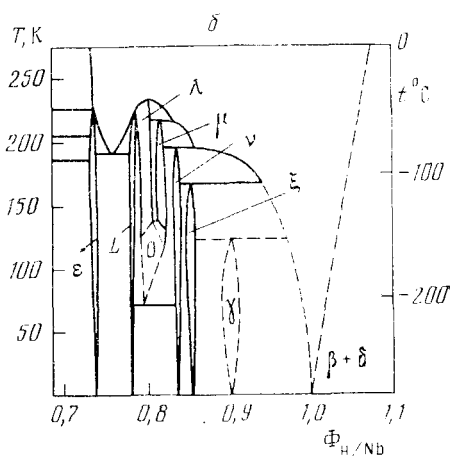


Рис. 1. а — Фазовая диаграмма системы Nb—H; б — низкотемпературная область фазовой диаграммы для высоких концентраций водорода в ниобии [6, 7, 8—10]. Пунктирной линией обозначены участки, экспериментальные данные о которых отсутствуют



фазовые превращения, вызывающие образование выделений, объем которых больше объема матрицы, способствуют возникновению водородного «наклепа» в основной структуре, сопровождающегося также перестройкой тонкой структуры.

Уточнение фазовой диаграммы обычно проводят различными экспериментальными методами; поэтому ход кривых, разделяющих области существования отдельных фаз, зависит от выбора метода. В последнее время уточнению подверглись различные участки фазовой диаграммы Nb—H как при малых ($\Phi_{H/Nb} \leq 0,5$), так и при высоких ($\Phi_{H/Nb} = 1$) содержаниях водорода. Так, в работе [8] уточнена малоизученная область высококонцентрированных по водороду ниобиевых растворов в интервале температур от гелиевых до комнатной. С помощью трансмиссионной электронной микроскопии и металлографического анализа было установлено, что ранее [7] не идентифицированная λ -фаза имеет анизотропную кубическую кристаллическую структуру и может существовать при $\Phi_{H/Nb} = 0,78 \div 0,81$ и 207 К. При столь высоких концентрациях водорода кроме выпадения стехиометрических соединений типа Nb_4H_3 (ϵ -фаза) естественно происходит процесс активного H — H-взаимодействия и развиваются дилатационные процессы в решетке, которые рассмотрены ниже. Уточнение фазовой диаграммы при $\Phi_{H/Nb} \leq 0,5$ показало [9], что область сосуществования α' - и β -фаз шире, чем это следует из данных рентгеновских измерений постоянной решетки [7]. Согласно данным работы [10], при $\Phi_{H/Nb} < 0,7$ температурах ниже 200 К можно выделить также области существования η - и ν -фаз; образование фаз ν , L , σ , μ , γ и ξ , предполагаемое в этой работе, исследовано еще недостаточно подробно и в будущем, по-видимому, будет уточняться различными экспериментальными методами (как это было сделано с α -, β - и δ -фазами).

Структурные характеристики гидридов ниобия

Фаза	Расположение атомов металла	Расположение и координация атомов водорода	Стехиометрия и структурный тип	Сингония, пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å	z	Ссылки
α (>440 K)	ОЦК	Неупорядоченное, тетраэдрическая	—	Кубическая, $Im\bar{3}m$	$3,43 < a < 3,45$	2	[11, 13]
ξ (212—232 K) *	ОЦР	Упорядоченное, тетраэдрическая	Nb_2H	Орторомбическая, $C222$	$a \approx b = 4,9$; $c = 3,47$	2	[14]
β *	ГЦР	То же	NbH	Орторомбическая, P_{nnp} или C_{sst}	$a = 4,85$; $b = 4,92$; $c = 3,47$ ($\Phi_{H/Nb} = 1$)	4	[11, 12, 15, 16]
γ (<180 K)	ОЦК	»	NbH	—	$a = 3,44$	—	[11]
λ	—	Упорядоченное	NbH ($\Phi_{H/Nb} \approx 0,8$)	Кубическая	—	—	[12]
ϵ	—	Упорядоченное	Nb_4H_3	—	$a \approx b = 9,8$; $c = 3,47$	—	[15, 17, 18]
δ	ГЦК	Упорядоченное, тетраэдрическая	NbH_2	Кубическая, $Fm\bar{3}m$	$a = 4,55$	4	[19]

Обозначения: ОЦК — объемноцентрированная кубическая, ОЦР — объемноцентрированная ромбическая, ГЦР — границентрированная ромбическая, ГЦК — границентрированная кубическая решетки; z — число атомов в ячейке.

* Для этих фаз координаты волнового вектора k составляют $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Выше указывалось, что фазовые диаграммы Nb — H, построенные по данным различных экспериментов, могут довольно существенно различаться. Так, согласно теории Хорнера и Вагнера [21], описывающей H — H-взаимодействие как результат упругого анизотропного искажения решетки внедренными атомами водорода, максимум кривой, разделяющей α' - и $(\alpha + \alpha')$ -фазы, находится при 470 K и $\Phi_{H/Nb} = 0,36$, в то время как согласно рентгеновским данным по определению постоянной решетки, этот максимум наблюдается при 443 K и $\Phi_{H/Nb} = 0,3$, а по данным измерений электрического сопротивления $T_{max} > 480$ K и $\Phi_{H/Nb} = 0,3$. Эти расхождения связаны, по-видимому, с тем, что используемые для конкретных измерений образцы различной геометрической формы обладают собственным конкретным набором структурных дефектов, а применяемые структурно-чувствительные методы по-разному реагируют на эволюцию дефектов различного масштабного уровня в результате наводороживания.

Следует отметить, что при исследовании фазового превращения водорода в ниобии необходимо учитывать также геометрическую форму образца и степень его деформации. Так, авторы работы [22] при исследовании α - α' -превращения методом рентгеноструктурного анализа обнаружили, что в сплавах системы Nb — H период решетки и профиль линии (440), по которым судили о характере такого превращения, существенно зависят от величины деформации и геометрической формы образца (диск, фольга, проволока). Этот эффект, по-видимому, следует связать с различиями в концентрационных профилях для образцов разной геометрии.

Представления о фазовых переходах в ниобиевой решетке в последнее время развивают с помощью нейтроноспектроскопических и резонансных исследований структур, содержащих примеси гетероатомов (O, N). Взаимодействие водорода с атомами матрицы может определяться как силами притяжения, так и силами отталкивания в зависимости от того, какую деформацию вызывает примесный атом. Если примесный атом вызывает сжатие решетки, то преобладает отталкивание, если растяжение — притяжение. Взаимодействие атома водорода с атомами ре-

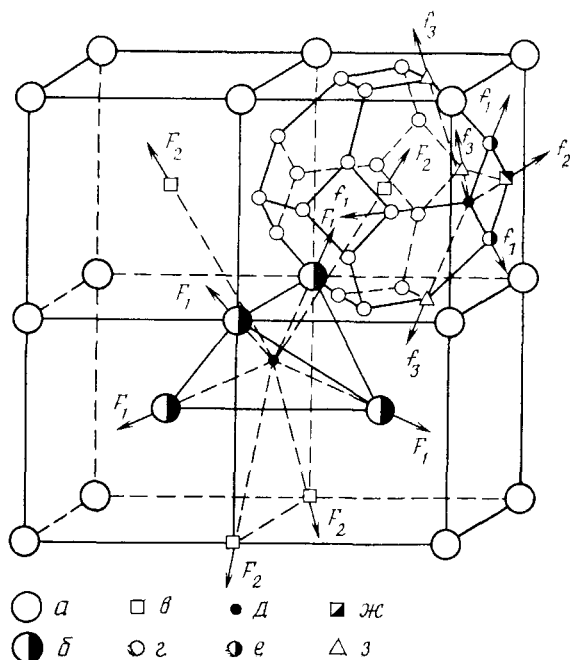
шетки рассматривают как сумму вкладов электронного, упругого и экранирующего взаимодействий с ионным остовом решетки. Для ниобия, который является типичным $4d$ -металлом, согласно данным [23], справедливо простое эмпирическое правило: примесные атомы, расположенные в периодической системе элементов левее ниобия, являются ловушками водорода (траппинг), а остальные ловушками не являются.

III. ВОДОРОД В ИДЕАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ НИОБИЯ

Как следует из рассмотренных выше данных, могут возникать различные состояния водорода в решетке ниобия и фазы, отвечающие определенным стехиометрическим соотношениям в зависимости от концентрации поглощенного металлом водорода. Водород может находиться как в виде растворенных атомов, занимающих тетраэдрические позиции в решетке ниобия, так и в виде ионов H^- при высоких значениях $\Phi_{H/Nb}$, когда формируются гидриды ниобия.

Многочисленные экспериментальные данные, полученные методами нейтронографического анализа и протонного магнитного резонанса, свидетельствуют о том, что стабильными позициями для внедренных атомов водорода в ниобии являются тетрапоры трех типов (x -, y -, z -позиции). Радиусы атома водорода, тетра- и октапор составляют соответственно: $r_H = 0,0460$ нм, $r_T = 0,426$ нм, $r_O = 0,0225$ нм. Отсюда $\Delta r = r_H - r_T \approx 0,003$ нм

Рис. 2. Радиальные силы Канзаки (F) и силы Н—Н-взаимодействия (f) при стабильном нахождении атомов водорода в тетрапорах решетки ниобия (индексы 1—3 отвечают номерам координационных сфер) [28]. Здесь a — атомы Nb, b — атомы Nb первой координационной сферы, c — атомы Nb второй координационной сферы, d — тетрапоры, e — тетрапоры первой координационной сферы, $ж$ — тетрапоры второй координационной сферы, $з$ — тетрапоры третьей координационной сферы



и, следовательно, при стабилизации атома водорода в междоузлии должна возникать анизотропная деформация решетки [24, 25]. Это делает возможным частичное заполнение и октапор; степень заполнения тетрапор составляет $\sim 1/6$ [26]. Считается маловероятным при параллельности друг другу спинов атомов водорода заполнение соседних междоузлий первой и второй координационных сфер. При высоких степенях наводороживания ($\Phi_{H/Nb} \leq 2$), согласно [27], может иметь место частичное заполнение атомами водорода также и октаэдрических позиций (до достижения полного заполнения тетрапор).

По данным [26], в случае заполнения тетрапор протием или дейтерием (при замене водорода на дейтерий дополнительные искажения решетки малы) радиальное распределение сил Канзаки (виртуальные силы, действующие на соседние с внедренным атомы) можно представить схемой, изображенной на рис. 2. Там же представлены взаимное

расположение тетрапор в кристаллической решетке Nb и силы, действующие на находящиеся в них атомы водорода. Атом водорода, находящийся в центре тетраэдрической поры, вызывает анизотропную деформацию решетки. Она, при условии нахождения другого атома водорода в соседней поре, может вызвать Н—Н-взаимодействие (явление самозахвата), которое более активно проявляется в условиях спиновой переориентации. Если спины атомов водорода, находящихся в соседних междоузлиях, антипараллельны, то Н—Н-взаимодействие приводит к образованию стабильных пар. При параллельном расположении спинов ситуация менее благоприятна для их образования. Стабильность существования водорода в тетрапорах экспериментально подтверждена с помощью нейтронографических измерений [26]. При реализации стабильных Н—Н-взаимодействий возникает «распухание» наводороженного кристалла. Без учета анизотропии деформации решетки зависимость относительного изменения ее объема $\Delta v/\Omega$ (где v — объем элементарной ячейки, Ω — атомный объем) на единицу концентрации водорода (c) при насыщении кристалла Nb протием, дейтерием или тритием описывается соотношениями: $\Delta v/\Omega = 0,174 \pm 0,005$ при малых и $\Delta v/\Omega = 0,14 \pm 0,08$ при больших c .

Заполнение d -уровня $1s$ -электронами водорода вызывает усиление прочности связи М—М, что должно сказываться на механических характеристиках кристалла ниобия в наводороженном состоянии (пластичность, ударная вязкость, прочность и др.). Эти характеристики в большой мере зависят от локальной дилатации решетки Nb, вызванной образованием гидрида в ограниченных объемах [29]; последнее способствует перестройке субмикроструктуры и влияет также и на коррозионно-электрохимические свойства Nb. Образование кластеров с участием водорода зависит от его диффузионных перемещений в решетке.

Диффузионная задача может быть рассмотрена либо в рамках классического прыжкового механизма, согласно которому для диффузионного акта нужно придать находящемуся в тетрапоре атому водорода такую энергию, чтобы он мог преодолеть диффузионный барьер, либо в квантовомеханическом приближении, когда внедренный атом водорода представляют в виде полярона малого радиуса, перемещение которого осуществляется безактивационным способом (туннелирование, подбарьерный переход).

По мнению Стоунхема [30], существуют два основных различия между квантовой и классической теориями диффузии водорода в металлах. Первое обусловлено тем, что энергетические уровни дискретны, а второе заключается в существовании нулевой точки, относительно которой можно определять искажения решетки вблизи легкого примесного атома. В случае прыжкового механизма перемещения водорода в металле вероятность перескоков описывается простым уравнением аррениусового типа:

$$\Gamma \sim J^2 \cdot \exp(-E_d/k_B T) \quad (1)$$

в котором J — туннельный матричный элемент, равный

$$J = \frac{8\hbar^2}{2md^2} \left(\frac{2md^2}{\hbar^2} \Delta\psi \right)^{3/4} \cdot \exp \left[-\frac{2}{\pi} \left(\frac{2md^2}{\hbar^2} \Delta\psi \right)^{1/2} \right] \quad (2)$$

где m — номер атома металла, d — расстояние между потенциальными минимумами (положениями стабильного состояния атома водорода), $\Delta\psi$ — глубина потенциальной ямы.

Оценки туннельных матричных элементов по формуле (2), сделанные в работе [30], показывают, что для ниобия J существенно зависит от d и составляет 1,45 МэВ. Экспоненциальный множитель в уравнении (2) отвечает конфигурации, при которой соседние положения, занимаемые протоном до и после диффузионного акта, эквивалентны.

В теории поляронов малого радиуса рассматривается ситуация, когда протон, находящийся в потенциальной яме до собственно акта диффузии, имеет более низкую энергию, нежели соседние междоузлия. По заверше-

нии диффузионного акта ситуация меняется на противоположную. В классической теории диффузии величина E_a соответствует энергии релаксации в тот момент, когда протон находится наполовину во втором междоузлии. Развитие теории поляронов малого радиуса привело к необходимости учета зависимости J от нормальных координат векторов смещений атомов Nb из равновесных позиций. В этом случае, если учесть, что в ОЦК-решетке металла атомы водорода располагаются в тетраэдрических междоузлиях, согласно Флинну — Стоунхэму [30], величина Γ зависит также от E_s (энергии, необходимой для создания решеточной конфигурации с достаточно большими нормальными координатами, соответствующими $J = J_{\text{lim}} = \text{const}$:

$$\Gamma = \frac{J_{\text{lim}}^2}{4\hbar (E_a E_s)^{1/2}} \cdot \exp [-(E_a + E_s)/k_B T] \quad (3)$$

Таким образом, локализованный протон, перемещающийся в решетке при термически активированном процессе, определенным образом «подготавливает» потенциальный барьер, который он сам и преодолевает. Диффузионная задача усложняется, когда соседнее междоузлие занято протоном или другим легким примесным элементом. В этом случае Н—Н-взаимодействие приводит к более существенной деформации соседнего междоузлия; диффузионный процесс для такой водородной пары облегчается. Естественно, в идеальном кристалле диффузионные перемещения водорода анизотропны и преимущественно осуществляются по определенным кристаллографическим направлениям. Преодоление перевальных позиций в решетке, если считать атом водорода поляроном малого радиуса, также необходимо рассматривать с учетом взаимодействия между мигрирующими частицами. При малых концентрациях водорода в ниобии ($c_H \leq 0,06$ ат.%) величина E_a линейно зависит от c_H . Согласно [31], в отличие от более ранних представлений [30], средняя вероятность перескока атома водорода в кристалле ниобия при $c_H \leq 0,06$ ат.% выражается соотношением:

$$\Gamma = \omega \cdot \exp \{ - [(E^b - E^a)/4 + e_0]^2 / e_0 k_B T - B^2 / k_B T \} / B \quad (4)$$

где ω — частота колебаний атома водорода в поре, а величины $(E^b - E^a)$, e_0 и B учитывают энергию взаимодействия между диффундирующими атомами водорода.

Из соотношения (4) следует, что вероятность скачка атома водорода в кристалле ниобия, зависящая от энергии активации диффузии, связана с частотой колебаний атомов водорода в порах и, следовательно, с массой изотопа водорода. На сильную зависимость диффузии водорода в металлах от массы изотопа и типа кристаллической решетки указывается в обзоре [32]. Отмечено, что в металле с ОЦК-решеткой величина E_a диффузии для протия меньше, чем для дейтерия, в то время как в металлах с ГЦК-решеткой наблюдается обратное соотношение. Энергия активации диффузии протия в тантале и ниобии резко уменьшается при $T < 250$ К, тогда как для дейтерия и трития она остается неизменной. Это указывает на большее значение квантовых эффектов для металлов с ОЦК-решеткой по сравнению с металлами с ГЦК-решеткой; с понижением температуры эти эффекты усиливаются.

В [28] установлено, что E_a диффузии изотопов водорода в ОЦК-решетке ниобия в интервале температур $133 \div 373$ К растет с увеличением массы изотопа, что согласуется с результатами работы [32]. Однако авторы [28] отмечают также, что предэкспоненциальный множитель в аррениусовском соотношении (1) для ниобиевых образцов практически не зависит от массы изотопа. В [28] диффузионный процесс исследовали с помощью эффекта Горского, для которого сила релаксации напряжений Δ_E с учетом движения изотопов в поле упругих напряжений, создаваемых изгибной деформацией образца, определяется соотношением Юри — Вейса:

$$\Delta_E = A \frac{c_H P^2}{T - T_s} \quad (5)$$

где A — константа, зависящая от упругих свойств образца; T_s — концентрационно-зависимая спинодальная температура, которая при малых концентрациях водорода в металле может быть записана как $T_s = uc_{\text{H}}/k_B$ (здесь u — энергия взаимодействия); $3P$ — дипольный момент тензора упругой деформации, вызываемой водородом, причем $3P = \text{Sp } P_{ij}$, где $P_{ij} = \sum_m F_i^m x_j^m$ (F_i^m — виртуальные силы Канзаки, действующие на каждый атом m , находящийся на расстоянии x_i^m от дефектного узла).

Поэтому, как уже подчеркивалось выше, необходимо учитывать анизотропную дилатацию решетки и изменение ее параметра a в результате наводороживания, которое можно выразить соотношением:

$$\Delta a/a = (2c_{\text{H}}/a^3) P (S_{11} + 2S_{12}) \quad (6)$$

где S_{11} и S_{12} — коэффициенты упругости.

Анализ экспериментальных данных для системы водород — ниобий показывает [12], что $\Delta a/a$ при линейном увеличении a с ростом концентрации c_{H} описывается соотношением:

$$\Delta a/a = (4,72 \pm 0,25) \cdot 10^{-4} c_{\text{H}} \quad (7)$$

(здесь c_{H} в ат. %). По соотношению (7), которое существенно проще, нежели (6), но не учитывает анизотропной деформации решетки при наводороживании, можно довольно точно определить концентрацию растворенного водорода в ниобии. По данным различных авторов, обобщенных в [29], линейные зависимости $\Delta a/a$ и $\Delta V/V$ (V — макроскопический объем образца) от концентрации водорода в ниобии наблюдаются вплоть до $\Phi_{\text{H}/\text{Nb}} = 1$. Этими результатами на базе представлений об упругом взаимодействии атомов водорода в ниобии пытались объяснить механизм фазового перехода $\alpha \rightarrow \alpha'$ [33], как переход газ \rightarrow жидкость.

По данным [28], при малых концентрациях изотопов водорода в ниобии ($\Phi_{\text{H}/\text{Nb}} \approx 0,1$) величина E_a с увеличением массы изотопов (от водорода до трития) возрастает от 0,068 до 0,133 эВ, а коэффициент диффузии D_{H} практически не зависит от массы изотопа.

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НИОБИЯ

Выше указывалось, что парные Н — Н-взаимодействия влияют на диффузию водорода. Явление захвата водорода характерно не только для междоузлий, но и для дефектов высокого порядка мерности — вакансий, дислокаций и их групп, границ зерен, микровключений и пор. В качестве энергетической ловушки можно рассматривать и поверхность образца. Рассмотрим взаимодействие водорода в ниобии с дефектами кристаллической структуры различного порядка мерности.

1. Нульмерные дефекты

Теоретически и практически целесообразно рассмотреть захват водородом вакансиями и их кластерами, примесями внедрения (О, N), а также замещения (W, Mo, V и др.). Последние, будучи геттерными элементами, существенно изменяют функциональные свойства Nb, в частности такие практически важные как пластичность, ударная вязкость, жаропрочность и коррозионная стойкость.

Водород-вакансионное взаимодействие и образование пар вакансия — внедренный атом водорода в литературе обычно рассматривают в двух аспектах. Водород, попадающий в единичную вакансию, стабилизирует ее и снижает свою диффузионную подвижность. Однако может возникнуть ситуация, когда на единичной вакансии происходит адсорбция нескольких атомов водорода и в результате этого возникает анизотропная деформация решетки, приводящая к повышению в определенных кристаллографических направлениях диффузионной подвижности пар вакансия — внедренный атом водорода. При высоких c_{H} вакансии как бы «эстафетно передается» от одного атома водорода к другому.

Изменение подвижности пар вакансия — внедренный атом водорода, безусловно, следует учитывать при температурах вблизи температуры плавления. «Аномальная сверхпластичность» при повышенных температурах экспериментально отмечалась для железа [34]. Для гидридообразующих 4d-металлов, к которым относится и ниобий, повышенная концентрация водорода на границах зерен, т. е. в местах аннигиляции точечных дефектов, может явиться причиной изменения подвижности этих границ при сравнительно высоких температурах. Для материалов, предварительно подвергшихся сильной (>90%) деформации, отжиг после наводороживания может способствовать созданию более крупнозернистых и даже монокристаллических структур.

При $T < 300$ К, как отмечается в работе [35], посвященной изучению низкотемпературной десорбции водорода из Nb, образование водород-вакансионных комплексов энергетически выгодно лишь при величинах c_{H} выше предельной ($\Phi_{\text{H/Nb}} > 2$). Дальнейшее насыщение водородом приводит к слиянию водород-вакансионных комплексов в пузырьки, что внешне проявляется в низкотемпературном блистеринге — локальном разрушении приповерхностного слоя металла.

Водород может способствовать объединению дивакансий в вакансионные кластеры. По данным работы [31], наиболее устойчивы кластеры из трех — шести вакансий. В такой ситуации, естественно, может наблюдаться образование газообразного водорода в вакансионных порах. Однако из-за трудностей образования вакансий в металлах с ОЦК-решеткой экспериментальных наблюдений этого явления для ниобия известно очень мало. Укажем лишь на цитированную выше работу [7], в которой методом трансмиссионной электронной микроскопии показано, что вблизи вакансионных кластеров, заполненных водородом, могут формироваться геликоидальные дислокации. Гораздо более полно исследованы эффекты взаимодействия водорода в ниобии с примесными атомами кислорода и азота [37].

Атомы азота и кислорода обладают относительно малой подвижностью в решетке ниобия при низких температурах, поэтому захват ими атомов водорода приводит к созданию пар определенных конфигураций. При условии, что межузельные атомы кислорода занимают октаэдрические положения, пара О—Н может иметь тригональную симметрию, т. е. располагаться в направлении $\langle 111 \rangle$. В [38] приведен расчет энергии упругого взаимодействия между примесью внедрения, находящейся в октаэдрической позиции, и протоном, занимающим соседнюю тетрапору. В этом случае упругая энергия описывается выражением:

$$E = -F_0 Z F_T - \Delta E_s + \Delta E_0$$

где F_0 и F_T — силы Канзаки для примесей внедрения в октапоре и в тетрапоре соответственно, Z — гармоническая решеточная функция в приповерхностном слое чистого металла, ΔE_s — энергия Н—Н-связи, ΔE_0 — энергия связи протона, находящегося на нулевом энергетическом уровне.

В экспериментальных работах [39, 40], выполненных в основном методами упругой релаксации в диапазоне частот 30 ÷ 170 МГц, показано, что атом водорода может занимать тетраэдрические позиции в случае преимущественного образования пар с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Это позволяет предположить, что атомы водорода не локализованы в тетрапорах, а равномерно распределяются в кольцеобразных структурах, состоящих из четырех тетрапор и четырех треугольных мест (0, 3/8, 3/8) и сосредоточенных вокруг октапоры, не занятой атомом кислорода. Движение водорода в решетке Nb в этом случае хорошо описывается в рамках теории Флинна — Стоунхэма (см. уравнение (3)). В [32] отмечается, что атомы азота в ниобии приводят к уменьшению коэффициента диффузии водорода и при $T < 5$ К локальная диффузия водорода, захваченного атомами азота, обусловлена подбарьерным прохождением (туннелированием); при этом атом водорода мигрирует по 16 соседним тетрапорам ОЦК-решетки ниобия. Атомы азота, как показано в [41] методом каналирования

протонов с использованием ядерной реакции $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, сосредоточены в октаэдрических междоузлиях кристаллической решетки Nb.

Таким образом, диффузионное перемещение водорода по тетрапорам происходит вокруг октапоры, занятой гетероатомом (O, N). Траппинговые состояния, создаваемые атомами внедрения, естественно, снижают подвижность водорода в Nb.

В работе [42] показано, что снижение подвижности H (или D) в ниобии, содержащем до 1 ат. % азота, более заметно проявляется при низких температурах (< 200 K). Эффективный коэффициент диффузии водорода зависит от концентрации междоузлий Nb, занятых атомами примесей:

$$D_{\text{H}}^{\text{эфф}} = D_{\text{H}}(dc_{\text{H}}^f/dc_{\text{H}}) \quad (8)$$

где c_{H}^f — концентрация свободного водорода в ниобии. По данным, полученным электрохимическим методом, в сплавах внедрения при $c_{\text{H}} \geq 0,03$ масс. % значение $D_{\text{H}}^{\text{эфф}}$ составляет $(1,80 \div 3,90) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [43].

Недавно удалось подтвердить [44, 45], что в области низких температур ($0,04 \div 2$ K) захват междоузельных атомов H и D примесями кислорода в ниобии происходит путем туннелирования. В этих работах путем измерения температурной зависимости теплоемкости экспериментально найдены значения туннельных матричных элементов в рамках теории Флинна — Стоунхэма, причем в области концентраций кислорода в ниобии ≤ 2 ат. % различий в поведении междоузельных атомов (H и D) не наблюдалось.

Наибольший практический интерес представляет ситуация, когда кислород сосредоточен в приповерхностном слое ниобия, образуя стехиометрические и нестехиометрические соединения Nb_xO_y . О структуре и свойствах этих оксидов имеется довольно обширная литература. Резкое изменение концентрации водорода при насыщении ниобиевых фольг, покрытых слоем пентоксида ниобия Nb_2O_5 , происходит за счет обеднения приповерхностных слоев водородом [46]. Эти данные были получены с помощью ядерной реакции $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, причем параллельная оценка толщины водородсодержащих слоев рентгеновским методом дала близкий результат.

Исследовано влияние примесей замещения (V, Ta, Mo) в области их низких концентраций на растворимость водорода в ниобии [46—50]. Примеси замещения обычно вводят для повышения механических свойств и жаропрочности ниобия. Так, в [49] показано, что при примеси Ta, Mo и особенно V повышают растворимость водорода в Nb. Это обусловлено энергетически выгодным взаимодействием H с примесными атомами замещения, которое тем сильнее, чем меньше атомный радиус легирующего элемента по отношению к параметрам решетки Nb (поскольку при этом атом H уменьшает возникающую при легировании деформацию решетки).

Ранее считали [48], что энергия связи водорода, находящегося в тетраэдрических позициях вокруг атома V, равна $E_{\text{V-H}} = 0,09 \pm 0,05$ эВ, т. е. она близка к энергии связи комплексов водорода с примесями внедрения ($E_{\text{H-O}} = 0,09$ эВ [37]). Однако позднее [46] было показано, что энергия связи V—H существенно ниже и составляет 0,04 эВ, а методом нейтронной спектроскопии вообще не был обнаружен захват атомов водорода (при температуре от 2 до 293 K) на примесях ванадия в ниобии [50]. В работе [51] сделана оценка возможности samozaxvata атомов водорода, дейтерия и μ^+ -мезонов в кристаллах Nb, содержащих примеси замещения Ti, Cr и V.

Недавние эксперименты с кристаллами Nb, содержащими примеси замещения Cr и Ti [52, 53], не согласуются с теорией, согласно которой захват атомов водорода происходит главным образом за счет полей деформаций, порождаемых примесями. В [51] использован более общий метод, который включает построение оператора потенциальной энергии водорода в эффективно усредненном кристаллическом поле кристалла, расчет нулевого движения водорода с помощью соответствующего трехмерного

уравнения Шредингера и вычисление искажений решетки за счет внедрения водорода с помощью аппарата функций Грина в рамках статистики решеток. Указанный метод применен для рассмотрения самозахвата водорода, дейтерия и μ^+ -мезонов в кристаллах Nb, содержащих примеси замещения T, Cr, V. Сравнение результатов вычислений с экспериментальными данными, полученными методом неупругого рассеяния нейтронов, показало их качественное согласие; отдельные расхождения связаны с принятыми при расчетах упрощениями.

Что касается увеличения растворимости водорода в результате введения других примесей замещения в бинарных системах, то, по-видимому, следует ожидать гораздо большего эффекта от элементов V и VI групп, таких, как S, Se, Te, Bi и Cr. Рост растворимости связан не только с упругими искажениями решетки Nb, но и с высокой энергией связи атомов водорода с элементами V и VI групп.

2. Линейные дефекты

Рассмотрение водород-дислокационного взаимодействия в ниобии очень важно, так как этот процесс существенно изменяет механические характеристики материала. Изучению водород-дислокационного взаимодействия посвящена обширная литература; наиболее интересной его особенностью применительно к металлам с ОЦК-решеткой является неконсервативный характер дислокационного движения и отсутствие ограниченных наборов определенных направлений скольжения дислокаций.

Феноменологическое рассмотрение водород-дислокационного взаимодействия обычно основано на соотношениях типа (1); формирование котрелловской атмосферы (атмосферы примесных атомов водорода на дислокации) можно описать соотношением

$$c_H = c_H^0 \cdot \exp(\sigma_H V_H / RT) \quad (9)$$

где c_H^0 — равновесная концентрация водорода в решетке, V_H — парциальный молярный объем водорода в металле, σ_H — гидростатическое давление водорода. Попытки учесть влияние дислокационного ядра в рамках линейной теории упругости привели к усложнению уравнения (9) [54]:

$$c_H = \pi r_0^2 l c_H^0 \cdot \operatorname{ch}(\sigma_H V_H / RT) \cdot \exp(\sigma'_H V_H / RT) \quad (10)$$

где σ'_H — дополнительное напряжение у ядра дислокации за счет химического водород-дислокационного взаимодействия, l — длина дислокации, r_0 — радиус ядра дислокации ($\sim 0,18$ нм).

При больших c_H^0 вместо (9) и (10) следует пользоваться соотношениями типа распределения Ферми — Дирака [55]. В квантовомеханическом приближении уравнение (10) усложняется членами, учитывающими анизотропный характер водород-дислокационного взаимодействия; уравнение (10) должно содержать члены, учитывающие виртуальные силы (силы Канзаки).

Водород-дислокационное взаимодействие не только изменяет подвижность дислокаций, но и влияет на их концентрацию, особенно вблизи естественных барьеров в поликристалле. Так, в [56] показано, что при электролитическом наводороживании поликристаллического ниобия с ростом c_H происходит увеличение плотности дислокаций ρ от $6 \cdot 10^{11}$ до $1,3 \cdot 10^{14}$ м $^{-2}$. Авторы [56] объясняют рост ρ Н — Н-взаимодействием и выпадением гидридной фазы на границах зерен ниобия, что приводит к активации источников дислокации внутри зерна. Образование гидридной фазы при высоких значениях P_H возможно также и непосредственно в теле зерна за счет включения растворенных атомов водорода в кластеры и локального выпадения гидроксида. Формирование гидроксида, как указано в [57], происходит путем кооперативной перестройки кристаллической решетки в малых объемах пересыщенных растворов водорода в металле.

Наиболее убедительные доказательства водород-дислокационного взаимодействия получены при изучении релаксационных свойств наводороженных металлов, когда процессы перестройки дислокационной структуры при обратимых механических воздействиях определяются примесями, выпадающими на дислокациях. Так, в [58] при изучении срыва дислокаций с препятствий в высокочистом поликристаллическом ниобии при $5 \div 300$ К методом внутреннего трения показано, что при $T < 70$ К наличие атомов водорода приводит к закреплению дислокаций. Аналогичные результаты получены теми же авторами [59] на высокочистом ниобии при $T < 100$ К с очень малой концентрацией водорода ($< 10^{-6}$ ат. %). Отрыв дислокаций от точек закрепления ведет к появлению пиков внутреннего трения. Зависимость частоты колебаний образца (f) от E_a и прикладываемой нагрузки (σ) выражается соотношением:

$$f = \nu_0 \cdot \exp \left(- \frac{E_a - \sigma V_a}{k_B T} \right) \quad (11)$$

где V_a — активационный объем, $\sigma = G \epsilon_{\max}$, G — модуль нормальной упругости, ν_0 — частота колебаний дислокаций, ϵ_{\max} — максимальная деформация образца. Из (11) следует, что с уменьшением V_a и G возникают затруднения в перемещении дислокаций внутри наводороженного кристалла. Очевидно, что такая ситуация будет наблюдаться в пересыщенных по водороду образцах.

Наиболее подробно релаксационные свойства наводороженного ниобия в широком диапазоне температур изучены в работах [60, 61]. На температурных зависимостях внутреннего трения (Q^{-1}) имеются два пика: первый, α -пик, в области $123 \div 143$ К, а второй, γ -пик, при $263 \div 268$ К. Величины и положения этих пиков в отсутствие поглощенного водорода зависят от степени деформации ниобия [62]. С увеличением частоты колебания наводороженных образцов ниобия (f) от 0,49 до 3,4 Гц происходит вырождение γ -пика; высота α -пика остается неизменной. На высоту α -пика сильное влияние оказывает степень предварительной деформации ϵ , причем в отожженном состоянии α -пик проявляется наиболее интенсивно. Уменьшение высоты пика с ростом f связывают обычно с эффектом водород-дислокационного взаимодействия и способностью дислокации легче вырываться из водородной атмосферы при повышенных частотах. При анализе дислокационных перемещений следует учитывать изменение проницаемости дислокационных стопоров при наводороживании. Малоугловые границы, состоящие из дислокационных стенок, как правило, служат более мощными барьерами для дислокационных перемещений. Однако наибольшее влияние оказывают барьеры типа границ зерен, микровключений и пор.

3. Плоскостные дефекты

В экспериментальном плане наиболее обоснованным является рассмотрение изменения физических характеристик при наводороживании бикристаллических ниобиевых образцов. Работы такого рода открываются публикацией [63], где показано, что при наводороживании бикристалл железа распадается на два единичных монокристалла в условиях внешних деформационных воздействий. При выращивании бикристаллов Nb методом электронной зонной плавки [64] можно получить бикристаллы больших размеров с практически любым углом разориентировки (δ); плотность дислокаций ρ в бикристалле выше, чем в монокристалле, выращенном в тех же условиях (ρ оценивали путем измерения электросопротивления при комнатной и гелиевой температурах).

При оценке изменения скорости коррозии (K) вдоль границы ниобиевого бикристалла нужно учитывать не только δ , но и кристаллографическую ориентацию сопрягающихся плоскостей единичных кристаллов $\{hkl\}$, так как величина K для определенных плоскостей зависит от кристаллографического направления $\langle hkl \rangle$. Так, согласно [65], для границы $[011]/\langle 0\bar{1}1 \rangle$ с $\delta = 16^\circ$ величина K вдоль границы зерен и глубина

коррозионного поражения (d_k) являются наибольшими; однако возникающий концентрационный профиль несимметричен в силу различий величины K для разных граней. Линейные зависимости между δ и d_k наблюдаются лишь при $\delta \leq 20^\circ$. Затем линейность нарушается и на графике зависимости d_k от δ при $\delta = 28^\circ$ образуется минимум, что, по-видимому, связано с изменением структуры границы зерен с ростом δ . Если при малых углах разориентировки количество совпадающих узлов с ростом δ монотонно уменьшается, то при $\delta \geq 20^\circ$ количество совпадающих узлов может увеличиваться, а затем резко падать.

Точечные дефекты хорошо взаимодействуют с границами зерен, поэтому для изучения влияния водорода необходимо применять высокочистые бикристаллы Nb. Выпадение на границе зерна примесных p - и sp -элементов с атомами большого объема существенно искажает структуру границы и изменяет ее абсорбционную способность по отношению к водороду. В работе [66] оценена диффузионная подвижность водорода при движении по телу зерна и по границам зерен. Определенный электрохимическим методом коэффициент диффузии D_H по границам зерен обычно на два порядка больше, чем по телу зерна.

4. Поверхность

Наиболее существенным дефектом твердого тела является его поверхность. Выше уже говорилось о влиянии окисления приповерхностного слоя ниобиевых образцов на насыщение их водородом. Поверхность является своего рода фильтром, пропускающим адсорбированные атомы водорода. Поэтому небольшие ее загрязнения чужеродными атомами существенно меняют энергетическую картину адсорбции и последующего акта внедрения водорода в металл. Наиболее существенное влияние оказывает поверхностный кислород, а в случае электрохимических процессов — адсорбированные по кислородному атому молекулы воды. В работе [65] методом электронно-стимулированной десорбции показано, что адсорбированный на поверхностях ниобия (110) и (100) кислород может быть десорбирован с помощью H^+ -ионов. При этом способность H^+ десорбировать кислород в электрохимическом процессе $H^+ + MO + e^- \rightarrow 2M + OH$ зависит от индексов плоскости: на менее плотноупакованной плоскости (111) скорость десорбции меньше.

Наиболее распространенным способом защиты поверхности наводороживаемого металла от окисления является нанесение на нее благородного металла, в частности палладия. Палладирование широко применяют при изучении водородопроницаемости мембран. Однако следует учитывать, что при создании контакта Pd/Nb электронная структура обоих переходных металлов изменяется [67]. При изучении поверхности (110) контакта Pd/Nb зарегистрировано значительное уменьшение плотности d -состояний Nb на уровне Ферми (E_F) после адсорбции палладия. Уменьшение плотности d -состояний должно снижать растворимость водорода в переходном металле, так как при поглощении водорода происходит взаимодействие s -электрона водорода с d -полосой металла.

На поверхности кристалла водород может находиться в двух формах связанного состояния (энергетический терм поверхности имеет два минимума). В случае одноцентровой адсорбции на первом слое атомов (r -тип адсорбции) связь H_{ads} с поверхностью наиболее слабая. Водород в r -форме способен диффундировать по поверхности, а в случае биллиардной упаковки плоскости (110) ниобия легко образовывать плоскостные адсорбционные структуры с различной периодичностью. Водород в s -состоянии (во втором слое поверхностных атомов) связан более прочно. В этом случае наименее плотноупакованные плоскости {111} легче формируют водородные структуры в s -состоянии. Скорость перехода адсорбированного атома водорода в s -состояние зависит от давления водорода на поверхности металла. Для монокристаллических образцов скорость прохождения адсорбированными атомами водорода межфазной границы сильно зависит от (hkl), причем кинетика наводороживания

определяется суперпозицией диффузионных процессов на поверхности и в объеме решетки ниобия. Согласно [68], вклад поверхностных процессов на плоскости (110) ниобия превалирует.

При условии заполнения поверхности Nb кислородом процесс его десорбции в результате наводороживания должен легче осуществляться с наиболее плотноупакованной грани (110) и хуже с грани (111). Для чистых ювенильных поверхностей, которые могут возникать после длительного десорбирующего воздействия наводороживания, следует, по-видимому, учитывать спин-спиновое взаимодействие адсорбированных атомов водорода. В случае антипараллельных спинов рекомбинация атомов водорода и его десорбция с поверхности протекают более легко.

V. ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИОБИЯ ПРИ НАВОДОРОЖИВАНИИ

Взаимодействие водорода с точечными и линейными дефектами, с границами зерен, а также с атомами матрицы (образование гидридов) приводит к изменению физико-механических свойств металла и нередко к хрупкому разрушению, даже без приложения к образцу внешних нагрузок. Так, в работах [69, 70] показано, что насыщение высококачистого поликристаллического прокатанного ниобия электролитическим водородом приводит к охрупчиванию образцов. В случае проволочных (диаметров 0,3 мм) образцов Nb с содержанием водорода $c_H \geq 0,03$ масс. % было найдено, что появление водородной хрупкости, которая зависит от величины предварительной деформации ϵ , связано с возникновением гидридной фазы. Водородная хрупкость при $\epsilon \leq 5\%$ возрастает, а при изменении ϵ от 5 до 98%, напротив, падает; автор [70] связывает это с формированием при высоких ϵ ячеистой дислокационной структуры, перестройка которой при наводороживании происходит довольно трудно.

Проведенные параллельно металлографический и рентгеноструктурный анализы [70] позволили выяснить причину таких изменений механических свойств ниобия: оно вызвано обратимым искажением кристаллической решетки матрицы на первой и второй стадиях наводороживания и образованием гидрида Nb_xH_y с большим параметром решетки на третьей стадии. Имея больший, чем у матрицы, удельный объем, гидрид, сосредоточиваясь вдоль определенных направлений $\langle hkl \rangle$, создает высокие напряжения, которые при повышении c_H способны вызвать самопроизвольное разрушение металла.

В работах [71, 72], где, пожалуй, наиболее подробно исследована водородная хрупкость, установлено, что охрупчивание сплавов Nb—H связано также с дислокационными эффектами при образовании частиц гидрида (преципитатов) у вершины развивающейся трещины. Водородная трещина является результатом возникновения высоких внутренних напряжений в металле, а частицы гидрида служат очагами зарождения разрушения, причем сплавам Nb—H с равномерно расположенными в матрице частицами присуща высокая пластичность. Изучение водородной хрупкости ниобия при растяжении образца непосредственно в колонне электронного микроскопа показало, что при малых c_H охрупчивание металла не происходит, что согласуется с результатами ранних исследований [69].

В работе [73] приводится простое соотношение, связывающее прирост длины водородных трещин Δl_H с характеристиками водородных преципитатов (частиц гидрида):

$$\Delta l_H = \frac{\pi r_b \gamma_0}{2bl_b} \quad (12)$$

где b — вектор Бюргерса дислокации, l_b — расстояние между водородными преципитатами, r_b — их радиус, γ_0 — поверхностная энергия водородного преципитата.

Водород-дислокационное взаимодействие оказывает определяющее влияние на рост трещины при знакопеременных нагрузках, т. е. в наибо-

лее опасных ситуациях, встречающихся в практике эксплуатации изделий из ниобия, которые работают в наводороживающих средах. Испытания листовых образцов Nb при 293 К и частоте цикла 4 Гц показали [74], что с увеличением c_H склонность к усталостному разрушению возрастает.

В случае поликристаллического материала большое влияние на водородную хрупкость, как это уже подчеркивалось выше, оказывают примеси, химически взаимодействующие с водородом. Загрязнение ниобия кислородом и азотом ($\sim 0,1$ ат.%) приводит к смещению критической температуры хрупкости в сторону более высоких температур. Так, эффект Портевена — Ле-Шателье [75] хорошо проявляется в кислородсодержащих образцах при $340 \div 394$ К. Он связан с торможением движения дислокаций кислородными атмосферами Снуга. Взаимодействие кислорода с водородом, по-видимому, должно оказывать значительное влияние на эффект Портевена — Ле-Шателье, так как, во-первых, водород-дислокационное взаимодействие способствует торможению движения дислокаций в насыщенной водородом решетке и, во-вторых, повышение подвижности атомов кислорода в анизотропно деформированной наводороживанием решетке снижает проявление этого эффекта.

Примеси замещения V, Mo и Ta ($\sim 3\text{--}5$ ат.%) решающим образом влияют на растворимость водорода P_M в ниобии [49]. Особенно значительно повышают P_M примеси ванадия. Это обусловлено, по мнению авторов работы [76], энергетически более выгодным взаимодействием водорода с примесями атомов замещения, имеющих меньший атомный радиус по сравнению с ниобием. Водород в этом случае понижает степень деформации решетки. Вместе с тем, как уже указывалось выше, в отличие от систем, содержащих примеси внедрения, здесь нет прямого химического взаимодействия M—H.

Несомненно, распределение примесей оказывает большее влияние на водородную хрупкость поликристаллов, чем монокристаллических образцов [76]. При одинаковых c_H различия в механических свойствах моно- и поликристаллов ниобия при растяжении проявляются при $291 \div 295$ К, причем положения минимумов на кривых температурных зависимостей механических характеристик близки к соответствующим положениям на температурных зависимостях внутреннего трения. Последнее свидетельствует о том, что за изменение механических характеристик ответственно водород-дислокационное взаимодействие. Максимумы на температурных кривых механических характеристик в области 300 К также близки к максимумам, характерным для γ -пиков на кривых внутреннего трения. Электронно-фрактографическое исследование поверхностей разрушения моно- и поликристаллов Nb показывает, что при высоких значениях c_H наблюдается фрагментация и типичный ячеистый отрыв [7], более характерный для поликристаллических образцов. Образование «речного узора» при наличии водородной хрупкости на фрактограмме характерно для испытаний при низких температурах (77 К).

Таким образом, изменение механических характеристик ниобия является результатом инициируемой наводороживанием перестройки структуры металла на разных структурных уровнях.

VI. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ

Перейдем к рассмотрению коррозионно-электрохимического поведения ниобия в различных электролитах и роли в этих процессах индуцируемых наводороживанием структурных изменений.

1. Кинетика и механизм коррозионно-электрохимических процессов на поверхности ниобия в кислых средах

Электрохимические исследования ниобия в кислых средах были начаты сравнительно недавно. Наибольшее количество опубликованных данных касается изменений перенапряжения водорода (η) на ниобии в кислых средах. Это вызвано тем, что ниобий и его сплавы являются пер-

спективными материалами для процессов электролитического получения водорода путем электролиза водных растворов. Зависимость потенциала ниобиевого окисленного электрода при 298 К от pH раствора может быть описана соотношением

$$\varphi = \varphi_{\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}}^0 - 0,0591\text{pH} \quad (13)$$

из которого следует, что такую систему можно применять как индикаторный электрод [77]. Равновесный потенциал этой системы в буферных средах с $\text{pH} \sim 2$ устанавливается через 15—20 мин. Согласно данным [77], ниобиевый электрод, после механической полировки или анодной обработки его поверхности, может быть использован для потенциометрического окислительно-восстановительного титрования в растворах с $\text{pH} \leq 10$. Хорошая обратимость бинарной системы $\text{Nb} - \text{H}$ при циклическом наводороживании позволяет использовать Nb-электрод в качестве электротеплового резистора [78].

Анодные характеристики ниобия, являющегося вентильным металлом, оксид которого обладает полупроводниковыми свойствами, а также его сплавов исследованы менее подробно. Анодный оксид, как уже подчеркивалось выше, играет определяющую роль в обменных процессах металл — электролит. Изучение Nb и сплава $\text{Ni} - \text{Nb}$ в аморфном и кристаллическом состояниях показало [79], что на аморфном сплаве образуется бездефектная оксидная пленка, обладающая повышенной электронной проводимостью. Это способствует поддержанию аморфного сплава $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ в устойчивом пассивном состоянии. В кислых растворах ниобий при анодной поляризации хорошо пассивируется. Согласно [80], стационарная коррозия Nb в пассивном состоянии контролируется структурой оксида и связана с его переформированием и разрушением. Переформирование оксидного слоя при электрохимическом воздействии обусловлено, по мнению автора работы [81], с переносом ионных дефектов, которыми являются некоординированные атомы металла и кислорода. Образование этих дефектов происходит на межазатомных границах металл — оксид и оксид электролит, а перенос дефектов в собственно оксидной пленке осуществляется переключением оборванных связей на атомах металла и кислорода.

В последнее время Nb используют не только как карбидообразующую добавку, но и в больших количествах как компонент, способствующий росту аустенитного зерна и повышению склонности металла к пассивации [82—86]. В щелочных растворах, как следует из диаграммы Пурбэ для системы ниобий — вода, оксидные пленки на поверхности ниобия неустойчивы, и ниобий корродирует с высокой скоростью. На покрытие кислородом поверхности Nb существенное влияние оказывают анионы электролита (SO_4^{2-} , галид-ионы), а также частицы поверхностно-активных веществ, способствующие изменению энергии связи Nb — O. Так, сера, нанесенная на поверхность ниобия, существенно ослабляет связь адсорбированных атомов кислорода с поверхностью. По данным авторов работы [87], это связано с тем, что центры адсорбции кислорода и серы совпадают.

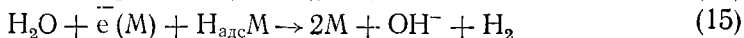
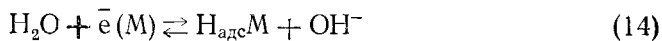
Таким образом, на окисленной поверхности Nb-электрода водород адсорбируется в высокой степени обратимо. Обратимость может нарушаться в результате адсорбции анионов фона или гидридообразующих элементов. Полное растворение оксида ниобия Nb_2O_5 , по-видимому, возможно лишь в существенно неравновесном катодном процессе.

2. Электрохимическая характеристика ниобия в катодной области потенциалов

В ранних работах [88—90] было исследовано перенапряжение водорода на ниобии и установлено, что зависимости η от катодного тока i_k и pH можно описать в терминах теории замедленного разряда. При $i_k = \text{const}$ на ниобии происходит сильное изменение потенциала φ во времени; стабилизация наступает после 3-х часовой катодной поляризации.

Это прежде всего обусловлено восстановлением при катодной поляризации тонких пленок Nb_xO_y .

Из поляризационных измерений следует, что природа щелочи (NaOH , KOH , LiOH), в отличие от концентрации электролита, практически не влияет на перенапряжение [90]. Поскольку свободная энергия адсорбции атомарного водорода на ниобии велика, реакция выделения водорода контролируется стадией электрохимической десорбции:



При степенях заполнения поверхности Nb атомарным водородом $\theta_{\text{H}} \sim 1$ уравнение перенапряжения имеет вид:

$$\eta = k_{15} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} + \frac{RT}{F} \ln i_k \quad (16)$$

где $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и a_{OH^-} — активности воды и гидроксид-ионов соответственно, F — число Фарадея, α — коэффициент переноса, k_{15} — константа скорости реакции (15), R — универсальная газовая постоянная.

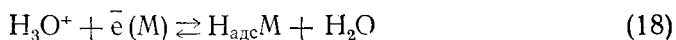
Это уравнение хорошо согласуется с экспериментальными данными [91]: зависимость η от $\ln[a_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \cdot a_{\text{OH}^-}]$ линейна, причем угол наклона прямой (b_k) близок к теоретическому. Авторы работ [88—90] отмечают также скачкообразное изменение перенапряжения водорода на ниобии под влиянием предварительной катодной обработки поверхности; связывают это явление с дискретным изменением параметра решетки Nb при наводороживании и с образованием гидридов. После длительного наводороживания (~ 30 ч при $i_k = 100 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$) параметр решетки a стабилизируется, что приводит к установлению постоянного значения η , причем чем больше i_k , тем быстрее прекращается изменение η .

Исследования электрохимических свойств границы раздела ниобий — сернокислый электролит показали [89], что в результате катодной поляризации электрическая емкость двойного слоя (C_d) на Nb довольно быстро (за 0,5 ч при $i_k = 100 \div 250 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$) возрастает с 50—60 до 80 $\text{мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$. Такой рост C_d объясняют [89] не фазовыми превращениями в приповерхностном слое Nb , а восстановлением тонких оксидных слоев, образующихся на металле в результате предшествующей анодной обработки образца. Микротвердость HV наводороженных слоев Nb постепенно росла и стабилизировалась через 10—15 ч после начала катодной поляризации, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Скачкообразное изменение тока (осцилляции) в щелочных растворах также характерно для хорошо пассивирующихся $4d$ -металлов. В этом случае для реакции выделения водорода кинетическое уравнение имеет вид:

$$i_k = i_0 \cdot \exp \left[- \frac{(1-\alpha) F \eta}{RT} \right] \quad (17)$$

где i_0 — ток обмена. Наблюдаемые обычно осцилляции i_k при высоких значениях η связывают с омическими изменениями в прикатодном слое, а именно с колебаниями сопротивления в слое электролита при периодическом накоплении молекулярного водорода и ионов Nb^{3+} [92].

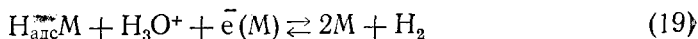
Вычисление энергии активации растворения водорода в Nb в растворах H_2SO_4 температурно-кинетическим методом Горбачева дало значения 44,0 [88, 89] и 47,3 кДж/моль [93]. Выделение водорода в этом случае соответствует протеканию процесса Фольмера:



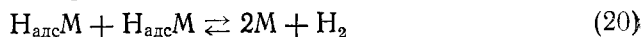
Таким образом, кинетика и механизм реакции выделения водорода на поверхности Nb -электрода существенно зависят от образования гидридной фазы в приповерхностном слое. Механизм элементарного акта осложняется изменением электронной структуры поверхности, на которой находится адсорбированный водород. Перенапряжение реакции вы-

деления водорода на гидриде существенно зависит от степени насыщения приповерхностного слоя водородом и от интенсивности катодного процесса.

В [94] рассмотрены три возможных механизма реакции выделения водорода на ниобии. Первый из них включает процесс Фольмера (18), лимитирующий скорость выделения водорода, с последующей быстрой стадией (процесс Гейровского — Хориути):



Второй механизм включает быструю реакцию Фольмера (19), за которой следует медленная стадия (процесс Тафеля):



Этот механизм контролируется рекомбинацией $\text{H}_{\text{адс}}$, поэтому скорость выделения водорода не зависит от электродного потенциала. Третий механизм предполагает протекание быстрой реакции Фольмера (18) с последующей медленной реакцией Гейровского — Хориути (19). В этом случае катодный ток описывается выражением:

$$i_k = k_c a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) F \varphi}{RT} \right] \quad (21)$$

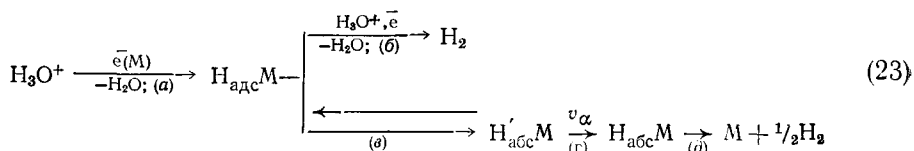
где k_c — константа скорости, $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ — активность H_3O^+ . Согласно уравнению (21), наклон поляризационной кривой $(\partial \varphi / \partial \lg i_k)_{\text{pH}, T} = 2,3RT / (1 - \alpha)F$, а порядок реакции по OH^- -ионам $(\partial \lg i_k / \partial \text{pH})_{\varphi, T} = 1$. Эти параметры характерны как для поли-, так и для монокристаллических образцов.

Адсорбированный водород может не только удаляться с поверхности металла, но и, как указывалось выше, переходить в состояние внутренней адсорбции под электронной поверхностью М (s-форма), а затем диффузионным путем перераспределяться в приповерхностном слое [95]:



Здесь $k_{\text{абс}}$ и $k_{\text{адс}}$ — соответственно константы скорости абсорбции водорода металлом и его адсорбции на поверхности из объема металла.

В общем случае схема катодного процесса выделения водорода в кислых средах выглядит следующим образом [95]:



Здесь v_α — поток диффузии атомов водорода в глубь металла, $\text{H}'_{\text{абс}}\text{M}$ и $\text{H}_{\text{абс}}\text{M}$ — абсорбированный водород на и под поверхностью металла. Часть водорода образует молекулы и уходит в электролит, а другая часть внедряется в металл, где может либо формировать твердый раствор, либо оказаться связанной в гидридную фазу. Согласно [96], стадия (в) уравнения (23) считается равновесной, т. е. находящийся в состоянии адсорбированный водород удаляется путем электрохимической десорбции по уравнению (19). Для абсорбированного водорода, поглощенного металлом, могут возникнуть две ситуации: 1) весь абсорбированный водород оказывается связанным в виде гидрида; 2) химическая связь М—Н не образуется, и при пересыщении приповерхностного слоя водородом начинается процесс десорбции (стадия (д)), когда водород вновь выходит на границу раздела металл — электролит и участвует в реакции (19) электрохимической десорбции [96]. Наконец, возможно одновременное протекание этих двух процессов, когда устанавливается определенное квазиравновесное состояние, характеризующееся медленным распадом гидридного слоя и выделением водорода на

границе раздела металл — электролит. Следует отметить, что водород, образующий твердые растворы, десорбируется не на всей поверхности металла, а на определенных активных центрах; как правило, это выходы линейных и плоскостных дефектов на поверхность металла.

При формально-кинетическом рассмотрении схемы (23) соотношение скоростей определенных стадий должно влиять на общий баланс внедренного в металл и удаленного электрохимическим путем водорода. Экспериментальные данные для гидридообразующего металла хорошо согласуются с механизмом роста гидридного слоя и связывания абсорбированного водорода в гидрид. В солянокислом растворе величина b_k в результате наводороживания возрастает [88, 89]. Изучение частотной зависимости импеданса [89] позволяет заключить, что стадию (θ) можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию.

Обобщая этот раздел, следует заключить, что при малых c_H в приповерхностном слое и соответственно малых временах катодной поляризации скорость реакции выделения водорода контролируется замедленным разрядом (18). При большой длительности катодного процесса (высоких степенях наводороживания) следует учитывать формирование химической связи Nb—H, понижение энергии уровня Ферми E_F и «облагораживание» металла в связи с заполнением d -полосы переходного металла s -электронами водорода. Распад пересыщенного твердого раствора или разложение гидрида Nb_xH_y оказывает влияние на электрохимический процесс на поверхности металла, в результате чего возрастает скорость образования молекул водорода, а возможно и его электрохимической десорбции.

3. Электрохимические характеристики ниобиевого электрода при анодной поляризации

Рассмотрим далее сопряженный с реакцией выделения водорода анодный процесс. Основным процессом, протекающим при анодной поляризации, является образование на аноде слоя оксида. Начальные стадии взаимодействия кислорода с чистой поверхностью монокристалла Nb изучали авторы работы [97], которые методом молекулярного пучка оценивали изменение коэффициента прилипания атомов кислорода (отношение полного количества сорбированных атомов кислорода к числу поверхностных атомов металла на грани (110) ниобия) в зависимости от θ_H и T . Установлен сложный многостадийный характер адсорбции кислорода на грани (110), которая контролируется диффузией атомов кислорода в глубь кристалла. Таким образом, на наиболее плотноупакованной грани (110) ниобия адсорбция кислорода в s -состоянии возможна лишь после достижения больших степеней заполнения поверхности кислородом (θ_0) и кооперативных латеральных смещений первого слоя атомов Nb. При малых θ_0 на чистой поверхности поли- и монокристаллического Nb при 293–295 К образуется сначала очень тонкий ($l \sim 0,5$ нм) слой оксида Nb_xO_y ($x=1, y \leq 1$), а затем при $l > 2$ нм формируется слой Nb_2O_5 [98].

Рост оксидных слоев, обладающих ионной проводимостью в электролитах при анодной обработке, является результатом химического диффузионного процесса в оксиде нестехиометрического состава. По [81], в растущем оксидном слое ионный перенос осуществляется за счет положительно и отрицательно заряженных ионов NbO_2^+ и NbO_2^- путем «переключения» оборванных связей на атомах кислорода и ниобия. Образование NbO_2^+ происходит на границе раздела металл — оксид, а NbO_2^- — на границе оксид — раствор. Кинетика процесса формирования на аноде слоя оксида в большой степени определяется внешними условиями в электролите (параметрами анодной обработки, pH и концентрацией раствора).

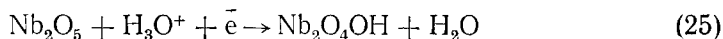
При длительной катодной обработке ниобия на его поверхности в результате перколяционного процесса образуется слой гидридов. Неравномерное восстановление оксидной пленки этому процессу препятствует.

В [99] эллипсометрическим методом исследованы изменения, происходящие в оксидных пленках, образованных на воздухе или путем анодного оксидирования ниобиевого электрода, а также изменения в гидридном слое, предварительно сформированном с помощью катодной обработки в широком интервале электродных потенциалов.

Изучение кинетики формирования анодного оксида на ниобии емкостным методом [100] в разбавленных растворах солей, кислот и оснований показывает, что потенциал формирования оксида (φ_{ox}) изменяется во времени при 293 ÷ 333 К линейно. Авторы [100] установили, что при условии 100%-ного выхода по току в процессе анодного окисления рост толщины оксидной пленки l подчиняется уравнению Юнга:

$$l = k\varphi_{ox} \quad (24)$$

причем константа скорости формирования $k = 2,6$ нм/В зависит от температуры и плотности анодного тока (i_a). При анодной поляризации Nb-электрода, покрытого слоем гидридов, последние разлагаются и вновь образуется оксидная пленка. Катодная обработка Nb-электрода, имеющего на поверхности анодную оксидную пленку, не сразу приводит к образованию под этой пленкой слоя гидридов. По данным оптической спектроскопии, даже при длительной катодной обработке на слое гидридов может оставаться тонкая оксидная пленка [99]. Процесс перестройки анодного оксида при наводороживании, согласно [101], осуществляется по электронно-протонному механизму со снижением валентности Nb:



Формирующийся в результате реакции (25) промежуточный продукт характерен для анодной обработки Nb в щелочных растворах, поскольку продолжающийся в катодном процессе разряд водорода повышает электронную проводимость оксида Nb_2O_5 ; при этом следует учитывать также электроноакцепторный характер ионов Nb^{4+} .

Анодное оксидирование Nb-электрода в щелочных растворах KOH приводит к образованию на поверхности не только Nb_2O_5 , но и диоксида ниобия NbO_2 [102]. В работе [103] анодный оксид формировали в 1 N растворах HCl, HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 . Было установлено, что при постоянном значении i_a поляризация Nb-электрода растет по времени. Наиболее совершенный анодный оксидный слой образуется в фосфорнокислом растворе, причем, как показано в [81], увеличение напряженности электрического поля, повышающее защитные свойства Nb_xO_y , обусловлено изменением E_a , а не внедрением PO_4^{3-} в оксидную пленку. Однако анионный состав раствора при анодной поляризации ниобия оказывает определенное влияние на химический состав анодного оксидного слоя. В [104] отмечено, что анодная пленка, полученная в 10 M растворе H_3PO_4 при $i_a = 10^4 \div 10^6$ А · м⁻², содержит примеси фосфора (до 0,95 мг · см⁻²). Частичное включение PO_4^{3-} -ионов в анодный оксидный слой, по-видимому, обеспечивает его высокое структурное совершенство. Наиболее активно анодный процесс растворения протекает в растворах, содержащих ионы F^- , так как в этих условиях кислород в анодном оксидном слое замещается на F^- , сродство которого к Nb больше. Высока также скорость растворения фторидных соединений ниобия.

Интересные закономерности анодного поведения сплава $Nb_{25}Ni_{75}$ в сернокислых растворах установлены в [104]. Как никель, так и ниобий в отдельности в сернокислых растворах, содержащих галогенид-ионы (Hal^-), при анодной поляризации активно растворяются. Однако сплав в этом растворе достаточно быстро пассивируется. По мнению авторов работы [104], атом Nb, находясь еще в составе решетки металла, окисляется, что снижает его активность (подвижность NbO_2^+ низка), и в результате не переходит в раствор, а накапливается на поверхности, формируя пассивирующую оксидную пленку. Эта пленка состоит из смешанного оксида; состав и свойства ее определяются коррозионно-кинетическими характеристиками компонентов.

Если ниобий легировать добавками благородных металлов, то пассивирующие оксиды будут обладать еще большим химическим сопротивлением и скорость анодного процесса уменьшится [105]. Введение в электролит иона Cl^- увеличивает i_a . Добавление $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в кислый водный раствор, содержащий ионы Hal^- , приводит к снижению количества адсорбированных и включающихся в анодную оксидную пленку активирующих анионов [106]. В соответствии с этим, добавление воды в спиртовые растворы бромидов увеличивает скорость процесса активного растворения Nb, а введение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в водные растворы, напротив, затрудняет его. При определенных соотношениях спирта и воды может наступать полностью пассивное состояние Nb-электрода.

Скорость анодного растворения существенно зависит от pH. Было установлено [107], что i_a при $\text{pH} > 11,3$ практически не зависит от концентрации ионов $\text{c}_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Процесс контролируется реакциями (14) и (15), скорость его при $\theta_{\text{H}} \rightarrow 1$ можно определить из уравнения вида (21).

Таким образом, при формировании анодного оксидного слоя анионы раствора (в большей степени ионы Hal^-) могут внедряться в этот слой и изменять коррозионную стойкость ниобия и его сплавов. Химическое сродство анионов фона к Nb во многом определяет его коррозионную стойкость в агрессивных средах; повысить химическое сопротивление Nb можно не только объемным, но и поверхностным легированием катодными добавками. Легирование приповерхностных слоев подвергнутого анодной обработке Nb осуществляют из кислых растворов, содержащих примеси Mo, W, Cr, Zr, которые повышают защитные свойства анодного оксидного слоя на Nb [108].

4. Коррозионное поведение ниобия в кислых средах

Известно сравнительно мало экспериментальных результатов электрохимических исследований коррозионного поведения ниобия и его сплавов в агрессивных средах. В работе [109] исследовано коррозионное поведение Nb в солянокислых водных растворах. Изменение скорости коррозии K во времени носит затухающий характер. При повышении температуры от 305 до 373 К величина K в начальные моменты времени увеличивается в ~ 20 раз, однако через 60 сут после начала коррозионного процесса K практически не зависит от T и составляет 10 мкм/сут. В этом же диапазоне температур в 1 N растворе HCl ниобий можно считать абсолютно стойким металлом [109]. Энергия активации процесса растворения в системе HCl/Nb составляет 50—90 кДж/моль. Изменения физико-механических и коррозионно-электрохимических характеристик Nb в результате наводороживания без формирования гидридных фаз не имеют определяющего значения для коррозионной стойкости ниобия в средах с $\text{pH} > 1$, и последняя может даже несколько увеличиваться [110].

Коррозионная стойкость бинарных сплавов на основе ниобия, а также сплавов, легированных катодными присадками, может быть существенно выше, чем у чистого Nb. Так, в [111] исследована коррозионная стойкость бинарных сплавов Nb—Ta и показано, что в растворах H_2SO_4 , HCl и HNO_3 они находятся в пассивном состоянии в широком интервале потенциалов и температур (373÷523 К). Позднее этот результат был подтвержден в работе [112]. Повышения коррозионной стойкости сплавов Nb—Ta можно добиться высокотемпературным отжигом, в результате которого на поверхности возникает смесь пентаоксидов Nb и Ta. Химическое сопротивление $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, содержащего Nb, существенно выше, чем $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ с примесями Ta. Без заметного ухудшения коррозионной стойкости в тантал можно вводить до 50 ат. % ниобия [112]. Дополнительное легирование этих сплавов палладием и платиной позволяет рекомендовать их в качестве конструкционных материалов для оборудования, работающего в весьма агрессивных средах.

Коррозионная стойкость ниобия, легированного рутением и молибденом, исследована в работах [113, 114]. Легирование ниобия рутением вызывает уменьшение i_a и расширение области потенциалов, в которой

сохраняется устойчивое пассивное состояние. Измерение потери массы этих сплавов в 1—10 N растворах H_2SO_4 показало, что скорость коррозии крайне мала и составляет 10^{-4} мм/год ($\sim 3 \cdot 10^{-4}$ мкм/сут) [113]. Таким образом, коррозионная стойкость ниобия и его сплавов в серноокислых растворах несколько ниже, чем в серноокислых. По-видимому, это объясняется влиянием ионов Hal^- на структуру и свойства оксидных пленок на ниобии; ион SO_4^{2-} обладает гораздо меньшей поверхностной активностью.

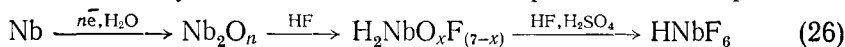
Снижения скорости коррозии ниобия можно добиться легированием его 5—10 масс. % молибдена или вольфрама. В 4 %-ной H_2SO_4 для чистого ниобия $K=2,2$ г/м²·ч, а для сплавов Nb—Mo и Nb—W она составляет 0,2—0,4 г/м²·ч. Однако эти бинарные сплавы обладают низкой пластичностью и требуют дополнительного легирования. Введение небольших количеств циркония (0,003—0,1 масс. %), улучшающих пластичность, приводит также к дополнительному увеличению коррозионной стойкости, так как оксидные слои в этом случае обладают более совершенной структурой.

Широкое распространение в ядерной энергетике и различных отраслях промышленности получил сплав Zr+2,5 ат. % Nb, коррозионная стойкость которого исследовалась в работе [116]. Введение указанного количества ниобия вызывает ощутимое снижение коррозионной стойкости циркония. Вместе с тем склонность к наводороживанию у такого сплава падает. Таким образом, сплав Zr+2,5 ат. % Nb имеет преимущество перед сплавами циркалой-1 и циркалой-2 в отношении водородной хрупкости, однако уступает им по химической стойкости. Это связано, как подчеркивалось выше, со структурой поверхностных оксидных пленок. В настоящее время актуальным является поиск эффективных ингибиторов коррозии данного сплава.

5. Влияние анионов фона на коррозионное поведение ниобия в кислых средах

Естественно, наиболее сильное влияние на структуру пассивирующих слоев оксидов ниобия должны оказывать ионы Hal^- . Происходит процесс «заражения» активирующим ионом галогена пассивной оксидной пленки [116] и снижение потенциалов активного растворения. Исследованию этих процессов посвящен ряд работ, в которых показано, что из всех галогенид-ионов ионы F^- являются наиболее активными депассиваторами.

При анодном растворении ниобия в серноокислых электролитах, содержащих добавки HF, по мнению авторов работ [117—119], на аноде осуществляются следующие химические и электрохимические процессы:



причем x убывает от 7 до 0 по мере удаления от поверхности металла. Из уравнения (26) следует, что на поверхности Nb-электрода образуется пленка оксифторида ниобия. Ее образование сопровождается осцилляциями тока на анодных поляризационных кривых. Величина n колеблется от 4,65 до 4,95, т. е. образуются нестехиометрические оксиды ниобия, обладающие довольно низкими диэлектрическими свойствами. Формирование слоя Nb_2O_5 зависит от скорости доставки кислорода к поверхности электрода и наблюдается при токах больше предельного. В Hal^- -содержащих средах катодно-активированный Nb-электрод растворяется с большей скоростью. Предварительная катодная поляризация, вызывающая увеличение pH прикатодного слоя раствора, способствует формированию более катионопроницаемых оксидных структур, в результате чего K быстро возрастает [120].

Влияние ионов Cl^- в кислых средах приводит к утрате диэлектрических свойств поверхностными анодными оксидами ниобия, по-видимому, за счет замещения O на Hal^- в пленке. Эффективность разряда ионов Cl^- на поверхности сплава $Ni_{60}Nb_{40}$ увеличивается при его аморфизации,

что способствует росту химической стойкости сплава в хлоридных растворах [81]. При анодной поляризации ниобия в солянокислом растворе, содержащем $0,05 \div 10$ моль/л Cl^- , наблюдается снижение эффективности роста оксидной пленки, что, по мнению авторов работы [121], связано с депассивирующим действием адсорбирующихся ионов Cl^- .

На стадийный характер растворения ниобия указывается во многих работах. Это связано с переформированием анодных оксидных слоев с течением времени и с десорбцией частиц электролита. Более сложные электрохимические системы, содержащие кроме анионов фона различные органические молекулы, затрудняют активацию ниобия ионами Hal^- [106, 122]. Так, при участии ионов Br^- в водных растворах, содержащих CH_3OH , образуются растворимые комплексные соединения $[\text{Nb}(\text{OCH}_3)_m\text{Br}_n]^{x+}$. Адсорбция органических молекул (например, ингибиторов коррозии) вызывает снижение количества включаемых в анодный оксидный слой агрессивных ионов галогена и соответственно величины K .

В заключение следует подчеркнуть, что ионы галогенов способствуют локальному депассивированию поверхности Nb, которое возможно на активных центрах с пониженной энергией адсорбции. Практическая важность этого явления очевидна, так как большинство конструкций, изделий и аппаратов в химической промышленности эксплуатируются в наводороживающих средах, содержащих ионы галогенов.

Снижение коррозионной стойкости ниобия и сплавов на его основе во многом определяется изменением структуры пассивирующих оксидных слоев, которая, в свою очередь, зависит от деформационного состояния, концентрации и топологии дефектов приповерхностного слоя, а также от кристаллографии корродирующей поверхности. Наводороживание способствует не только растворению оксидных слоев, но и вызывает существенное разупорядочение приповерхностного слоя благодаря активному взаимодействию водорода с дефектами металла. Необходимо дальнейшее развитие теоретических и экспериментальных исследований о реконструкции поверхности при наводороживании и фазовых превращениях в приповерхностных слоях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967.
2. Sieverts A. Z. Phys. Chem., 1911, B. 77. S. 591.
3. Водород в металлах/Под ред. Алефелда Г., Фелькля И. М.: Мир, 1981, т. 1, 2.
4. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1974.
5. Старк Дж. П. Диффузия в твердых телах. М.: Энергия, 1980.
6. Welter J. M., Pick M. A., Schober T., Hauck J., Fenzl H. J., Wenzl H. Hydrogen in Metals. Proc. II Int. Congr. (Paris, 1977). Oxford, 1978, v. 2, p. 1d3/1.
7. Шобер Т., Вецль Х. В кн.: Водород в металлах, т. 2. М.: Мир, 1981, с. 17.
8. Schober T. Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals. Proc. NATO Int. Symp. (Richmond, 1982). New York — London, 1983, p. 1.
9. Hall K. Ibid., p. 11.
10. Köbler U., Welter J.-M. J. Less-Common Metals, 1982, v. 84, p. 225.
11. Pick M. A. Ber. Kernforschungsanlage Julich, 1973, № 951, S. 89.
12. Pick M. A., Bausch K. (J. Phys. (F): Metal Phys., 1976, v. 6, p. 1751.
13. Zabel H., Peisl H. Phys. Stat. Sol., 1976, v. A37, p. K67.
14. Schober T. Ibid., 1975, v. A29, p. 395; 1975, v. A30, p. 107.
15. Соменков В. А., Гурская А. В., Землянов М. Г., Кост М. Е., Черноплеков Н. А., Чертков А. А. Физика твердого тела, 1968, т. 10, с. 1355.
16. Schober T., Pick M. A., Wenzl H. Phys. Stat. Sol. (A), 1973, v. 18, p. 175.
17. Соменков В. А., Петрунин В. Ф., Шильштейн С. Ш., Чертков А. А. Кристаллография, 1969, т. 14, с. 617.
18. Соменков В. А. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1972, B. 76, S. 733.
19. Маккей К. М. Водородные соединения металлических элементов. М.: Мир, 1968.
20. Mutsumi T., Toshikatsu M., Motoji J. Metall Transaction, 1983, v. A14, p. 151.
21. Вагнер Х. В кн.: Водород в металлах, т. 1. М.: Мир, 1981, с. 56.
22. Zabel M., Peisl J. Hydrogen in Metals. Int. Meeting. Prepr. Paper and Program, v. 1. Munster, 1979, S. 1, p. 10.
23. Shirley A. J., Hall C. K. Acta Metallurgica, 1984, v. 32, p. 49.
24. Bauer G., Seitz E., Horner H. Solid State Commun., 1975, v. 17, p. 161.
25. Гогель В. К., Халдеев Г. В. Физика металлов и металловедение, 1984, т. 57, с. 535.
26. Соменков В. А., Шильштейн С. Ш. Фазовые превращения водорода в металлах. Препринт ИАЭ им. И. В. Курчатова. М., 1978, с. 80.

27. Паршин П. П., Землянов М. Г. Физика твердого тела, 1981, т. 23, с. 2136.
28. Qi Zh., Völkl J., Lässer R., Wenzl H. J. Phys. (F): Metal Phys., 1983, v. 13, p. 2053.
29. Пайсл Г. В. В кн.: Водород в металлах, т. 1. М.: Мир, 1981, с. 69.
30. Кер К. Там же, с. 238.
31. Tonks D. L., Silver R. N. Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals. Proc. NATO Int. Symp. (Richmond, 1982). New York — London, 1983, p. 543.
32. Wipf H. DIMETA-82: Diffusion in Metals and Alloys. Proc. Int. Conf. (Tihany, 1982). Aedermannsdorf, 1983, p. 209.
33. Wagner H., Horner A. Adv. Phys., 1974, v. 23, p. 587.
34. Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. М.: Metallургия, 1978.
35. Катрич Н. П., Будников А. Т. Поверхность, 1984, т. 3, № 6, с. 123.
36. Seeger A. In: Handbuch der Physik. Berlin: Springer Verlag, 1955, B. 7. S. 383.
37. Верт Ч. В кн.: Водород в металлах, т. 2. М.: Мир, 1981, с. 380.
38. Berk N. F. Bull. Amer. Phys. Soc., 1983, v. 28, p. 451.
39. Zapp P. E., Birnbaum H. K. Acta Metallurgica, 1980, v. 28, p. 1275.
40. Huang K. F., Granato A. V., Birnbaum H. K. Electronic Structure and Properties of Hydrogen Metals. Proc. NATO Int. Symp. (Richmond, 1982). New York — London, 1983, p. 133.
41. Скакун Н. А., Светашов П. А., Сторишко В. Е., Страшинский А. Г. Физика твердого тела, 1984, т. 26, с. 3188.
42. Qi Zh., Völkl J., Wipf H. Scripta Metallurgica, 1982, v. 16, p. 859.
43. Sakamoto Y. Trans. Japan. Inst. Metals, 1984, v. 25, p. 244.
44. Wipf H., Neumaier K. Electronic Structure and Properties of Hydrogen Metals. Proc. NATO Int. Symp. (Richmond, 1982). New York — London, 1983, p. 485.
45. Wipf H., Neumaier K. Phys. Rev. Letters, 1984, v. 52, p. 1308.
46. Pick M. A., Welch D. O. Hydrogen in Metals. Int. Meeting, Prepr. Paper and Program, v. 1. Munster, 1979, S. 1, p. 34.
47. Akichiko J., Masahiro K., Tadao S. J. Less-Commun Metals, 1977, v. 55, p. 9.
48. Matsumoto T. J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 42, p. 1583.
49. Sasaki Y., Amano M. Hydrogen Metals. Proc. II Int. Congr. (Paris, 1977). Oxford, 1978, v. 1, p. 3c3/1.
50. Magerl A., Rush J. J., Rowe J. M., Richter D., Wipf H. Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals. Proc. NATO Int. Symp. (Richmond, 1982). New York — London, 1983, p. 171.
51. Manninen M., Puska M. J., Niemine R. M., Jena P. Phys. Rev. (B): Condens. Matter, 1984, v. 30, p. 1065.
52. Richter D., Rush J. J., Rowe J. M. Phys. Rev., 1983, v. 27, p. 6227.
53. Magerl A., Rush J. J., Rowe J. M., Richter D., Wipf H. Ibid., p. 927.
54. Bockris J. O. M., Beck W., Genshaw M. A. Acta Metallurgica, 1971, v. 19, p. 1209.
55. Hirth P. P., Carnahan B. Ibid., 1978, v. 26, p. 1795.
56. Rodrigues J. A., Kirchheim R. Scripta Metallurgica, 1972, v. 6, p. 1065.
57. Mintz M. H., Bloch J. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 6569.
58. Kuramochi N., Mizubayashi H., Okuda S. Phys. Stat. Sol., 1983, v. A77, p. 633.
59. Kuramochi N., Mizubayashi H., Okuda S. Ibid., 1984, v. A85, p. 121.
60. Shibata K., Koizumi M. Trans. Japan. Inst. Metals, 1980, v. 21, p. 639.
61. Yoshinari O., Koizumi M. Acta Metallurgica, 1982, v. 30, p. 1987.
62. De Lima F., Benoit W. Phys. Stat. Sol., 1981, v. A67, p. 565.
63. Pfeil Z. B. Proc. Roy. Soc., 1926, v. A112, p. 182.
64. Глебовский В. Г., Ломейко В. В., Москвин С. И., Семенов В. И., Винников Л. Я. Физика металлов и металловедение, 1982, т. 54, с. 774.
65. Weng S.-L., Kammerer O. F. Phys. Rev. (B): Condens. Matter, 1982, v. 26, p. 2281.
66. Tsuru T., Latanision R. M. Scripta Metallurgica, 1982, v. 16, p. 575.
67. Kumar V., Benneman K. H. Phys. Rev. (B): Condens. Matter, 1983, v. 28, p. 3138.
68. Yamawaki M., Namba T., Kiyoshi T., Kanno M. J. Nucl. Mater., 1984, v. 122—123, p. 7.
69. Аронс В. И., Мигай Л. Л., Жук Н. П., Рыбаков Б. Н. Защита металлов, 1972, т. 10, с. 729.
70. Аронс В. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: Московский ин-т стали и сплавов, 1975.
71. Gahr S., Grossbeck M., Birnbaum H. K. Acta Metallurgica, 1977, v. 25, p. 125.
72. Grossbeck M., Birnbaum H. K. Ibid., 1977, v. 25, p. 135.
73. Donovan A., Burger R. J., Azsenaault R. J. Metall Transaction, 1981, v. A12, p. 1917.
74. Fariabi S., Collins A. L. W., Salama K. Ibid., 1982, v. A13, p. 701.
75. Park S. C., Beckerman L. P., Reed-Hill R. E. Ibid., 1983, v. A14, p. 463.
76. Farahani M. M., Attia F., Salama K. Ibid., 1981, v. A12, p. 631.
77. Gomes M. A. B., Bulhoes L. O. S. J. Electroanal. Chem., 1984, v. 165, p. 289.
78. Welter J.-M. J. Appl. Phys., 1984, v. 56, p. 850.
79. Скворцова И. Б., Томашов Н. Д., Ковнеристый Ю. К., Осипов Э. К., Трофимова Е. А. Защита металлов, 1984, т. 20, с. 613.
80. Heusler K. E. Dechema Monogr., 1983, v. 93, p. 193.
81. Одынец Л. Л. Электротехника, 1984, т. 20, с. 463.
82. Hemptenmacher J., Grabke H. J., Onel K. Corrosion and Mechanical Stress High Temperature. Proc. Europ. Symp. (Petten, 1980). London, 1981, p. 61.
83. Вахита С., Акихиро С. Яп. заявка 112447/56 (1981); РЖ «Коррозия и защита от коррозии», 1983, 9K137.

84. Czepiel J., Czyzowicz S., Drozd W., Polek K., Gula T., Jura S., Kaluza F., Kubit B., Marcinkowska J., Sakwa W. Пат. ПНР 111628 (1981); Там же, 1982, 11K207.
85. Gondolf E. Заявка ФРГ 3037954 (1982); Там же, 1983, 4K215.
86. Синьити М., Кацутаро А., Дзюнъити С., Кодзи Т. Яп. пат. 57-8859 (1982); РЖ «Металлургия», 1983, 71961.
87. Кичигин В. И., Кавардаков Н. И., Кузнецов В. В. Электрохимия, 1982, т. 18, с. 1059.
88. Ротинян А. Л., Кожевникова Н. М. Журн. физ. химии, 1963, т. 37, с. 1818.
89. Кожевникова Н. М., Ротинян А. Л. Электрохимия, 1965, т. 1, с. 664.
90. Локиштанов В. З., Ротинян А. Л. Там же, 1969, т. 5, с. 873.
91. Sugimoto K., Belanger G., Piron D. L. J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, p. 535.
92. Teschke O., Soares M. D., Galembeck F. Ibid., 1985, v. 132, p. 741; p. 1284.
93. Joncich M. G., Stewart L. S., Posey F. A. Ibid., 1965, v. 112, p. 717.
94. Vijayan C. P., Claessens C. L., Piron D. L. Corrosion (USA), 1981, v. 37, p. 170.
95. Кичигин В. И. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 242.
96. Кузнецов В. В., Халдеев Г. В. Уч. зап. Пермского ун-та. 1970, № 229, с. 108.
97. Босов В. С., Виноградов М. И., Назук В. А., Птушинский Ю. Г., Чуйков Б. А. Поверхность, 1983, т. 2, № 2, с. 126.
98. Grundner M., Halb-Ritter J. Surface Science, 1984, v. 136, p. 144.
99. Matsuda S., Sugimoto K. J. Japan. Inst. Metals, 1981, v. 45, p. 203.
100. Захватов Г. И., Богоявленский А. Ф., Кузьмина В. П., Егоров Л. Я. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 701.
101. Егоров В. В., Луковцев П. Д. Там же, 1969, т. 5, с. 387; 1970, т. 6, с. 1871; с. 1875.
102. Уразманов Р. Г. В кн.: Анодное окисление металлов. Казань: Изд. КХТИ, 1983, с. 34.
103. Шаталов А. Я., Бондарева Т. П., Цыганкова Л. Е. Журн. прикл. химии, 1963, с. 36, с. 561.
104. Трусов Г. Н., Гочалиева Е. П., Гончаренко Б. А. Электрохимия, 1971, т. 13, с. 1056.
105. Серышев Г. А., Фомичев В. Г., Сухотина Л. П., Руднев И. В. Тезисы докл. VIII Всесоюз. конф. по электрохимической технологии. Казань, 1977, с. 101.
106. Давыдов А. Д., Камкин А. Н., Коноплянцева И. А. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 637.
107. Vijayan C. P., Piron D. L. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 375.
108. Орлов В. М., Рюнгген Т. И., Любимова Н. П. В кн.: Физико-химические исследования технологических процессов переработки минерального сырья. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1980, с. 3.
109. Covino B. S., Carter J. P., Cramer S. D. Corrosion (USA), 1980, v. 36, p. 554.
110. Гогель В. К., Халдеев Г. В., Кузнецов В. В. Журн. прикл. химии, 1984, т. 57, с. 1739.
111. Мосолов А. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: МГУ, 1969.
112. Krehl M., Schultze K., Olzi E., Petrov G. Z. Metallkunde, 1983, B. 74, S. 358.
113. Андреева В. В., Анисимова М. Т., Казарин В. И., Нетунский И. В., Орлов В. М., Федорова Л. А. В кн.: Физико-химические исследования соединений и сплавов редких элементов. М.: АН СССР, 1978, с. 102.
114. Кабанов С. В., Лобода Т. П., Раевская М. В., Соколовская Е. М. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 (Химия), 1980, т. 21, № 1, с. 77.
115. Manolescu A. V., Mayer P., Simpson C. J., Dantovich D. P. Metall Corrosion. Frankfurt/M.: Springer Verlag, 1981, v. 1, p. 1724.
116. Камкин А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Ин-т Электрохимии АН СССР, 1981.
117. Анисимов Р. И., Коварский Н. Я. Защита металлов, 1983, т. 19, с. 325.
118. Анисимов Р. И. Тезисы докл. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. М., 1982, т. 3, с. 22.
119. Анисимов Р. И., Коварский Н. Я. Журн. прикл. химии, 1984, т. 57, с. 547.
120. Гогель В. К., Халдеев Г. В., Кузнецов В. В. Там же, 1985, т. 58, с. 99.
121. Ei-Basouny M. S., Bekheet A. M., Gad Allah A. G. Corrosion (USA), 1984, v. 40, p. 116.
122. Байрачный Б. И., Ярошок Т. П., Гомозов В. П., Ляшок Л. В. Тезисы докл. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. М., 1982, т. 3, с. 26.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького