

### Список литературы

1. Бобович Б.Б Полимерные композиционные материалы, учебное пос. – М.: Изд-во МГИУ, 2009. – С. 59
2. Рогозина М.В., Недосекова О.Ю., Кондратюк А.А. Влияние составов полимерных композитов на физико-механические характеристики. Сборник научных трудов XIII Всероссийской школы-семинара с международным участием «Новые материалы. Создание. Структура. Свойства», Томск , 9-13 февраля 2013. – С. 151-160.

## МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПО ВОДОРОДУ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ

*T.S. ПРЯМУШКО, Н.С. ПУШИЛИНА, В.Н. КУДИЯРОВ, Р.С. ЛАПТЕВ*

Томский политехнический университет

E-mail: [tatyana.pryamushko@mail.ru](mailto:tatyana.pryamushko@mail.ru)

## METHODS OF THE CREATION OF THE STANDART SAMPLES WITH HYDROGEN FOR THE SPECTROMETRIC DEVICES CALIBRATION

*T.S. PRIAMUSHKO<sup>1</sup>, N.S. PUSHILINA<sup>1</sup>, V.N. KUDIAROV<sup>1</sup>, R.S. LAPTEV<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

E-mail: [tatyana.pryamushko@mail.ru](mailto:tatyana.pryamushko@mail.ru)

*Annotation. A method for preparation of the samples with the specified concentrations of hydrogen (from 500 to 2500 ppm) for calibration of the high-frequency glow discharge optical emission spectrometer.*

**Введение.** Одними из широко распространенных конструкционных материалов в ядерной энергетике и авиастроении являются титан, цирконий и их сплавы. Основные технологические и эксплуатационные характеристики конструкционных материалов имеют сильную зависимость от содержания примеси водорода, так как в процессе эксплуатации данные материалы подвергаются воздействию агрессивной внешней среды [1]. В результате чего происходит внедрение газообразных примесей, в частности водорода. Вследствие этого происходит возникновение дефектов, охрупчивание металлов и разрушение их поверхности. Проникновение водорода в металл характеризуется его неравномерным распределением от поверхности к объему. При этом на градиент концентрации водорода в материале оказывают влияние такие факторы как условия обработки поверхности, температура эксплуатации, количество дефектов и т.д. Определение концентрации водорода является довольно сложной задачей современного материаловедения, поскольку большинство аналитических методик не чувствительны к водороду.

Для проведения количественного послойного элементного анализа широкое применение нашли спектрометры плазмы тлеющего разряда [2], имеющие более высокую аналитическую точность измерений, а также высокую скорость сканирования (до 9 мкм/мин). Однако данный метод требует калибровки прибора по водороду. Для этого необходимы стандартные образцы с широким диапазоном содержа-

ния водорода (от 25 до 2500 ppm). Однако, содержание водорода в существующих эталонных образцах, как правило, составляет порядка 25 ppm, и такие образцы имеют неподходящую для исследования данным методом форму. В связи с этим, существует необходимость в создании стандартных образцов определенной формы с широким диапазоном концентраций водорода.

**Материалы и методы исследования.** В качестве материала исследования был выбран технически чистый титановый сплав ВТ1-0. Для качественного элементного анализа методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (RF GD-OES) необходимо, чтобы образцы имели плоскопараллельную форму, имели параметр шероховатости поверхности Ra не более 0,2 мкм. Исходя из этого, для исследования были подготовлены образцы цилиндрической формы диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Была проведена подготовка образцов методом механического шлифования на наждачных бумагах и полирования с алмазными пастами. Далее осуществлялся вакуумный отжиг при температуре 750 °С в течение 60 минут с последующим медленным охлаждением в вакууме.

Насыщение водородом из газовой среды осуществлялось с использованием автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LBP [3] при температуре 500 °С и давлении 2 атм. Насыщение осуществлялось в автоматизированном режиме до концентраций водорода 500, 1500 и 2500 ppm. Для расчета времени распределения водорода в образцах использовалась следующая зависимость [4]:

$$L \approx \sqrt{Dt}, \quad (1)$$

где  $t$  – время диффузии водорода;  $D$  – коэффициент диффузии водорода.

Зависимость коэффициент диффузии водорода от температуры описывается законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $Q$  – энергия активации при диффузии (в первом приближении значения  $D_0$  и  $Q$  не зависят от температуры и концентрации водорода).

При расчете времени распределения были использованы следующие допущения: сорбция водорода осуществляется торцевыми поверхностями, и поглощение боковой поверхностью цилиндрического образца не учитывается.

Для титанового сплава ВТ1-0 значения предэкспоненциального коэффициента и энергии активации составляют  $D_0 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $Q = 42950 \text{ Дж/моль}$ . Исходя из этих данных, по формуле (1) были рассчитаны коэффициенты диффузии водорода в титановом сплаве ВТ1-0 при различных температурах. Установлено, что для достижения равномерного распределения водорода по объему образцов осуществлялся гомогенизированный отжиг в среде гелия при температуре 500 °С в течение 90 минут с последующим медленным охлаждением в среде гелия до комнатной температуры.

Равномерность распределения водорода по объему образцов после насыщения контролировалось путем измерения концентрации на анализаторе RHEN602 в различных частях образцов по толщине (рисунок 1).

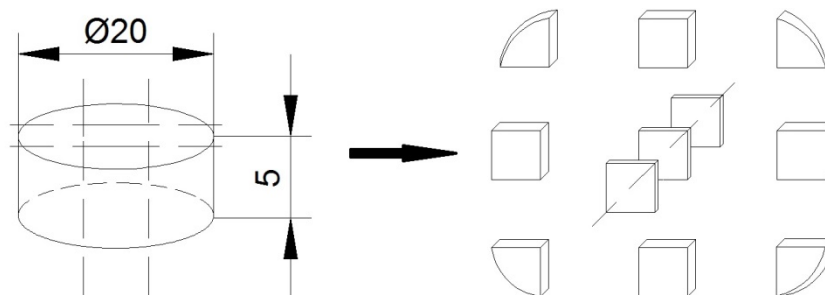


Рисунок 1 – Схема для определения однородности распределения элементов по объему образца

Исследование распределения водорода по глубине образцов методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда (RF GD-OES) осуществлялось на спектрометре Profiler-2 фирмы Horiba. Profiler-2 представляет собой оптический эмиссионный спектрометр радиочастотного тлеющего разряда. В приборе сочетаются тлеющий разряд, возбуждаемый радиочастотным источником и спектрометр оптической эмиссии.

Непосредственно перед распылением для очистки поверхности от загрязнений проводилась плазменная очистка поверхности при мощности 5 Вт, давлении 650 Па, в импульсном режиме с частотой 3000 Гц в течение 60 с. Далее проводилось распыление поверхности в течение 10 минут при давлении 750 МПа и мощности 55 Вт.

**Результаты и их обсуждение.** На первом этапе отслеживалось равномерность распределение концентрации водорода по объему с помощью анализатора RHEN602 фирмы LECO. Абсолютного содержания водорода в исходном сплаве составило 0,01 масс.%. В таблице 1 представлены результаты серий измерений концентрации водорода по объему образцов после насыщения водородом.

Таблица 1 – Концентрация водорода в образцах после насыщения водородом, ppm  
Концентрация водорода по объему образцов, ppm

Концентрация водорода по объему образцов, ppm					
1		2		3	
513	520	1533	1495	2603	2559
475	480	1492	1489	2534	2512
537	509	1493	1547	2566	2589

Таким образом, для исследования распределения водорода по глубине образцов методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда были подготовлены образцы с концентрациями водорода ( $507 \pm 17$ ), ( $1513 \pm 21$ ) и ( $2553 \pm 31$ ) ppm.

На рисунке 2 показаны графики зависимости интенсивности сигналов от времени распыления для водорода и титана. Как видно из графика, линии интенсивности титана для всех образцов не меняют своей интенсивности (4-4,5 В) при увеличении времени распыления, что свидетельствует об однородности распределения

титана в образце. Линии распределения водорода для разных образцов имеют разные интенсивности и колеблются в пределах 0,025-1 В, однако с увеличением времени распыления интенсивность остается приблизительно одинаковой. Следовательно, распределение водорода в образце можно считать равномерным. Образец с концентрацией водорода 2500 ppm имеет наиболее интенсивную линию ( $\approx 1$  В), образцы с меньшими концентрациями имеют меньшие интенсивности линий (рисунок 2).

В ходе данного исследования были определены концентрации водорода и титана в массовых процентах, а также ошибка измерения. В таблице 2 представлены результаты исследования количественного состава образцов.

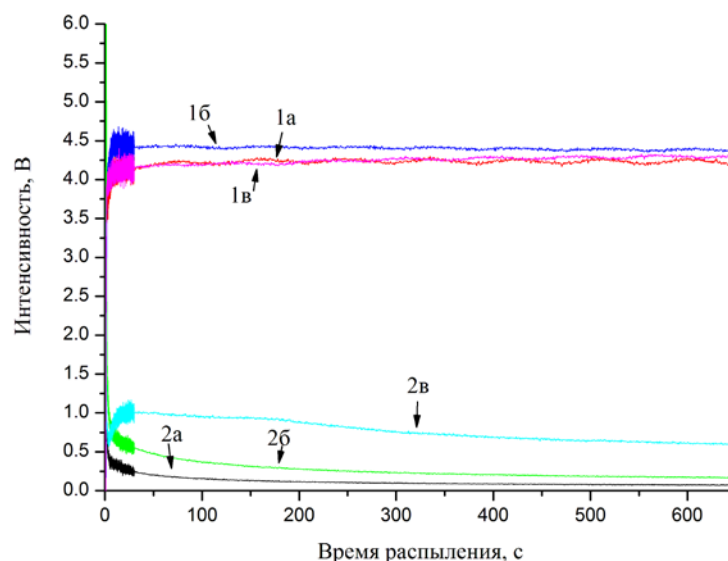


Рисунок 2 – Графики зависимости интенсивности линий титана (1) и водорода (2) от времени распыления поверхности образца с концентрацией 500 ppm (а); 1500 ppm (б) и 2500 ppm (в)

Таблица 2 – Результаты количественного элементного анализа методом RF GD-OES

Серия образцов, №	1	2	3
Водород, ppm	517±8	1524±20	2451±30

Погрешность при определении содержания водорода обусловлена, в частности, присутствием данного газа в аргоне (рабочий газ) и атмосфере измерительной камеры. Как видно из результатов исследования, метод RF GD-OES очень чувствителен к водороду, полученные данные соответствуют результатам исследования с помощью анализатора RHEN602 фирмы LECO.

**Заключение.** Таким образом, установлено, что метод RF GD-OES является перспективным методом для количественного элементного анализа водорода, результаты получены с точностью до 5%. Также показано, что для создания калибровочных образцов может быть использован метод наводороживания из газовой среды при высоких температурах и давлениях.

### Список литературы

1. С. Р. Liang, Н. R. Gong. Fundamental influence of hydrogen on various properties of  $\alpha$ -titanium. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010). P.3812-3816.
2. А.А. Пупышев. Тлеющий разряд по Гримму. Физические основы, исследование. Аналитика и контроль. Т. 11 (2007). С.74-130.
3. V.N. Kudiiarov, L.V. Gulidova, N.S. Pushilina, A.M. Lider Application of Automated Complex Gas Reaction Controller for Hydrogen Storage Materials Investigation. Advanced Materials Research. Vol. 740(2013). P. 690-693.
4. П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. Водород и несовершенства структуры металла. Metallurgia. 1979.

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ИНИЦИИРУЕМОСТЬ СВС-ПРОЦЕССА В ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ «КАРБИД ТИТАНА-ТИТАН»

*М.Г. КРИНИЦЫН<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: krinmax@gmail.com

## INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON INITIATION OF SHS PROCESS IN "TITANIUM CARBIDE - TITANIUM" SYSTEM

*M.G. KRINITSYN<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science

E-mail: krinmax@gmail.com

**Annotation.** The possibility of expanding the concentration range of titanium content during SHS process in powder mixtures "titanium - carbon" was investigated. SHS modes such as stratified combustion and thermal explosion were considerate.

**Введение.** Проблема порошков металлов и сплавов, пригодных для использования в аддитивных технологиях, является в настоящее время ключевой, в особенности для Российской промышленности. Собственные производства товарных металлических порошковых материалов, адаптированных для применения в аддитивных технологиях, в России отсутствуют, а товарные порошки зарубежных фирм практически недоступны из-за высокой стоимости либо использование их в производстве экономически нецелесообразно. Большой практический интерес представляют износостойкие покрытия на титановые сплавы, широко применяемые в авиакосмической технике. Цель нанесения покрытий – предотвращение схватывания, которое часто наблюдается в контактных парах титана практически со всеми металлическими материалами [1]. Для получения качественных износостойких покрытий на титан и его сплавы широко используется порошковая наплавка.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать металлические порошки в промышленных масштабах. Порошки,