

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНО НАВОДОРОЖЕННОГО ТИТАНА VT1-0 МЕТОДОМ  
ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОЭДС**

Чжу Ибо, Сюй Шупэн

Научный руководитель: профессор В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 1456117095@qq.com

**THE STUDY OF HETEROGENEITY OF HYDROGENATED TITANIUM VT1-0 METHOD OF  
MEASURING THERMO-EFM**

Zhu Ibo, Xu Shupeng

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Larionov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 1456117095@qq.com

***Abstract.** A method for the determination of the hydrogen concentration in titanium, using thermal force electromotive is proposed. The procedure for using a standard sample and a measuring system for specific technical situations are described. The measurements of the thermal electromotive force for these samples saturated with a different amount of hydrogen. Для увеличения неоднородности концентрации водорода использован метод напыления пленкой TiN, толщиной от 1 до 2.6 мкм.*

**Введение.** В предыдущей работе [1] было показано, что миграцию водорода в титане можно описать классическим уравнением диффузии при измерении вихревых токов и методом термоэдс. Однако этот метод не приспособлен для технологического контроля. Альтернативным методом анализа является метод измерения термоэдс. Для создания резко неоднородного распределения водорода в титане наводороживание осуществляли из газовой фазы. С этой целью использован метод предварительного нанесения покрытия пленкой TiN на пластину. Это позволяет получить существенный градиент концентрации водорода в материале. Исследование чувствительности данного метода при его относительной простоте представляет актуальную задачу. Целью данной работы является разработка исследование процессов миграции водорода в титане методом измерения термоэдс в условиях значительного градиента концентрации водорода

**Материалы и методы.** Материалом для исследования служил сплав титана VT1-0. Сплав изначально содержал следующие компоненты [% wt.]: 0.18 Fe; 0.1 Si; 0.07 C; 0.12 O; 0.01 H; 0.04 N. Наводороживание осуществлялось по методу Сивертса после напыления покрытием пленкой TiN. Большой интерес к пленкам TiN вызван сочетанием их свойств: твердость и упругость, температуростойкость, электро- и теплопроводность [2]. Для осаждения тонких пленок TiN (1 нм - 1 мкм) использован метод магнетронного распыления. Нитридные покрытия имеют показатели по электропроводности в интервале (0,15-0,23 мОсм). После насыщения были проведены измерения концентрации водорода при помощи анализатора водорода RHEN602 фирмы LECO. Послойное измерение содержания водорода проведено на магнитном спектральном анализаторе (MCA) по методу [3]. Сопротивления образцов титана на постоянном токе измерены с использованием комплекса

«KEINLEY INSTRUMENTS». Измерение величины термоэдс проводили на установке [4] с электродом из золота. Для калибровки установки изучена температурная зависимость термоэдс Cu (1,8 мкВ/К), Pt (-5,3 мкВ/К) относительно Ag (термоэдс 1,5 мкВ/К). Образцы представляли собой пластинки толщиной 1,0 мм и площадью 400 мм<sup>2</sup>. Полученные значения термоэдс совпадают с известными данными с погрешностью не превышающей 6 %.

**Результаты. Дискуссия.** Пластину из титанового сплава длиной 10 см и шириной 2 см предварительно напыляли порошком TiN и наводороживали в течение 6 часов по методу Сивертса. После этого измеряли величину напряжения вихревого тока измерительной катушки на частотах в диапазоне 10-500 кГц и величину термоэдс как во времени, так и по координате пластины [1,4]. Температуру зонда изменяли в пределах от 20 до 70 °С. Результаты представлены графически на рисунках 1- 4 для изотермы 50 °С. Известно, что при наличии градиента концентрации водорода на образце может наблюдаться так называемая диффузионная термоэдс, пропорциональная именно этому градиенту. Ее величина может быть определена по уравнению:  $\Delta\varphi = -\rho Z^* e D \Delta N_H$  (1), где  $D$  - коэффициент диффузии водорода в металле,  $Z$  - эффективный заряд атомов водорода,  $e$  - заряд электрона,  $\Delta\varphi$  - разность потенциалов,  $\rho$  - удельное электросопротивление,  $\Delta N_H$  - перепад концентрации атомов водорода между точками измерения эдс. Из уравнения (1) следует, что зависимость диффузионной термоэдс должна в основном определяться зависимостью от концентрации водорода в материале. Величина максимума термоэдс уменьшается (например, на рис 1 видно, что максимум сместился в смежную область с координатой 4 см от начального состояния). В то же время водород частично мигрировал за указанное время до точки с координатой 6 см ( $E = 0.13$  мВ). Одновременно величину термоэдс измеряли для обратной стороны пластины. Это позволяет контролировать миграцию водорода по двум координатам одновременно.

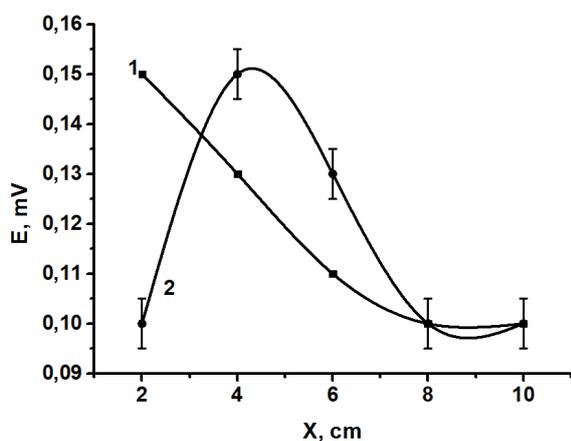


Рис. 1. Зависимость величины термоэдс от координаты зонда по длине титановой пластины (1- начальное значение термоэдс наводороженной пластины, 2 – через 144 часа)

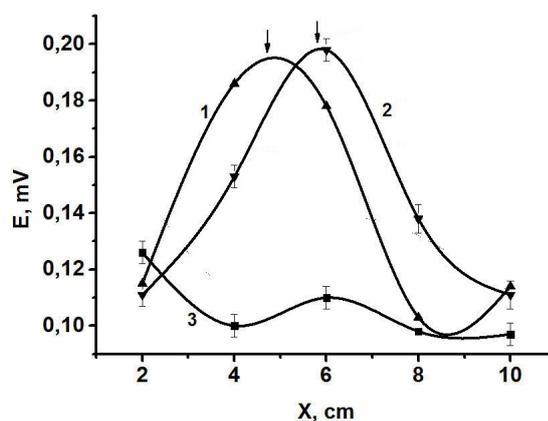


Рис. 2. Профиль изменения термоэдс от времени и координаты зонда на пластине (1, 2 –  $t = 50$  °С, наводороженная сторона пластины (время анализа  $\Delta t = 480$  часов, стрелками показано смещение по координате пластины). Кривая 3 приведена для обратной стороны пластины  $t = 480$  час.

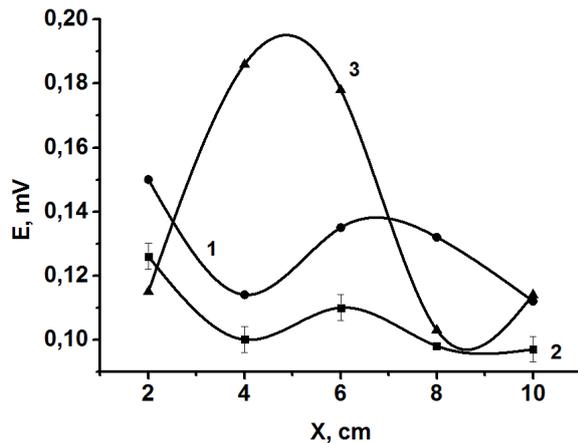


Рис. 3. Изменение профиля зависимости величины термоэдс от времени и координаты положения зонда на наводороженной пластине (1 –  $t = 50^{\circ}\text{C}$ , 2 –  $t = 60^{\circ}\text{C}$ , 3 –  $t = 50^{\circ}\text{C}$  – наводороженная сторона пластины (время анализа через 240 часов)). Кривые 1 и 2 для обратной (не токовой части) стороны титановой пластины

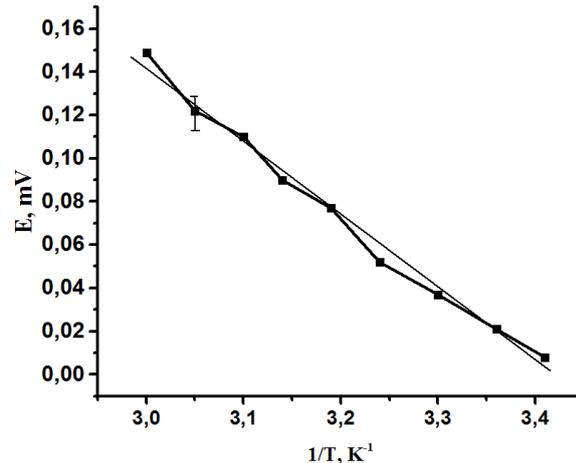


Рис. 4 (справа). Зависимость термоэдс от  $1/T$  для координаты  $x = 2$  см

**Заключение.** Исследован процесс миграции водорода в титановом сплаве методом измерения термоэдс. Значения термоэдс лежат в интервале от 0.008 мВ до 0.300 мВ при погрешности измерения  $\pm 0.005$  мВ. Показано, что по величине профиля изменения термоэдс по координате и во времени можно судить о миграционных процессах водорода в титановых сплавах. Ширина профиля изменения термоэдс зависит от температуры. Поэтому комплекс изотерм существенно расширяет информационную базу метода. Метод может быть легко распространен на другие металлы при наличии номограмм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чжу Ибо, Сюй Шупэн, Ларионов В.В. Исследование диффузии водорода в титане VT1-0 вихревыми токами // В сборнике: Перспективы развития фундаментальных наук. Сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 томах. – 2016. – С. 271–273.
2. Юрьев, Ю. Н., Михневич, К. С., Кривоногов, В. П., Сиделёв, Д. В., Киселева, Д. В., Новиков, В. А. Свойства пленок нитрида титана, полученных методом магнетронного распыления. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 16, №4(3), 2014. – С. 672–676.
3. Tyurin, Y.I., Larionov, V.V., Nikitenkov, N.N. A laboratory device for measuring the diffusion coefficient of hydrogen in metals during their simultaneous hydrogenation and electron irradiation // Instruments and Experimental Techniques, 2016, 59 (5), pp. 772-774.
4. Lider, A., Larionov, V., Kroening, M., Kudiiarov, V. Thermo-Electromotive Force and Electrical Resistivity of Hydrogenated VT1-0 Titanium Alloy 2016 IOP Conference Series: Materials 012004.