Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

СЫРТАНОВ Максим Сергеевич

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ КОНТРОЛЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МАТЕРИАЛАХ ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Специальность 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор педагогических наук, профессор Ларионов Виталий Васильевич

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ4
ГЛАВА 1. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ С
РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ВРЕМЕНИ
1.1 Основы рентгеноструктурного анализа поликристаллических
материалов
1.2 Особенности in situ дифрактометрии при высокой температуре 17
1.3 Современные комплексы для исследования и контроля
структурно-фазовых изменений в материале25
1.3.1 Экспериментальные станции дифрактометрии с временным
разрешением Сибирского центра синхротронного и терагерцового
излучения 26
1.3.2. Станции Курчатовского специализированного источника
синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов»
ГЛАВА 2. ДИФРАКЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
И КОНТРОЛЯ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В РЕЖИМЕ <i>IN</i>
<i>SITU</i> С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ВРЕМЕНИ
2.1 Схема дифракционного комплекса
2.2 Отработка методики получения дифрактограмм с разрешением по
времени
2.3 Апробация дифракционного комплекса на технически чистом
титане
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОВЫХ И
СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В РЕЖИМЕ <i>IN SITU С</i> РАЗРЕШЕНИЕМ ПО

ВРЕМЕНИ НА РАЗРАБОТАННОМ ДИФРАКЦИОННОМ КОМПЛЕКСЕ.. 61

3.1 Фазовый состав и структура циркониевого сплава Zr1%Nb с
осажденным слоем никеля в процессе газофазного наводороживания 61
3.1.1 Постановка задачи 61
3.1.2 Материал и методы исследования
3.1.3 Результаты и их обсуждение 64
3.2 Фазовые и структурные изменения в титановом сплава Ti-6Al-4V
с субмикрокристаллической структурой при насыщении водородом из
газовой фазы
3.2.1 Постановка задачи
3.2.2 Материал и методы исследования 69
3.2.3 Результаты и их обсуждение 70
3.3 Эволюция структуры и фазовые изменения в двухфазных
титановых сплавах полученных методом электронно-лучевого сплавления
3.3.1. Постановка задачи76
3.3.2. Материалы и методы исследования
3.3.2. Результаты и их обсуждение 79
Заключение
Список сокращений и условных обозначений 100
Список использованной литературы 101
Приложение А 116

введение

Актуальность работы.

Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание новых функциональных материалов и технологических процессов. Важным требованием разрабатываемым К материалам является необходимость эксплуатации в экстремальных условиях, включающих низкие или высокие температуры, агрессивные среды (химические, радиационные и другие), большие механические нагрузки, высокое давление и т.д. Оценка изменений физико-механических свойств и структурнофазового состояния материалов в процессе эксплуатации в агрессивных средах осуществляется с использованием наиболее передовых физикохимических методов. Базовым и наиболее востребованным методом диагностики материалов является рентгеновская дифрактометрия [1, 2]. Данный метод получил широкое применение за счет простоты и экспрессности получения данных 0 структуре и фазовом составе исследуемого материала.

На сегодняшний день данные о структурных и фазовых изменениях в материалах непосредственно при контакте с агрессивной средой при температуре повышенных представляет И давлении не только фундаментальный, но и практический интерес, так как на их основе прогнозирования открывается возможность И оценки ИХ физикомеханических свойств [3, 4]. Экспериментально такая информация может быть получена из данных *in situ* дифракционных измерений. Подавляющее большинство подобных исследований проводится на источниках синхротронного излучения, что обусловлено высокой интенсивностью пучка, его малой расходимостью и непрерывным спектром в широком диапазоне энергий фотонов [5]. Однако, все источники синхротронного излучения представляют собой циклические ускорители со сложными системами инжекции, коллимации и вывода пучка электронов, что существенно

ограничивает их широкое применение в системах оперативного контроля. В настоящий момент развитие аппаратного обеспечения рентгеновских дифрактометров, а именно, систем коллимации пучка, высокоскоростных приборов детектирования излучения, а также большого числа приставок и держателей образцов со специальной конструкцией для проведения исследований в жестких условиях (высокая температура, вакуумная или воздушная среда и т.д.), дает возможность проводить измерения в режиме *in situ* с разрешением по времени. Несмотря на это, лабораторные серийные дифрактометры, позволяющие исследовать структурно-фазовые состояния материалов под действием агрессивной среды в широком диапазоне температур в режиме *in situ*, не достаточно разработаны.

Таким образом, для исследования и контроля фазового состава и структурных изменений в поликристаллических материалах с разрешением по времени в условиях агрессивных сред и повышенной температуры необходимо дальнейшее совершенствование экспериментальной базы, позволяющее проводить дифракционные измерения соответствующие мировому уровню.

Степень разработанности темы.

Ha сегодняшний структурно-фазовых день для исследования превращений в условиях агрессивных сред и высокой температуры было разработано большое количество экспериментальных станций, большая часть из которых спроектирована на источниках синхротронного излучения. Значительный вклад в разработку экспериментальных комплексов и ввод их эксплуатацию внесли научные В коллективы под руководством Кулипанова Г.Н., Толочко Б.П., Шмакова А.Н., Зубавичуса Я.В., Велигжанина А.А., Корнеева В.Н., Bosenberg U., Castro G., Ren Y. и других. В опубликованных работах описаны И реализованы системы для исследования структурных и фазовых изменений в материалах ПОД действием агрессивных сред и в широком диапазоне температур на источниках синхротронного излучения, отработаны методики получения

дифрактограмм в режиме *in situ*, а также проведено существенное количество экспериментов по исследованию современных функциональных материалов. Тем не менее, анализ литературных данных свидетельствует об отсутствии компактных комплексов для *in situ* исследований на базе лабораторных источников излучения, что открывает перспективы их использования для контроля и оценки эксплуатационных свойств материалов, как в научных лабораториях, так и на производстве. Исходя из этих соображений, были сформулированы цели и задачи настоящей диссертационной работы.

Целью настоящей работы являлась разработка аппаратного и методического обеспечения для *in situ* рентгенодифракционных исследований поликристаллических материалов в условиях газовых сред и высокой температуры.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать и реализовать дифракционный комплекс на базе серийного дифрактометра для исследования и контроля структурно-фазового состояния материалов с разрешением по времени в условиях газовой среды и повышенной температуры.

2. Отработать методику получения дифракционных картин на разработанном дифракционном комплексе с разрешением по времени.

3. Провести исследование и контроль фазовых и структурных изменений в системах металл-водород с применением разработанного комплекса, в том числе:

• в технически чистом титане марки ВТ1-0 в процессах нагрева, наводороживания и выхода водорода;

• в циркониевом сплаве Zr1%Nb с никелевым покрытием в процессе насыщения водородом;

• в титановом сплаве Ti-6Al-4V, полученным методом электроннолучевого сплавления, при наводороживании. Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые:

1. На основе современных высокоскоростных систем регистрации фотонов разработан лабораторный рентгенодифракционный комплекс на базе серийного дифрактометра для исследования и контроля фазовых и структурных изменений в материалах в режиме *in situ* в среде инертных или агрессивных газов, а также их смеси, при повышенной температуре.

2. Уточнено время жизни метастабильной фазы γ гидрида ВТ1-0 в процессах газофазного технически чистого титана марки наводороживания при температуре 500 °C и давлении водорода 0,5 атмосфер термостимулированного выхода водорода в диапазоне температур И (30-800) °C.

3. Установлены фазовые переходы в циркониевом сплаве Zr1%Nb с никелевым покрытием толщиной ~ 1мкм в процессе насыщения из газовой среды при давлении водорода 0,5 атмосфер в диапазоне температур (350-450) °C.

4. Установлены фазовые переходы в титановом сплаве Ti-6Al-4V полученного электронно-лучевым сплавлением в процессе газофазного наводороживания при температуре 650 °C и давлении водорода в камере 0,5 атмосфер.

Теоретическая значимость работы. Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят вклад в развитие дифракционных систем для контроля структурно-фазовых изменений в поликристаллических материалах и имеют фундаментальный характер. Данных *in situ* дифракционных измерений систем металл-водород в процессе газофазного наводороживания позволят разработать физическую модель описывающую поведение структурных параметров конструкционных материалов в условиях контакта с агрессивными средами, а также уточнить диаграммы состояний сплавов на основе титана.

Практическая значимость работы заключается в разработке комплекса для исследования и контроля структурно-фазового состояния широкого спектра поликристаллических материалов эксплуатируемых в условиях реакционной среды и высоких температур с разрешением по времени. Экспериментальные результаты фазовых и структурных изменений в циркониевых и титановых сплавах в процессе насыщения водородом при различной температуре являются основой для понимания механизмов деградации их физико-механических свойств и последующего создания эффективного способа защиты от водородной коррозии. Более того, данные *in situ* дифрактометрии позволят развить технологии термоводородной обработки титановых сплавов для получения изделий с заданными свойствами.

Результаты работы внедрены в учебный процесс отделения экспериментальной физики Национального исследовательского Томского политехнического университета, что подтверждено соответствующим актом, представленным в приложении А.

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

1. Грант РФФИ № 16-38-00709, по теме «Разработка защитного покрытия на основе нитрида титана для снижения водородопроницаемости циркониевого сплава Zr-1%Nb».

2. Грант РНФ № 17-79-20100 по теме «Разработка научных основ создания водородостойких изделий из титановых сплавов Ti-6Al-4V, Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si с градиентной структурой приповерхностного слоя, изготовленных методом аддитивных технологий».

3. Грант РФФИ № 18-48-703034, по теме «Исследование водородостойкости и коррозионной стойкости сплава Zr-1Nb, глубоко легированного титаном методом высокоинтенсивной низкоэнергетичной ионной имплантации».

4. Грант РФФИ № 18-08-00158 по теме «Закономерности и механизмы деформации в условиях ползучести в присутствии водорода гидридообразующих сплавов с модифицированной облучением пучком электронов поверхностью».

Методология и методы исследования. Объектами исследования являлись циркониевые и титановые сплавы в различном состоянии. Для исследования структурно-фазового состояния использовались методы рентгеновской дифрактометрии (в том числе с разрешением по времени) и электронной микроскопии (сканирующей и просвечивающей).

Газофазное наводороживание и сорбционные характеристики материалов исследовались на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller. Абсолютное содержание водорода определялось на анализаторе водорода RHEN602.

Положения, выносимые на защиту:

1. Рентгенодифракционный комплекс для исследования и контроля фазовых и структурных изменений в поликристаллических материалах с разрешением по времени при динамических процессах в газовой среде.

2. Результаты апробации экспериментальных возможностей дифракционного комплекса на примере порошка титанового сплава марки BT1-0 в процессах газофазного наводороживания при температуре 500 °C и давлении водорода в реакционной камере 0,5 атмосферы и выхода водорода в диапазоне температур (30-800) °C.

3. Результаты *in situ* рентгенографического контроля фазовых превращений в системах «металл-водород» в зависимости от структурнофазового состояния, с использованием разработанного рентгенодифракционного комплекса.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплексного подхода и современной аппаратурной базой при разработке рентгенодифракционного комплекса, большим объемом экспериментальных данных и их обработки с использованием специальных

программных продуктов, сопоставлением полученных данных с результатами, полученными другими исследовательскими группами, а также корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью.

Личный вклад автора заключается в разработке и реализации рентгенодифракционного комплекса для исследования и контроля фазовых и структурных изменений в поликристаллических материалах в газовой среде при повышенной температуре, проведении всех экспериментальных исследований лично или в составе научного коллектива, обработке полученных данных, написании и сопровождении публикаций большинства статей по теме диссертационной работы.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены международных И российских конференциях: Международная на конференция студентов И молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2015, 2017, 2018; 7th German-«Nanomaterials Russian Travelling Seminar and scattering methods», Екатеринбург-Казань-Дубна-Москва, Россия, 2017; XVI International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, Екатеринбург, Россия, 2018; 5th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, Томск, Россия, 2016, Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», Томск, Россия, 2016; International Conference SFR-2016: «Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application», Новосибирск, Россия, 2016, 2018; XXII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью», Москва, Россия, 2015, 2017; Национальная молодежная научная школа для молодых ученых, аспирантов И студентов ПО современным методам исследований наносистем И материалов «Синхротронные и нейтронные исследования (СИН-нано-2015)», Москва, Россия, 2015; 20th International Vacuum Congress, Busan, Korea, 2016.

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе физики Томского отделения экспериментальной политехнического университета В методических материалах следующих дисциплин: «Аккумулирующие свойства водорода в металлах и сплавах», «Специальный физический практикум», «Экспериментальные методы в исследовании конденсированного состояния», «Приборы и установки для анализа твердого тела» a также при выполнении курсовых проектов, выпускных квалификационных работ И магистерских диссертаций студентами отделения.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 16 работах, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 12 статей в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, приложения и списка использованных литературных источников. Общий объем диссертации составляет 116 страниц, включая 44 рисунка, 5 таблиц, 127 библиографических источника.

Благодарности

Автор искреннюю благодарность выражает своему научному руководителю д.пед.н., профессору В.В. Ларионову за участие в обсуждении полученных результатов, поддержку помощь И В подготовке диссертационной работы; д.т.н. А.М. Лидеру за помощь в проведении ряда исследований, консультации И обсуждение результатов; коллегам: Т.Л. Мурашкиной и В.Н. Кудиярову за помощь в проведении экспериментов по насыщению водородом; Р.С. Лаптеву, Е.Б. Кашкарову, Н.С. Пушилиной и Е.Н. Степановой за поддержку, консультации и обсуждение результатов.

ГЛАВА 1. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ВРЕМЕНИ

1.1 Основы рентгеноструктурного анализа поликристаллических материалов

Явление рентгеновской дифракции на монокристаллах и ее теоретические основы были разработаны Лауэ и Брэггами в начале 1900-х годов. Лауэ установил, что рентгеновское излучение представляет собой электромагнитное излучение с длиной волны, порядок которой соизмерим с межатомными расстояниями в поликристаллических материалах (~10⁻¹⁰ м) [6]. Последующее за этим работы Брэггов позволили сформировать основные принципы рентгеноструктурного анализа.

Из-за конечного размера реальный кристалл не может быть совершенным. С кристаллографической точки зрения реальный кристалл представляет собой большое количество кристаллитов, случайным образом ориентированных в пространстве. Каждый кристаллит является областью когерентного рассеяния (ОКР). В образце случайное распределение кристаллитов распределяет интенсивности Брэгговских пиков вдоль конусов (Дебаевские конусы) в направлении входящего луча рентгеновского излучения k₀, что приводит к появлению так называемых дебаевских колец на плоскости, перпендикулярной k₀.

Рентгеновская дифракция является важным инструментом ДЛЯ кристаллографической исследования структуры фазового И состава поликристаллических материалов, включая возможность изучения нарушения идеальной кристалличности, то есть дефектов [7]. Положение рефлексов на дифракционной картине отображает кристаллографическую симметрию (размер и форму элементарной ячейки), в то время как интенсивность рефлексов связана с составом элементарной ячейки (позиции атомов). Форма дифракционных линий указывает на отклонение от идеальной кристалличности. Уменьшение размера кристаллитов и напряжения в материале приводят к уширению дифракционных линий. Таким образом, анализ формы рефлексов может нести информацию о микроструктуре образца и распределении дефектов на атомном уровне.

Помимо инструментального уширения, в основном связанного с разрешением дифрактометра, вклад в уширение рефлексов вносят [8]:

1) размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов);

 протяженные дефекты, такие как дефекты упаковки, межфазные границы и дислокации, связанные с нарушением последовательности атомных плоскостей;

3) микронапряжения в кристаллитах из-за точечных дефектов, плохой кристалличности и т.д.

При анализе дифрактограмм также необходимо учитывать упругие искажения, уравновешивающиеся в объеме исследуемого материала (макронапряжения или напряжения 1 рода). Макронапряжения вызывают сдвиг дифракционных линий, которые становятся особенно заметными под большими брэгговскими углами.

Анализ формы рефлекса

Положение дифракционной линии является наиболее часто используемым параметром для количественной оценки межплоскостных расстояний и параметров решетки. Ширина рефлекса на полувысоте максимума интенсивности рефлекса является простейшей мерой ширины пика. Альтернативные методы оценивают ширину рефлекса по его интегральной ширине β (площадь рефлекса деленая на его высоту):

$$\beta = \frac{\int I(2\theta')d(2\theta')}{I(2\theta_0)},\tag{1}$$

где $\theta' = \theta - \theta_0$ и $I(2\theta - 2\theta_0)$ интенсивность рефлекса в центре его тяжести, $I(2\theta_0)$ максимальная интенсивность рефлекса.

Каждый результирующий рефлекс ($P(2\theta)$) экспериментальной дифрактограммы состоит из инструментальной составляющей ($r(2\theta)$), зависящей от геометрии съемки, расходимости пучка, размера фокуса трубки и т.д., и физической составляющей ($p(2\theta)$), определяемой факторами несовершенства структуры (дисперсностью, микроискажениями, дефектами упаковки и т.д.).

$$P(2\theta) = \int p(2\theta')r(2\theta' - 2\theta_0)d2\theta' + B(2\theta), \qquad (2)$$

где $B(2\theta)$ вклад от фона. Физическая составляющая $p(2\theta)$ складывается из размера кристаллитов и напряжений 2 рода (линейные дефекты, уравновешенные в объеме поликристалла) [9].

Наиболее удобно описывать форму рефлекса с помощью аналитических функций [10]. В этих целях чаще всего используются функцию псевдо-Фойгта представляющую комбинацию функций Гаусса (G) и Лоренца (L). Функции Гаусса и Лоренца выражаются следующими выражениями:

$$G = \frac{\sqrt{\ln 2}}{H\sqrt{\pi}} exp\left[\frac{-\ln(2)(s-s_0)^2}{H^2}\right],\tag{3}$$

$$L = \frac{4}{\pi H} \left[\frac{1 + 4(s - s_0)^2}{H^2} \right]^{-1},$$
(4)

где Н ширина на полувысоте функции распределения Гаусса или Лоренца.

Функция псевдо-Фойгта (V) выражается соотношением:

$$V = \eta L + (1 - \eta)G, \tag{5}$$

где $s = 2\sin(\theta)/\lambda$.

Функция псевдо-Фойгта характеризуется параметром η (изменяется от 0 до 1) определяющим вклад функции Лоренца по отношению к функции Гаусса.

Методы анализа формы рефлексов позволяют разделить внутренние и внешние причины вызывающие уширение и сдвиг рефлексов. Для точного анализа формы рефлекса требуется учитывать инструментальное уширение, которое определяется используемой техникой и, как правило, вносит меньший вклад, чем размеры кристаллитов и микронапряжения.

Определение размера кристаллитов

В рентгеновской дифрактометрии размер кристаллитов наиболее часто рассчитывается по формуле Шеррера. Она основана на допущении, что основной вклад в уширение рефлексов вносят размерные эффекты. Формула Шеррера связывает ширину дифракционных линий со средним размером кристаллитов по следующему соотношению:

$$\langle L \rangle = \frac{k\lambda}{\Gamma \cos(\theta_0)},\tag{6}$$

где $\langle L \rangle$ – средний размер кристаллитов по областям когерентного рассеяния, θ_0 – угол Брэгга, λ – длина волны рентгеновского излучения, κ – постоянная близкая к 1, которая зависит от формы кристаллитов: например $\kappa = 0,94$ для кристаллитов кубической формы [11]. Формула Шеррера обычно используется для качественной и полуколичественной оценки (изменения в серии образцов по отношению друг к другу) размеров кристаллитов, поэтому значение $\kappa = 0,94$ принято считать постоянной Шеррера.

Для простейшего определения размера кристаллитов по ОКР в качестве Г используется значение ширины рефлекса на полувысоте (в радианах) с вычетом инструментального уширения. Более точная оценка может быть проведена с использованием интегральной ширины рефлекса. В случае использования функции Гаусса она определяется выражением:

$$\Gamma = \beta \sqrt{\frac{4ln^2}{\pi}} \approx 0,94\beta,\tag{7}$$

где β – физическое уширение.

Таким образом, формула Шеррера может быть записана в виде:

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta_0)}.$$
 (8)

В случае использования функции Лоренца $\Gamma = (2/\pi)\beta \sim 0,64\beta$, для функции псевдо-Фойгта это значение было определено в работе [12].

Необходимо отметить, что формула Шеррера дает только средний размер кристаллитов во всем анализируемом объеме материала. Также для

корректного учета инструментального уширения требуется точно определить аналитическую функцию, которой описывается форма рефлекса. В случае функции Лоренца $\beta = \beta_{3 \text{кс}} - \beta_{\text{инстр}}$, в то время как для функции Гаусса $\beta^2 = \beta_{3 \text{кс}}^2 - \beta_{\text{инстр}}^2$. Таким образом, расчеты в приближении аппроксимации по Лоренцу и по Гауссу дают крайние оценки (наибольшую и наименьшую величину соответственно) искомых параметров. При использовании функции псевдо-Фойгта вклады Лоренца и Гаусса следует рассматривать отдельно [13].

Расчет микронапряжений

По формуле Шеррера можно оценивать не только уширения рефлексов связанные с размером кристаллитов, но и уширения возникающие в результате действия внутренних напряжений. Вклад напряжений в уширение дифракционных линий впервые наблюдались Стоксом и Уилсоном [14]. Они заметили, что среднее значение микронапряжений в материале связаны с уширением рефлекса формулой:

$$\varepsilon_{\text{Hamp}} = \frac{\beta_{\text{Hamp}}}{4 \operatorname{tg} \theta},\tag{9}$$

где $\beta_{\text{напр}}$ – интегральная ширина рефлекса связанная с напряжением и $\varepsilon_{\text{напр}} = \frac{\Delta d}{d} (\Delta d$ максимальное отклонение межплоскостного расстояния для данной интерференционной линии от среднего значения d) – усредненное значение микронапряжения. Необходимо отметить, что уширение рефлексов несут информацию, как о среднем размере кристаллитов, так и о микронапряжениях. Однако, зависимость от θ в этих случаях различная. Одним из наиболее простых методов разделения вкладов размера кристаллитов и микронапряжения является анализ дифракционных линий по методу Вильямсона-Холла [15]. Связь между шириной дифракционной линии и суммарным действием обоих эффектов выражается формулой:

$$\beta_{\text{CVM}}(\theta)\cos(\theta) = \lambda L_{\text{pasmep}} + 4\varepsilon_{\text{Hamp}}\sin(\theta), \quad (10)$$

где $\beta_{\text{сум}}(\theta)$ – интегральная ширина рефлекса, $L_{\text{размер}}$ – средний размер кристаллитов. Вклад инструментально уширения необходимо учитывать так же, как было описано ранее.

Используя выражение (10) можно разделить вклады микронапряжения и размера кристаллитов построив график зависимости значений $\beta_{3\kappa c} \cos(\theta)$ от $4\sin(\theta)$. Полученный график линейно аппроксимируется. Величина, соответствующая пересечению графика с осью ординат (при $\sin(\theta) = 0$) отвечает за размерный эффект, а значение тангенса угла наклона несет информацию о вкладе микронапряжений [16-18].

Вильямсона-Холла применим только Метод В случае четкого рефлексов дифракционной разделения нескольких на картине. Его применимость ограничена при работе с системами с низкой симметрией дифракционных (наложение нескольких линий друга) друг на И наноразмерными материалами (широкие слабоинтенсивные рефлексы). Для анализа таких систем используются полнопрофильные методы, в частности метод Ритвельда [10, 12].

1.2 Особенности in situ дифрактометрии при высокой температуре

Рентгенодифракционные исследования изменения структурнофазового состояния материалов в условиях действия газовой среды, механических нагрузок, повышенного давления, высокой температуры и т.д. называют *in situ* дифрактометрией [19]. Метод *in situ* дифрактометрии направлен на изучение структурных характеристик и фазовых превращений в условиях, моделирующих реальные условия эксплуатации материалов. Комплексное исследование на основе такой информации позволяет причины ранней деградации химических, физических и установить механических свойств изделий, используемых реальном В секторе производства.

Погрешности, связанные с определением положений рефлексов на дифракционных картинах, полученных при температурах близких к комнатной [20, 21], также присущи и высокотемпературным измерениям. Более того, существенное влияние на положение и интенсивность дифракционных линий оказывают температурные факторы.

Смещения дифракционных линий

Повышение температуры при *in situ* исследованиях приводит к расширению как материалов, из которых изготовлена камера, так и исследуемого образца. Такое воздействие приводит к смещению плоскости образца из положения фокуса, которое вызывает сдвиг дифракционных линий в сторону меньших углов по 20 [22]. Нивелировать сдвиги максимумов интенсивности на дифрактограммах возможно дополнительной калибровкой при заданной температуре или использованием внутреннего стандарта [23]. Кроме того, за счет использования зеркала Гебеля, преобразующего расходящийся пучок излучения в параллельный, возможно уменьшить эффекты, связанные с неровностью поверхности или смещением образца [24]. При использовании параллельного пучка рентгеновского излучения в исследованиях с повышенной температурой, можно достичь прецизионного определения параметров кристаллической решетки без использования внутреннего эталона.

В случае использования внутреннего стандарта для высокотемпературных съемок на него накладываются обязательные требования [25]:

a) используемый стандартный материал должен быть химически нейтрален в исследуемом диапазоне температур;

б) стандарт должен иметь малый параметр высокосимметричной элементарной ячейки;

в) необходимо знать коэффициент термического расширения (КТР) в температурной области исследования.

Необходимо отметить, что при дифракционных *in situ* исследованиях затруднительным является использование рефлексов в области больших углов по 20, что уменьшает точность определения параметров решетки экстраполяционными методами, включая метод Ритвельда [26]. Несмотря на это, повышение точности при расчете параметров решетки возможно при использовании математических методов устранения погрешности. Одним из методов является метод разностей пар рефлексов б таких между измеряемыми абсолютными значениями брэгговских углов [26-29]. Относительная погрешность в определении параметров решетки зависит только от точности определения величины δ ($\delta = \theta_2 - \theta_1 = \theta_{02} - \theta_{01} + \Delta \theta_2 - \Delta \theta_1$). В работе [11] показано, что б слабо зависит от погрешности измерения абсолютных брэгговских углов и не зависит от положения образца и корректности выставления нуля детектора. Существует большое количество методик для оценки параметров решетки, указанным методом, ДЛЯ кубической 28], сингоний: [27, гексагональной различных ИЛИ тетрагональной [30], моноклинной или триклинной [31]. Авторами [32] был проведен расчет параметров кристаллической структуры оксида никеля в диапазоне температур от комнатной до 700 °C различными методами: методом пар рефлексов, с внутренним эталоном и методом экстраполяции. Показано, что в пределах погрешности (Δα/α ~ 10⁻⁴) параметры решетки, рассчитанные различными методами, сопоставимы И хорошо ДЛЯ кристаллизованных систем можно использовать любой метод.

Уменьшение интенсивности дифракционных максимумов

Рассеяние рентгеновских лучей на кристаллических структурах в условиях высоких температур сопровождается снижением интенсивности дифракционных максимумов, а также ростом диффузионного фона на дифракционных картинах. Указанные эффекты сильнее проявляются с возрастанием угла отражения. Усредненную интенсивность $\langle I \rangle$ дифракционной линии монокристалла с N рассеивающими центрами с учетом температуры можно представить в виде [33]:

$$\langle I \rangle = L^2 e^{-2M} + I_{\text{T} \square \text{P}},\tag{11}$$

где L – интерференционная функция Лауэ, e^{-2M} – температурный множитель или фактор Дебая-Уоллера, $I_{TДP}$ – интенсивность фона за счет теплового диффузионного рассеяния.

Первая составляющая уравнения (11) отражает интенсивность максимумов с учетом тепловых смещений атомов из положения равновесия. В результате таких смещений интенсивность дифракционных линий ослабляется в e^{-2M} раз, где $M = \frac{8\pi^2 \langle U^2 \rangle \sin^2(\theta)}{\lambda^2}$, а $\sqrt{\langle U^2 \rangle}$ – среднеквадратичное смещение атома из положения равновесия за счет температуры (динамические смещения).

Динамические смещения $\sqrt{\langle U^2 \rangle}$ зависят от сорта атомов, анизотропны и могут быть определены уточнением структуры для каждого атома. Исключение составляют лишь кубические одноатомные кристаллы, для которых динамические смещения изотропны. Необходимо отметить, что движения атомов не вызывают уширение дифракционных рефлексов [34, 35]. Фактор Дебая-Уоллера вносит существенные изменения в интегральную интенсивность дифракционных линий при увеличении температуры, а также имеет тенденцию роста с увеличением угла дифракции.

Величина динамических смещений зависит от сил межатомного взаимодействия, которые количественно определяются характеристической температурой. Характеристическая температура Θ может быть найдена из выражения:

$$\Theta = \frac{h\nu_{max}}{k},\tag{12}$$

где *h* – постоянная Планка, *k* – постоянная Больцмана, *v_{max}* – максимальная частота упругих колебаний решетки. Используя значение

характеристической температуры можно оценить средние динамические атомов по формуле:

$$\sqrt{\langle U^2 \rangle} = \frac{9h^2T}{4\pi^2 km\Theta^2} \Big[\Phi\left(\frac{\Theta}{T}\right) + \frac{\Theta}{4T} \Big], \tag{13}$$

где m – масса атома, $\Phi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ – функция Дебая [36].

Уменьшение интенсивности дифракционных линий также может быть связано со статистическими искажениями, причина которых кроется в различных ионных радиусах атомов. Динамические и статистические искажения имеют различную зависимость от температуры, что позволяет разделять их вклады в интенсивность дифракционных максимумов. На сегодняшний день получено большое количество методик, позволяющих определять динамические искажения и характеристическую температуру, а также разделять динамические и статистические искажения.

Реальные кристаллы характеризуются тем, что смещения атомов из положений за счет тепловых колебаний взаимосвязаны и представляют гармонические волны, охватывающие весь кристалл. В работе [33] представлен вывод уравнения для интенсивности рассеяния монокристаллом, который основан на допущении, что тепловые колебания атомов являются суммой упругих стоячих волн. Упругие свойства кристаллов определяют амплитуду стоячих волн, которая лимитируется значением $\lambda = 2a$ (где a - bпараметр решетки). Количество стоячих волн в кристалле из *N* рассеивающих центров составляет 3N. Тепловые колебания атомов решетки приводят к еще одному эффекту – появлению максимумов теплового диффузионного рассеяния (ТДР). Интенсивность $I_{\rm T,TP}$ определяется как сумма интенсивностей рассеяния на всех упругих волнах. Однако наибольший вклад в рассеяние вносит рассеяние первого порядка [37]. Авторами [33; 35] рентгеновских выявлено, что В результате падения лучей на кристаллическую решетку образуются три интерференционных максимума диффузионного рассеяния: главный при условии Брэгга $\frac{n}{d} = \frac{2sin\theta}{\lambda}$ и побочные

при условии $\frac{n}{d} \pm \frac{1}{\Delta} = \frac{2sin\theta}{\lambda}$, где Δ – длина упругой волны. Исходя из этого, можно говорить о том, что главные максимумы ТДР совпадают с селективными отражениями, а подобные создают «диффузионное облако» вокруг основного максимума. В работе [38] отражен вывод формулы учета $I_{\text{ТЛР}}$ для монокристаллов любой сингонии.

Для поликристаллических материалов картина распределения интенсивностей с учетом ТДР может быть представлена как вращение монокристалла относительно трех перпендикулярных друг другу осей. Отражения дадут точки, лежащие в сечении диффузионного облака сферой Эвальда (рисунок 1.1) [33].

Учет *I*_{ТДР} от поликристаллов проводился большим количеством ученых в работах [37, 39]. Особое внимание необходимо уделить работам Борье [40], который вывел формулу справедливую для учета ТДР первого порядка для поликристаллических порошков при любом значении температуры.



Рисунок 1.1 – К выводу формулы интенсивности ТДР поликристаллами [33]

Наиболее простой способ учета ТДР позволяющий анализировать вклад σ интенсивности $I_{\text{TДP}}$ в интенсивность рефлекса I_{hkl} на

дифрактограмме для гранецентрированных структур можно рассчитать по формуле [41]:

$$\sigma = \frac{I_{\text{T}\text{ДP}}}{I_{\text{T}\text{ДP}} + I_{hkl}} = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} M \frac{a\cos\theta}{\lambda} \Delta, \qquad (14)$$

где Δ – интервал дифракционного рефлекса, за пределами которого максимум сливается с фоном.

Влияние плотности газовой среды на интенсивность дифракционных картин

При проведении исследований в газовой среде и повышенной температуре существенно изменяется плотность газа, что напрямую связано с коэффициентом поглощения рентгеновского излучения в газе, вследствие чего происходит снижение интенсивности дифракционных линий. Сравнение интенсивностей для линии (113) корунда в среде Ar, He и на воздухе в зависимости от температуры представлены на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Влияние газовой среды на интенсивность дифракционной линии (113) корунда при T = 900 °C. Сравнение влияния температуры на интенсивность линии (113) корунда при заполнении камеры аргоном и гелием (б)

Из графика видно, что в среде Ar интенсивность линии претерпевает ослабление на 88% по сравнению с интенсивность на воздухе. Однако

увеличение температуры до 900 °С приводит к увлечению интенсивности примерно в 2 раза. Интенсивности линии при использовании Не и воздуха практически не отличаются, а также слабо изменяются с ростом температуры.

Исходя из этого, качество дифракционной картины может быть существенно ухудшено при использовании сильно поглощающих газов. Для сопоставления одинаковых дифракционных максимумов в различных средах можно воспользоваться нормированными интенсивностями I_{hkl}^* :

$$I_{hkl}^* = I_{hkl}^{\mathfrak{H}} K_i(T, p),$$

$$K_i(T, p) = \frac{I_{hkl}^{\mathfrak{H}}(T_K)}{I_{hkl}^{\mathfrak{H}}(T_i)},$$
(15)

где I_{hkl}^{\Im} – интенсивность максимума образца при температуре T_i , $K_i(T,p)$ – поправочный коэффициент при температуре T_i , определенный из дифракционного эталона.

Требования к технике для *in situ* дифракционных исследований

Дифрактометрия при повышенной температуре успешно применяется уже в течение почти 100 лет [42]. В первых экспериментах такого рода использовались камеры Дебая-Шеррера. Ha сегодняшний день высокотемпературные камеры для лабораторных дифрактометров выпускают несколько компаний-производителей [43, 44]. Однако для реализации in situ метода необходимо применение высокоскоростных позиционночувствительных детекторов, способных регистрировать дифракционные картины в широком диапазоне углов по 20 в течение короткого промежутка времени (несколько минут или секунд). Такие детекторы выпускаются как российскими научными организациями, так и зарубежными [45, 46].

Для исследования фазовых и структурных изменений в материалах в условиях близких к эксплуатационным необходимы специальные камеры, предназначенные для работы в инертных (аргон, гелий) или агрессивных средах (водород, углекислый газ, углеводороды и т.д.). Необходимо отметить, что в зависимости от специфики материала существенным образом отличаются условия его эксплуатации, что делает разработку камерыреактора индивидуальной задачей в каждом отдельно взятом случае. Однако существуют общие требования к высокотемпературным камерам-реакторам:

a) наличие проточной газовой системы, предусматривающей наполнение газом объема камеры и отвод газов;

б) обеспечение изоляции нагревателя от химически активной среды;

в) минимизация температурных градиентов по объему образца (или проведение калибровки);

Более того, не менее важным условиям к экспериментальной аппаратуре для проведения *in situ* исследований в условиях действия агрессивных сред и повышенной температуры является сохранение прецизионности с целью получения максимальной информации о структурных изменениях в исследуемом материале.

1.3 Современные комплексы для исследования и контроля структурно-фазовых изменений в материале

За последние несколько лет в области развития рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением произошел существенный прогресс. Скачек в развитие *in situ* дифракционных методов обусловлен развитием современных источников рентгеновского излучения, методов генерации излучения и высокоскоростных одно- и двухкоординатных детекторов регистрации элементарных частиц [47]. Востребованность в исследовании динамических процессов в экстремальных условиях (высокие или низкие температуры, высокое давление газов, агрессивные среды, большие механические нагрузки и т.д.) привела к созданию большого количества экспериментальных станций и методов для контроля структурнофазовых изменений в материалах [48]. На сегодняшний день в мире существует более 50 источников СИ (с учетом строящихся) на базе которых разработаны и реализованы широкий спектр методик контроля структурных изменений рентгенодифракционными методами [49]. Особое внимание необходимо уделить российским ученым, внесшим существенный вклад в создание и развитие уникальных методик для анализа кристаллических материалов.

В настоящем разделе проведен обзор технических характеристик и экспериментальных возможностей современных систем для исследования фазовых и структурных изменений в материалах в режиме *in situ*, разработанных на территории Российской Федерации.

1.3.1 Экспериментальные станции дифрактометрии с временным разрешением Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения

В Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) для *in situ* исследований используется накопитель СИ ВЭПП-3 («Встречные электрон-позитронные пучки»), на базе которого основаны следующие станции:

 – «Взрыв» (канал 0-б) – станция предназначена для регистрации проходящего излучения и малоуглового рентгеновского рассеяния при исследовании детонационных и ударно-волновых процессов;

– «Дифракционное кино» (канал 5-б) – на канале проводятся исследования фазовых превращений в процессе химических реакций с высоким временным разрешением, съемка слаборассеивающих объектов;

– «Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении» (канал 4) – проведение дифракционных исследований в ходе химических реакций и в процессе интенсивных физических воздействий (высокие давления и/или температуры); – «Прецизионная дифрактометрия» (канал 6) – станция предназначена для прецизионных исследований структуры поликристаллических материалов методами рентгеновской дифрактометрии.

Станция «Дифракционное кино»

Станция «Дифракционное кино» предназначена для исследования кинетики твердофазных реакций [50]. Необходимая длина волны выбирается по К-краю поглощения никеля. Пучок электронов с накопителя ВЭПП 3 преобразуется с помощью вигглера и попадает на станцию. Специальная конструкция вигглера позволяет направлять электроны таким образом, чтобы генерируемое в результате излучение попадало на монохроматор из 2 точек под разными углами (рисунок 1.3). Таким образом, удается получить 2 луча с разными энергиями. Схема такой системы позволила реализовать метод двухлучевого аномального рассеяния [51]. Разделение пучков в пространстве удается благодаря фокусирующему монохроматору. За счет небольшой разницы энергий двух пучков (порядка 18 эВ), оба пучка являются сфокусированными.



Рисунок 1.3 – Схема эксперимента с двухлучевым аномальным рассеянием

Необходимо отметить, что использование регистрирующей системы позволило разработать методику для исследования быстропротекающих процессов с временным разрешением 1 мс.

Станция «Взрыв»

Сотрудниками Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН и ИХТТМ была разработана станция «Взрыв» для исследования фазовых и структурных изменений при проведении ударно-волновых экспериментов [52, 53]. Схема разработанной и реализованной станции представлена на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4 – Схема МУРР для исследования детонационных процессов: 1 – детектор полного поглощения излучения, 2 – однокоординатный детектор DIMEX для регистрации МУРР, 3 – рассеянное образцов и прошедшее через образец излучение, 4 – взрывчатка, 5 – контактный детектор для запуска детектора DIMEX

На станции получена экспозиция 1 нс с интервалом регистрации 125 нс, количество кадров 32. Интервал регистрации определяется задержкой

между банчами на ВЭПП-3. Разработанная станция состоит из 3 основных частей: 1) блока формирования СИ; 2) взрывной камеры; 3) блока регистрации. Взрывная камера выдерживает взрыв с мощностью тротилового эквивалента 50 г.

На станции реализованы несколько методик с наносекундным разрешением: определение трехмерного распределения плотности вещества в осесимметричном случае по данным измерения двумерной карты коэффициента поглощения рентгеновского излучения [54-56];получение данных об ударном сжатии различных веществ [57]; исследование динамики развития флуктуаций электронной плотности в веществе методом МУРР [58].

Станция «Прецизионная дифрактометрия»

Станция, расположенная на 6 канале вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3, предназначена для исследования и контроля фазовых и структурных превращений в материалах под воздействием различных внешних условий методами рентгеновской дифракции с разрешением по времени [59-62]. Экспериментальная станция оснащена монохроматором и системой коллимации рентгеновского излучения, системой детектирования излучения, реакционными камерами, использование которых позволяет создавать внешние условия воздействия на образец, а также вспомогательное оборудование.

Рабочая энергия излучения варьируется за счет типа кристалла, являющегося монохроматором. Выбор энергии зависит от условий проведения эксперимента. На станции есть возможность использования трех типов кристаллов: Ge (111), Si (111) и Si (220), с соответствующими энергиями (длинами волн): 7,162 кэВ (0,1731 нм), 7,460 кэВ (0,1662 нм) и 12,183 кэВ (0,10176 нм). Вертикальный размер пучка ограничен шириной (0,1-0,2 мм) входных щелей. Энергетическое разрешение монохроматора можно оценить как $\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \sim 10^{-4}$.

Регистрация дифрактограмм в динамических экспериментах осуществляется позиционно-чувствительным однокоординатным детектором OД-3М-350, разработанным в ИЯФ СО РАН [63]. Фиксация дифракционных картин возможна в широком диапазоне углов ($\sim 30^{\circ}$) с дискретностью ($\sim 0,01^{\circ}$). Конструкция детектора позволяет запись дифрактограмм с микросекундным разрешением, однако, в большинстве случаев характерные времена исследуемых на станции процессов не превышают нескольких секунд. Детектор закреплен на гониометре Huber 480 и может быть перемещен в требуемое условиями эксперимента положение (диапазон углов по 20).

B комплект оборудования экспериментальной станции входят высокотемпературные камеры HTK-2000 XRK-900 рентгеновские И производства компании Anton Paar (Австрия). Указанные камеры предназначены для исследований в вакууме, инертной среде и воздушной среде в широком диапазоне температур (до 900 °C для XRK-900, до 2000 °C для НТК-2000). Остаточное давление в камерах при вакуумировании составляет 10⁻⁷ мбар.

Станция «Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении»

Станция предназначена для динамических исследований в жестком диапазоне энергий СИ [64]. Метод, применяемый на станции, основан на прохождение тонкого пучка (0,4 на 0,4 мм) монохроматического излучения $(\lambda = 0,3686 \text{ Å})$ через образец с последующей регистрацией дифракционной двумерным детектором. картины плоским Детектирующая система представляет собой запоминающий экран MAR345 фирмы Marresearch. Упавшее на экран рентгеновское излучение запоминается веществом экрана и считывается сканированием экрана специальным устройством. Такую детектирующую систему можно представить в виде круга диаметром 345 мм, на котором расположено 9.10^6 ячеек размером 100×100 мкм. Данная система обладает большим динамическим диапазоном (от 1 до 65000 градаций интенсивности) и высокой линейностью получаемых значений интенсивности. Угол дифракции можно вычислить по координатам пикселей. С помощью процедуры интегрирования данных по всем направлениям, в результате имеем функцию зависимости интенсивности от угла дифракции с высокой статистической точностью.

1.3.2. Станции Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов»

Курчатовский источник СИ представляет собой источник второго поколения. В структуре КИСИ-Курчатов разработаны и введены в эксплуатацию следующие станции для исследования динамических процессов с временным разрешением:

 – «Структурное материаловедение (СТМ)» (канал 1,3б) – станция предназначена для исследования особенностей пространственной организации функциональных материалов в широком интервале размеров;

– «ДИКСИ» (канал 1,3а) – на станции исследуется структура биологических объектов в статике и динамике методами дифракции и рассеяния в области малых и больших углов.

 – «ФАЗА» (канал 2,3) – станция предназначена для исследования материалов фазочувствительными методами.

Станция «Структурное материаловедение»

Конструкция станции аппаратное обеспечение И позволяет реализовывать несколько методик измерения: малоугловое рассеяние (SAXS), брэгговское рассеяние (WAXS), EXAFS – спектроскопия и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [65]. Комбинация дифракционных и рентгеноспектральных методов позволяет получать комплексную информацию об атомной и электронной структуре анализируемого материала. Схема установки представлена на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Схема станции «Структурное материаловедение». I – окончание канала вывода СИ; II – блок формирования пучка, инертная атмосфера; III – камера образцов, вакуум 0,13 Па. 1 – датчик положения пучка, видеокамера, 2 – входной коллиматор, 3 – коллимирующие щели, 4 – монохроматор, 5 – блок фильтров, 6 - коллимирующие щели, 7 – монитор пучка со сцинтилляционным детектором и люминофорный датчик, 8 – вводы образцов, 9 – устройство загрузки образцов с вакуумным шлюзом, 10 – держатель образцов, 11 – сцинтилляционный или полупроводниковый детектор, 12 – позиционно-чувствительный детектор, 13 – ловушка пучка,

14 – крейты КАМАК и ПК, 15 – вакуумный пост

Станция состоит из нескольких основных узлов.

1. Блок монохроматоров, в котором происходит формирование пучка необходимого размера и спектрального состава. Используемые монохроматоры имеют следующие характеристики: кристаллы – Si(111), Si(220) и PG; диапазон энергий – (5-25) кэВ; разрешение – Si (10⁻⁴), PG (10⁻²), шаг сканирования по углу – 1". В блоке создается атмосфера азота.

2. Вакуумная камера рассеяния, оснащенная системой ввода образов на различном расстоянии от детектора для проведения измерений в разных

диапазонах углов. Глубина вакуума в камере составляет величину 13·10⁻¹ Па. Максимальный угол рассеяния из камеры 60°. При проведении измерений методами EXAFS и РФА предусмотрена возможность установки сцинтилляционного и полупроводниковых детекторов.

Сцинтилляционный детектор		
Применение	Мониторинг пучка	
Сцинтиллятор	NaI(TI)	
Марка ФЭУ	ФЭу-85	
Максимальная нагрузка	3·10 ⁴ фот./с	
Энергетическое разрешение	50%	
Полупроводниковый детектор		
Применение	EXAFS, PΦA	
ПП-кристалл	Ge сверхчистый	
Размер	диаметр 10 мм, толщина 7 мм	
Разрешение	200 эВ при 5,9 кэВ	
Охлаждение	жидкий азот	
КОМБИ-1		
Тип	позиционно-чувствительный	
	однокоординатный	
Применение	SAXS, WAXD	
Входное окно	50×10 мм	
Пространственное разрешение	150 мкм	
Энергетическое разрешение	21% при 8 кэВ	
Максимальная загрузка на все окно	2·10 ⁴ имп./с	
Эффективность при 8 кэВ	60%	

Таблица 1.1 – Характеристики детекторов

3. Узел детектора, который представляет собой координатный стол с расположенным на нем детектором рассеянного излучения. Передвижение

стола осуществляется вручную. Характеристики детекторов отражены в таблице 1.1.

4. Электронная система управления и сбора данных.

5. Системы вакуумирования, газообмена и водяного охлаждения.

Станция «ДИКСИ»

Станшия является станции «Дифракционное аналогом кино», описанной ранее, И предназначена для исследования динамики биологических наноструктур [66, 67]. В качестве детектирующей системы используется позиционно-чувствительный однокоординатный детектор ОД-3 быстродействием 10 МГц. В случае регистрации дифрактограмм с текстурированных синтетических материалов применяются двухкоординатные системы. Ha рисунке 1.6 представлена схема экспериментальной установки. Станция обеспечивает проведение экспериментов в диапазоне энергий (5-12,5) кэВ. Ширина спектрального интервала $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 10^{-3} - 10^{-4}$, регистрация периодов (0,2-100) нм.

Для монохроматизации пучка электронов из накопителя используется кристалл-монохроматор 1 (кремний или германий), который также выполняет роль трансфокатора для фокусировки в горизонтальной плоскости. Фокусировка пучка в меридиональной плоскости осуществляется за счет зеркального трансфокатора 2 [68].

Формирования геометрии пучка, а также уменьшение уровня фона производится с помощью комплекта четырехстворчатых щелей: входная щель 3, формирующая щель 4 и фоновая щель 5, установленная непосредственно перед образцом 6.





Рисунок 1.6 – Общий вид станции ДИКСИ (а) с различными типами детектирующих систем (б) и общая схема дифракционной станции (в)

Дифракционная картина, полученная в результате прохождения монохроматического пучка сквозь исследуемый образец, может быть зарегистрирована различными детекторами: однокоординатными 7, двухкоординатными – на основе люминофора или ССD-матрицы 8, запоминающей пластиной 9. Изображение на флуоресцентном экране 10 передается на охлаждаемую матрицу 11 посредством оптоволокна (12 с детектором SX-165 (MarCCD)) или оптической системой 13. Перед используемыми в эксперименте детекторами устанавливаются ловушки рентгеновского пучка 14. Отсекание паразитного рассеяния на воздухе осуществляется за счет вакуумированных телескопических камер находящихся между образцом 6 и детектором, а также между зеркальным трансфокатором 2 и фоновой щелью 5.

Станция «ФАЗА»

Введенная в эксплуатацию в 2013 году станция совмещает все основные дифракционные методики, такие как дифракция высокого разрешения, многоволновая дифракция, резонансная дифракция, рентгеновская рефлектометрия [69]. В качестве монохроматоров используются кристаллы кремния: Si (111) и Si (311) с рабочими энергиями (3,5-20) кэВ и (20-40) кэВ, соответственно. Энергетическое разрешение (ΔЕ/Е) в зависимости от используемого кристалла составляет: 1,3·10⁻⁴ для Si (111) и $5 \cdot 10^{-4}$ для Si (311). Для исследований образцов в условиях воздействия температурного станция дополнительно укомплектована криотермостатом (от 267 до 0°С) и высокотемпературной камерой Anton Paar (диапазон температур от 25 до 1300 °C). Принципиальная схема станции представлена на рисунке 1.7.


Рисунок 1.7 – Рентгенооптическая схема станции «Фаза»

Схема разработанной станции себя включает в вертикальнофокусирующее зеркало, первичные щели, двухкристальный изогнутый вторично-фокусирующее зеркало монохроматор, И вторичные щели. Первичное зеркало выполняет роль преобразователя расходящегося в плоскопараллельный. вертикальной плоскости пучка В Выделение необходимой для эксперимента энергии происходит на двухкристальном монохроматоре, обеспечивающий широкий спектр по энергии. Изгиб второго монохроматора позволяет сфокусировать пучок в горизонтальной плоскости. Расположенное следом изогнутое зеркало фокусирует пучок в вертикальной плоскости. Радиусы вторичного зеркала и монохроматора подобраны так, чтобы коллимировать пучок в обеих плоскостях в одной точке исследуемого образца. Двойная фокусировка обеспечивает увеличение плотности потока фотонов в месте размещения образца более чем на один порядок.

1.4 Постановка задачи исследования

Проведенный литературный обзор показывает, что исследование фазового состава и структуры материалов под действием внешних условий

дифракционными методами является актуальной задачей. На сегодняшний день разработано большое количество систем моделирующих условия эксплуатации материалов в экстремальных условиях (высокие температуры, газовые большие механические нагрузки, среды И т.д.). Помимо разработанных экспериментальных станций, большое внимание уделяется развитию методик, основанных на использовании рентгеновского излучения. В этой области огромный вклад внесли российские ученые. Однако подавляющее большинство экспериментальных станций И методик реализовано на источниках синхротронного излучения, что существенно применение. Лабораторные способные ограничивает ИХ системы, осуществлять контроль структурно-фазовых изменений в материалах в широком диапазоне температур в газовой среде, еще не разработаны.

Таким образом, диссертационная работа направлена на создание инструментально-методического дифракционного комплекса для контроля структурно-фазовых изменений в материалах в условиях повышенной температуры и газовой среды.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать и реализовать рентгенодифракционный комплекс для контроля фазового состава и структуры материалов с временным разрешением в условиях воздействия высокой температуры и газовой среды.

2. Разработать методику получения дифрактограмм в режиме *in situ* при термическом воздействии и действии газовой среды.

3. Провести апробацию разработанного комплекса на экспериментальных образцах при повышенной температуре и в газовой среде с целью демонстрации возможностей контроля фазовых и структурных изменений материалов в динамике.

ГЛАВА 2. ДИФРАКЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В РЕЖИМЕ *IN SITU* С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ВРЕМЕНИ

2.1 Схема дифракционного комплекса

Дифракционный комплекс для исследования фазовых и структурных изменений в поликристаллических материалах в условиях повышенной температуры и газовой среде был разработан на базе лабораторного рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000S. Дифракционный комплекс состоит из 3 основных элементов: рентгеновской трубки с медным анодом, высокоскоростного матричного детектора и системы подачи газов подключенной к высокотемпературной газоразрядной камере.

В качестве источника излучения используется стандартная рентгеновская трубка с медным анодом. Использование медного анода обусловлено относительно низкой стоимостью производства и малой длиной волны излучения ($\lambda = 1,54$ Å). Рентгеновские трубки с медным анодом используются для исследования большого спектра материалов, кроме железосодержащих, так как на них происходит сильное рассеяние фотонов, приводящее к значительному увеличению уровня фона.

Исследование структуры и фазовых превращений в образцах под действием высокой температуры обеспечивается за счет высокотемпературной камеры HTK 2000N (рисунок 2.1). Нагреватель представляет собой металлическую пластину из вольфрама или платины, осуществляется резистивным нагрев которой методом. Регулировка температуры происходит величиной пропускаемого тока и контролируется вольфрам-рениевой термопарой (W3Re/W25Re) для W нагревателя или платинородиевой (Pt/Pt10Rh) в случае Pt нагревателя, припаянной к обратной стороне рабочей поверхности пластины. Вольфрамовый нагреватель предоставляет возможность проводить исследования в диапазоне температур

(25-2300)°С. Использование платинового нагревателя обеспечивает проведение экспериментов в диапазоне температур (25-1600)°С.



Рисунок 2.1 – Общий вид рентгеновской высокотемпературной камеры НТК 2000N (а) и внутреннее устройство пластины нагревателя (б).

Проведение экспериментов в режиме in situ обеспечивается за счет высокоскоростного широкоугольного детектора OneSight (рисунок 2.2). Он представляет собой линейный кремниевый мультиполосный 1280-канальный матричный быстродействие которого детектор, превышает 100 Детектор сцинтилляционный способен В раз. регистрировать дифракционные картины в двух режимах: с перемещением гониометра и в фиксированном диапазоне углов. Во втором режиме дифрагированная интенсивность регистрируется в диапазоне углов ~18°. Время экспозиции в этом случае варьируется от нескольких секунд до десятков минут в зависимости необходимости проведения эксперимента. ОТ В ходе Технические характеристики высокоскоростного детектора OneSight представлены в таблице 2.1.



Рисунок 2.2 – Общий вид высокоскоростного детектора OneSight

Таблица 2.1 – Технические характеристики высокоскоростного детектора OneSight

Модель	FD-1001		
Цувствительный элемент	Линейка обратно смещенных p-n		
Tyberbirtesibildin ssiement	переходов		
Принцип детектирования	Счет одиночных фотонов		
Количество каналов	1280		
Активная область (область регистрации)	$64 \times 8 \text{ mm}^2$		
Ширина одного канала	50 мкм		
Диапазон энергий	(5-30) кэВ		
Охлаждение	не требуется		
Размеры	72 мм × 100 мм × 24 мм		
Масса	280 гр.		
Режим фиксированного диапазона углов	да		
Угловое разрешение	0,0104 градуса		

Создание инертной и агрессивной среды осуществляется за счет контролируемой системы подачи газов разработанной в отделении экспериментальной физики Томского политехнического университета. Принципиальная схема газовой системы разработанного комплекса представлена на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Принципиальная схема дифракционного комплекса: 1 – баллон инертного газа (аргон, гелий); 2 – генератор водорода; 3 – газовый смеситель; 4 – камера временного хранения газа; 5 – высокотемпературная камера; 6 – вакуумный пост; 7, 8 – датчики давления; 9 – газовый редуктор; 10, 11, 12, 13, 14, 15 – краны ручного управления

Система оснащена сменным баллоном инертного газа, генератором водорода, камерой временного хранения газа, газовым смесителем, газовым редуктором, двумя датчиками давления, кранами ручного управления напуска газа и вакуумным постом, состоящим из форвакуумного и турбомолекулярного насосов. Роль источников газа выполняют баллоны с гелием, аргоном и водородам, а также генератор водорода. В системе реализована возможность подачи двух различных газов, а также их смеси. Для получения смеси газов в необходимой пропорции используется камера временного хранения газа. Камера временного хранения газа представляет собой изолированный сосуд объемом 155,5 см³ с толщиной стенки 0,4 см и максимальным рабочим давлением 2 атмосферы. Камера изготовлена из никелевого супер сплава Inconel 600, элементный состав которого представлен в таблице 2.2. Расчет необходимой для эксперимента пропорции газов осуществляется, основываясь на известном объеме камеры временного хранения.

Таблица 2.2 – Химический состав сплава Inconel 600

Ni+Co	Cr	Fe	С	Mn	S	Si	Cu
72,0 %	14,0-17,0 %	6,0-10,0 %	0,15 %	1,0 %	0,015 %	0,5 %	0,5 %

Основным соединительным элементом всех узлов системы является представляющий газовый смеситель, полый цилиндр фланцевым С соединением для датчика давления и пятью отводами для подключения к газовой магистрали. Газовый смеситель, изготовленный из нержавеющей стали марки 12X18H10T, имеет 2 отвода для подключения источников газа, 2 отвода соединения для камеры временного хранения И высокотемпературной камеры и 1 отвод для сброса газа (или смеси газов) в воздушную атмосферу. Общий вид газового смесителя представлен на рисунке 2.4.

Давление контролируется с помощью вакуумметров DualTrans MicroPirani/Absolute Piezo 910 подключенных к высокотемпературной камере и газовому смесителю. Технические характеристики указанных вакуумметров представлены в таблице 2.3.



Рисунок 2.4 – Общий вид основного соединительного элемента

Вакуумирование системы обеспечивается вакуумным постом, состоящим из форвакуумного и турбомолекулярного насосов. Комбинация форвакуумного и турбомолекулярного насосов позволяет откачать газы до остаточного давления порядка 8.10⁻⁵ мбар.

Для обеспечения работоспособности и герметичности системы была использована следующая вакуумная арматура: игольчатые вентили, трубные обжимные фитинги и фторопластовая трубка в качестве газовой магистрали. Материалы основных узлов, газовая магистраль, а также соединительные элементы подбирались с учетом моделирования условий воздействия агрессивных сред. Таблица 2.3 – Технические вакуумметра DualTrans MicroPirani / Absolute Piezo 910

Чувствительный элемент	датчик Пирани			
	пьезодатчик			
Диапазон давлений	(1·10 ⁻⁵ ÷ 1500) торр			
Типы рабочих газов	воздух, аргон, гелий, азот, водород,			
	водяной пар, углекислый газ, ксенон, неон			
Диапазон рабочих температур	(0-40) °C			
Протокол связи	RS485/RS232 (4800-230400 бит в секунду)			
Аналоговый вход	(1 ÷ 9,2) вольт, напряжение – постоянное			
Аналоговый вход (разрешение)	16 бит			
Задержка измерения	до 100 мсек			
Требуемое эл. питание	(9÷30) вольт,			
	напряжение – постоянное			
Точность измерения	$(5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3})$ торр			
	± 10 % от измеренного			
	(1·10 ⁻³ ÷11) торр			
	± 5 % от измеренного			
	(11 ÷ 1000) торр			
	$\pm 0,75$ % от измеренного			
Повторяемость измерения	$(5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3})$ торр			
	± 8 % от измеренного			
	(1·10 ⁻³ ÷11) торр			
	± 2 % от измеренного			
	(11÷1000) торр			
	$\pm 0,2$ % от измеренного			
Предельное давление	2250 торр			
Bec	170 гр.			

Дифракционный комплекс в режиме *in situ* в газовой среде при повышенной температуре работает следующим образом: открываются краны 12-14 И система вакуумируется при помощи вакуумного поста 6 (см. рис. 2.3). Остаточное давление, контролируемое датчиками 7 и 8, не должно превышать $2 \cdot 10^{-4}$ мбар. Далее закрывается кран 12, открывается кран 10 и производится напуск газа из баллона 1, скорость подачи которого задается редуктором 9. Контроль давления газа в газовом смесителе 3 и камере временного хранения 4 осуществляется датчиком 7. Для получения смеси газов закрываются краны 10 и 13, открывается кран 12 и производится откачка вакуумным постом 6. Далее закрывается кран 12, открываются краны 11 и 13 и производится напуск водорода из генератора 2. При достижении необходимой пропорции смеси газов кран 11 закрывается. Параллельно линейный образца осуществляется нагрев исследуемого В высокотемпературной камере 5 резистивным методом до температуры и со скоростью условиями задаваемые проведения эксперимента. При достижении требуемой условиями эксперимента температуры высокотемпературная камера 5 изолируется от вакуумного поста 6 перекрытием крана 14. Газ или смесь газов подается в камеру путем открывания крана 12.

Регистрация дифракционных картин образца исследуемого Время осуществляется высокоскоростным детектором. экспозиции варьируется от нескольких секунд до десятков минут в зависимости от условий эксперимента. Параметры записи дифрактограмм (время экспозиции, диапазон углов 2θ , скорость сканирования, режим сканирования) задаются специальным программным обеспечением, установленном на персональном компьютере.

2.2 Отработка методики получения дифрактограмм с разрешением по времени

Отработка методики получения дифракционных картин с разрешением по времени на разработанном комплексе осуществлялась в два этапа. Первый этап характеризуется регистрацией дифрактограмм стандартного образца порошка кремния чистотой 99% и дисперсностью 40-50 мкм в процессе нагрева в реакционной камере HTK-2000N от 30 до 700 °C со скоростью 5°/мин в вакууме со временем экспозиции 2 мин/кадр. При температуре 700 °C образец выдерживался в течение 60 минут для проверки стабильности системы. Серия дифрактограмм в диапазоне углов по $2\theta \sim (27 \div 57)^\circ$ в процессе линейного нагрева представлена на рисунке 2.5. Характер поведения рефлекса 311 кремния отражен на рисунке 2.6.



Рисунок 2.5 – Общий вид дифрактограмм стандартного кремниевого образца в процессе линейного нагрева до 700 °С



Рисунок 2.6 – Характер поведения рефлекса 311 кремния в процессе линейного нагрева до 700 °С

По изменению положения рефлексов стандартного кремниевого образца с ростом температуры (или со временем в процессе нагрева) было определено изменение параметра элементарной ячейки стандартного порошка кремния. На рисунке 2.7 представлен график зависимости параметра а кремниевого образца с кубической сингонией от температуры. Коэффициент термического расширения (КТР) для кремния был рассчитан по линейному участку кривой в диапазоне температур (30-700) °C. В проведенном эксперименте коэффициент термического расширения составил $4,9\cdot10^{-6}$ C⁻¹. По табличным данным КТР для кремния имеет достаточно широкий диапазон значений от $2,4\cdot10^{-6}$ C⁻¹ до $5,1\cdot10^{-6}$ C⁻¹, полученный результат лежит в допустимом интервале.



Рисунок 2.7 – Зависимость параметра а элементарной ячейки кремния от температуры

На втором этапе отработки методики были проведены *in situ* дифракционные измерения по восстановлению ультрадисперсного порошка оксида меди в потоке водорода в изотермических условиях. Для получения порошка оксида меди был использован порошок меди, синтезированный методом электровзрыва. Синтезированный медный порошок был подвержен термической обработке в атмосферной печи при температуре от 25 до 500 °C в течение 1 часа. Дифрактограммы исходного медного порошка и синтезированного оксида меди представлены на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 – Дифрактограммы медного порошка (черная линия) и оксида меди (синяя линия) после отжига

По результатам рентгеноструктурного анализа исходный порошок содержит только фазу меди с кубической гранецентрированной решеткой (а=0,3615 нм). Температурная обработка в воздушной среде приводит к формированию 3 фазной системы состоящей из CuO, Cu₂O и Cu. Объемное содержание фазы CuO с моноклинной сингонией составляет более 98%.

Восстановление порошка оксида меди проводилось в водородной среде при давлении водорода 0,5 атмосфер. Порошок помещался в реакционную камеру, нагревался в вакууме порядка $2 \cdot 10^{-4}$ мбар до температуры 200 °C, затем подавался водород под давлением. Дифрактограммы регистрировались позиционно–чувствительным детектором в диапазоне углов по $2\theta \sim (30 \div 53)^{\circ}$ со временем экспозиции 1 мин/кадр. В указанном диапазоне углов на длине волны $\lambda = 0,154$ нм расположены самые интенсивные рефлексы, как меди, так и оксида меди. Серия дифрактограмм процесса восстановления меди представлена на рисунке 2.9.



Рисунок 2.9 – Серия дифрактограмм процесса восстановления меди из оксида меди под давлением водорода в изотермических условиях

В процессе восстановления наблюдается снижение интенсивности рефлексов оксида меди и рост интенсивности рефлексов металлической меди. Полная конверсия оксида меди происходит за время эксперимента равное 13 минутам.

Проведенные измерения демонстрируют возможность проведения *in situ* дифракционных исследований на разработанном комплексе при высоких температурах и в различных средах с разрешением по времени порядка минуты. Такие исследования позволят изучать фазовые и структурные изменения в твердых телах под действием внешних условий с умеренными скоростями. 2.3 Апробация дифракционного комплекса на технически чистом титане

Для апробации возможностей разработанного дифракционного комплекса для исследования структурных и фазовых изменений в системе металл-водород был выбран порошок технически чистого титана марки BT1-0, полученный методом плазменной атомизации в среде инертного газа. Частицы порошка дисперсностью (20÷80) мкм имели сферическую форму. На рисунке 2.10 представлены СЭМ изображения исходного порошка технически чистого титана марки ВТ1-0. Средний размер частиц порошка составлял 19,4 мкм, наибольшие частицы имели размер 75 мкм. Большая часть исследуемого порошка имела дисперсность (6÷30) мкм. Фазовые переходы и изменения структурных параметров в материале были исследованы в процессах линейного нагрева, газофазного наводороживания и В охлаждения. процессах нагрева, наводороживания И охлаждения регистрировались дифракционные картины co временем экспозиции 5 мин/кадр в диапазоне углов дифракции 20 ~(30-55)°. Оценка возможностей разработанного комплекса проводилась в четыре этапа.



Рисунок 2.10 – СЭМ изображения порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 при различных увеличениях: ×500 (a), ×10000 (б)

На первом этапе образцы помещались в реакционную камеру, вакуумировались до остаточного давления 2·10⁻⁴ мбар и линейно нагревались от комнатной температуры до 500 °C со скоростью 5°/мин. На рисунке 2.11 представлены дифракционные картины технически чистого титана марки ВТ1-0 в процессе линейного нагрева в вакууме до 500 C.



Рисунок 2.11 – Дифрактограммы порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 в процессе линейного нагрева от комнатной температуры до 500 °С

Результаты рентгеноструктурного анализа показали наличие в исходном образце порошка технически чистого титана марки BT1-0 только α фазы титана с гексагональной плотноупакованной решеткой с параметрами a = 0,2951 нм и c = 0,4689 нм. Увеличение температуры приводит к сдвигу всех рефлексов α фазы в сторону малых углов, что свидетельствует об

увеличении параметров кристаллической структуры вследствие термического расширения исследуемого образца. По изменению положения рефлексов с ростом температуры было определено изменение параметров элементарной ячейки порошка технически чистого титана. На рисунке 2.12 представлены графики изменения параметра а (красная кривая, ось ординат слева) и с (синяя кривая, ось ординат справа) с ростом температуры нагрева. В интервале температур (25-500) °С по линейным участкам кривых были рассчитаны коэффициенты термического расширения порошка технически чистого титана марки ВТ1-0. Разброс табличных значений КТР для титана в указанном температурном диапазоне составляет от $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ до $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ 1. Полученные из эксперимента значения попадают в данный интервал, что свидетельствует о корректности работы прибора.



Рисунок 2.12 – Зависимость параметров элементарной ячейки порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 от температуры

На втором этапе апробации проводилось газофазное наводороживание исследуемого образца при температуре 500 °C и постоянном давлении 0,5 атмосфер. Время экспозиции каждой дифрактограммы составляло 5 минут, диапазон углов дифракции 20~(32-42)°. Фазовые переходы в системе титан-водород в процессе газофазного наводороживания представлены на рисунке 2.13.



Рисунок 2.13 – Фазовые переходы в порошке технически чистого титана марки ВТ1-0 в процессе газофазного наводороживания при постоянном давлении 0,5 атм. и температуре 500 °C

На первой стадии наводороживания (0-15 минут) на дифрактограммах не наблюдается существенных изменений, что связано с растворением водорода в α фазе титана. Более того, процесс насыщения водородом может быть осложнен наличием оксидной пленки на поверхности частиц порошка [70]. Увеличение времени наводороживания до 20 минут приводит к перераспределению интенсивностей, в результате которой происходит увеличение интенсивности рефлекса в направлении (100). Этот факт

формировании фазы δ свидетельствует 0 гидрида титана С кубической решеткой, рефлекс (111) гранецентрированной которой перекрывается с рефлексом α фазы в направлении (100). Наряду с формированием δ гидрида на дифрактограммах появляется β фаза титана с объемноцентрированной кубической кристаллической структурой. Известно, что насыщение водородом технически чистого титана способно снижать превращения $\alpha \rightarrow \beta$ [71]. температуру полиморфного Дальнейшее наводороживание (25 минут) приводит к росту содержания фаз б гидрида и β титана, а также к появлению метастабильной фазы γ гидрида титана. Время жизни метастабильной фазы составляет 35-40 минут. После 65 минут рефлексы в фазы газофазного наводороживания гидрида И γ на дифракционных картинах не наблюдаются, что связано с разложением метастабильной фазы гидрида титана и полным переходом титана в стабильный δ гидрид. Таким образом, процесс газофазного наводороживания при постоянном давлении 0,5 атм. и температуре 500 °C системы технически чистый титан-водород сопровождается фазовыми переходами $\alpha \rightarrow \alpha + \delta \rightarrow \alpha + \beta + \gamma + \delta \rightarrow \delta.$

Зависимость концентрации поглощенного водорода ОТ времени насыщения технически чистого титана марки ВТ1-0 при температуре газофазного наводороживания 500 °С и давлении водорода в камере 0,5 атмосфер представлена на рисунке 2.14. Анализ кинетической кривой поглощения водорода показал, что формирование стабильного б гидрида титана происходит после 60 минут наводороживания. Данные полученные из анализа кинетики поглощения водорода хорошо коррелируют С дифракционными измерениями [72, 73].



Рисунок 2.14 – Кинетическая кривая поглощения водорода технически чистым титаном при температуре наводороживания 500 °C и давлении водорода 0,5 атм.

На третьем этапе апробации осуществлялось охлаждение образцов порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 в среде водорода. Регистрация дифрактограмм осуществлялась каждые 5 минут, скорость охлаждения составляла 5°/мин. Серия дифракционных картин в процессе охлаждения технически чистого титана в водородной среде представлена на рисунке 2.15. Охлаждение порошка от 500 °C до комнатной температуры в среде водорода не приводит к существенным фазовым изменениям в исследуемом материале. По результатам РСА наблюдается лишь смещение рефлексов δ гидрида титана в сторону больших углов, вызванное температурным фактором.

Заключительным этапом апробации разработанного дифракционного комплекса являлось изучение термостимулированного распада сформированного гидрида титана. Камера с образцами вакуумировалась до

остаточного давления $2 \cdot 10^{-4}$ мбар и нагревалась от комнатной температуры до 800 °C. Скорость нагрева составляла 5 °/мин, время экспозиции 5 мин/кадр. На рисунке 2.16 представлен набор дифракционных картин в процессе выхода водорода из порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 при линейном нагреве от 25 до 800 °C.



Рисунок 2.15 – Дифрактограммы порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 в процессе линейного охлаждения от 500 °C до комнатной температуры

Результаты дифракционного анализа показывают, что разложение δ гидрида титана начинается при температуре (225-250) °C. Рефлекс (200) δ гидрида приобретает асимметричность вследствие наложения с наиболее интенсивным рефлексов (101) α фазы, формирующейся в процессе термостимулированного выхода водорода из образца. Рост температуры до (450-475) °C приводит к формированию метастабильного γ гидрида наряду с уменьшением объемного содержания δ гидрида и увеличением содержания α фазы. Полное разложение γ и δ гидридов происходит при температуре 650 °C. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к фазовым изменениям в системе технически чистый титан-водород.



Рисунок 2.16 – Набор дифрактограмм в процессе десорбции водорода из технически чистого титана при нагреве от комнатной температуры до 800 °C

Таким образом, процесс термостимулированного выхода водорода в диапазоне температур (25-800) °С из порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 сопровождается фазовыми переходами $\delta \rightarrow \delta + \alpha \rightarrow \alpha + \delta + \gamma \rightarrow \alpha$. Аналогичные фазовые изменения в коммерческом порошке гидрида титана при термостимулированном выходе водорода наблюдались в работе [74].

Выводы по Главе 2

На основе современных высокоскоростных систем регистрации фотонов разработан и реализован рентгенодифракционный комплекс для контроля фазовых и структурных изменений в материалах в условиях

воздействия газовой среды и повышенной температуры. На разработанном комплексе имеется возможность проводить эксперименты не только в среде одного газа, но и в различной смеси газов за счет конструкционных особенностей газовой системы. Выполнены эксперименты по отработке методики получения рентгенодифракционных данных. Измерение коэффициента термического расширения стандартного образца кремния и восстановление меди из оксида в потоке водорода дают представление о корректности работы системы в режиме *in situ*. На примере технически чистого титана марки BT1-0 продемонстрирована возможность проведения контроля фазовых превращений при повышенной температуре и давлении водорода в реакционной камере с разрешением по времени.

Технические характеристики рентгенодифракционного комплекса на базе рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000S:

• угловое разрешение составляет 0,0104°;

• временное разрешение составляет 1 минуту;

• диапазон температур варьируется от 25 до 2300 °С (при использовании кислородсодержащих сред (25-1600) °С);

• диапазон углов в режиме перемещения гониометра: (-4-150)° по 2θ, в фиксированном диапазоне углов ~18° по 2θ;

• возможность использования инертных (аргон, гелий, азот и т.д.) и реакционных газов (водород, кислород, углекислый газ, метан и т.д.), а также их смеси в различных пропорциях;

• диапазон давлений в камере составляет $(2 \cdot 10^{-3} - 10^5)$ Па.

Достигнутые характеристики разработанного рентгенодифракционного комплекса позволяют получать экспериментальные данные с разрешением и точностью, превосходящими аналогичные лабораторные установки.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В РЕЖИМЕ *IN SITU* С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ВРЕМЕНИ НА РАЗРАБОТАННОМ ДИФРАКЦИОННОМ КОМПЛЕКСЕ

Основным разработанного преимуществом комплекса перед лабораторными установками аналогичными является возможность исследования фазовых и структурных изменений в материалах в газовой среде в режиме *in situ*. В данной главе детально описаны фазовые и конструкционных структурные изменения В материалах широко используемых в ядерной энергетике и авиакосмической промышленности в процессе насыщения водородом при повышенной температуре. B представленных работах эксперименты проводились в реакционной камере с использованием медного $K\alpha_1/\alpha_2$ излучения, регистрация дифракционных картин порядка нескольких минут. Характерной особенностью настоящих исследований является воспроизведение В лабораторных условиях максимально близких к реальным условиям эксплуатации конструкционных материалов, а также регистрация изменений, происходящих В них дифракционными методами.

3.1 Фазовый состав и структура циркониевого сплава Zr1%Nb с осажденным слоем никеля в процессе газофазного наводороживания

3.1.1 Постановка задачи

Сплавы на основе циркония широко используются в активной зоне водо-водяных энергетических реакторов (ВВЭР) благодаря малому сечению захвата тепловых нейтронов, хорошей коррозионной и радиационной стойкости, а также высоким прочностным характеристикам [75-78]. В процессе эксплуатации при температурах (350-400) °С водород, образовавшийся в результате радиолиза воды, может накапливаться в циркониевых сплавах. Накопление водорода существенно влияет на химические и физико-механические свойства сплавов [79-81]. Для детального исследования механизмов накопления водорода и структурноизменений в циркониевых сплавах необходима подготовка фазовых экспериментальных образцов с различной концентрацией и распределением водорода. Однако процесс наводороживания осложняется из-за наличия тонкой оксидной пленки на поверхности сплавов, которая препятствует проникновению водорода [82]. Увеличение адсорбции водорода может быть достигнуто удалением оксидного слоя методом ионной очистки с последующим тонкопленочного нанесением никелевого покрытия обеспечивающее высокую скорость проникновения водорода. Более того, скорость окисления никеля значительно ниже, чем у циркониевых сплавов, что обеспечивает защиту сплавов.

Влияние нанесения никеля на процессы взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами слабо изучено и практически не представлено в литературе. Таким образом, актуальной задачей является исследование сорбционных характеристик циркониевых сплавов с никелевым покрытием. Необходимо отметить, что для полного понимания механизмов накопления и распределения водорода необходимо изучить не только сорбционные характеристики указанной системы, но и структурно-фазовые изменения в процессе наводороживания.

3.1.2 Материал и методы исследования

В качестве материала для исследования был использован циркониевый Zr1%Nb. Образцы размером 20×20×0,5 мм были вырезаны из листа прокатанного циркониевого сплава Zr1%Nb в состоянии поставки методом электроэрозионной резки. На начальном этапе работы образцы подвергались механической шлифовке и полировке для удаления поверхностных загрязнений. Снятие внутренних напряжений и частичный отжиг дефектов

проводились путем термической обработки при температуре 580 °C в течение 3 часов. На конечном этапе работы осуществлялась ионная очистка с последующим нанесением слоя никеля методом реактивного магнетронного распыления на установке «Радуга спектр», разработанной в Томском политехническом университете. Параметры ионной очистки и нанесения никелевого покрытия представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры ионной очистки поверхности и магнетронного распыления никеля

Ионная очистка								
Газ	Напряжение,	Мощность,	Сила тока,		Давление	е, Время,		
	В	В Вт А		Па	МИН			
Аргон	1800-2000	650	0,3		6,0·10 ⁻¹	3		
Магнетронное распыление								
Напряжение, Мощность, С		, Сила т	Сила тока, Да		вление,	Время,		
В кВт А		Па		МИН				
510-520	510-520 2,05 3,5			1,2.10-1		10 ÷ 50		

Сорбция водорода была исследована на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller при температурах 350 °C и 450 °C и постоянном давлении 0,5 атм. Фазовые переходы в системе цирконий-водород с никелевым покрытием в процессе газофазного наводороживания были получены на разработанном дифрактометрическом комплексе. Образцы помещались в камеру, вакуумировались до остаточного давления 2.10-4 мбар и линейно нагревались со скоростью 5°/мин. Наводороживание проводилось при температурах 350 °C и 450 °C и давлении водорода в реакционной камере 0,5 атм. Охлаждение осуществлялось в среде водорода со скоростью 5°/мин. В процессах нагрева, наводороживания И охлаждения регистрировались дифракционные картины со временем экспозиции 5 мин/кадр в диапазоне углов дифракции $2\theta \sim (30-53)^\circ$.

3.1.3 Результаты и их обсуждение

На рисунке 3.1 представлены дифрактограммы образцов циркониевого сплава Zr1%Nb в процессе линейного нагрева в вакууме до температуры 350 °C. Анализ дифракционных картин показал наличие характерных фаз α циркония с ГПУ структурой и никеля с ГЦК структурой. Необходимо отметить, что для фазы α циркония наблюдается преимущественная ориентация кристаллитов в направлении (002), которая связана с текстурой прокатки циркониевого сплава Zr1%Nb. Увеличение температуры приводит к сдвигу рефлексов α циркония и никеля в сторону меньших углов, что свидетельствует о росте параметров элементарной ячейки вследствие термического расширения.



Рисунок 3.1 – Дифрактограммы циркониевого сплава Zr1%Nb с никелевым покрытием в процессе линейного нагрева до температуры 350 °C

Изменение параметров решетки с ростом температуры для никеля представлены на рисунке 3.2. По линейным участкам наклона в указанном диапазоне температур был определен коэффициент термического расширения никеля, который составил 1,8·10⁻⁵/°С. Полученный результат попадает в интервал допустимых значений для никелевых сплавов [83].



Рисунок 3.2 – Зависимость параметра решетки никеля от температуры

Наводороживание образцов проводилось путем подачи газообразного водорода чистотой 99,995% в реакционную камеру. Результаты *in situ* дифракционных измерений образцов при температуре 350 °C представлены на рисунке 3.3.

Ha 10 наводороживания (до минут) начальном этапе на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы фаз α циркония и никеля. Фазы, отсутствуют, соответствующие гидридам циркония что свидетельствует о нахождении водорода в решетке циркония в виде твердого раствора или захваченным дефектами кристаллической структуры [84]. Полученные экспериментальные данные свидетельствую об образовании фазы δ гидрида циркония с ГЦК структурой после 10 минут насыщения водородом. На следующем этапе наводороживания (10-25 минут) происходит перераспределение интенсивностей фаз α циркония и δ гидрида циркония, которое свидетельствует об увеличении объемного содержании последней. Полный фазовый переход α -Zr $\rightarrow \delta$ -ZrH происходит после 25-30 минут наводороживания. Дальнейшее насыщение водородом не приводит к значительным изменениям фазового состава циркониевого сплава Zr1%Nb с никелевым покрытием.



Рисунок 3.3 – Фрагменты дифрактограмм в процессе газофазного наводороживания циркониевого сплава Zr1%Nb с никелевым покрытием при температуре 350 °C

Эксперимент с повышенной температурой до 450 °C показал более быстрый переход α -Zr $\rightarrow \delta$ -ZrH, для которого потребовалось 15 минут (рисунок 3.4). Такое поведение может быть объяснено увеличением скорости сорбции водорода циркониевым сплавом [85].



Рисунок 3.4 – Фрагменты дифрактограмм в процессе газофазного наводороживания циркониевого сплава Zr1%Nb с никелевым покрытием при температуре 450 °C

Для определения скорости сорбции водорода образцами циркониевого сплава Zr1%Nb с никелевым покрытием при температурах 350 °C и 450 °C были построены кинетические кривые поглощения водорода, которые на рисунке 3.5. Скорости абсорбции водорода была представлены рассчитаны по линейным участкам кривых и составили 4.10-4 масс.%/с и 16,9·10⁻⁴ масс.%/с при температурах 350 °С и 450 °С соответственно. Рост температуры наводороживания приводит к существенному увеличению скорости поглощения водорода циркониевым сплавом с никелевым покрытием. Известно, что скорость поглощения водорода имеет линейную фазы зависимость ОТ времени наводороживания до насыщения α циркония [82].



Рисунок 3.5 – Кривые поглощения водорода образцами циркониевого сплава Zr1%Nb с никелевым покрытием при температурах 350 °C и 450 °C

Изломы на кривых сорбции свидетельствуют об изменении скорости поглощения водорода за счет фазовых переходов. В случае образцов циркониевого сплава Zr1%Nb с никелевым покрытием при температурах 350 °C и 450 °C наблюдаются изломы после 1800 и 1000 секунд газофазного наводороживания, соответственно, что хорошо коррелирует с результатами *in situ* дифракционного анализа.

3.2 Фазовые и структурные изменения в титановом сплава Ti-6Al-4V с субмикрокристаллической структурой при насыщении водородом из газовой фазы

3.2.1 Постановка задачи

На сегодняшний день подавляющее большинство конструкций (около 90%) титановой промышленности изготавливается из двухфазных

 $\alpha + \beta$ сплавов. Повышение характеристик двухфазных механических титановых сплавов, в значительной мере определяемых микроструктурой и фазовым составом, может быть достигнуто путем измельчения зерна до В [86]. субмикронного размера этих целях используют такие распространенные методы, как интенсивная пластическая деформация, равноканальное угловое прессование, кручение под высоким давлением, всестороннее прессование и другие, а также их комбинации. В процессе эксплуатации титановых сплавов в водородосодержащих средах при повышенной температуре и давлении в них может проникать водород [87, 88]. Известно, что водород оказывает существенное влияние на фазовый состав титановых сплавов, подвижность легирующих элементов и их перераспределение между α и β фазами [71]. Более того, локальное титановых сплавах, накопление водорода В превышающее предел растворимости, приводит к водородному охрупчиванию и последующему разрушению материала [89, 90]. В связи с этим прогнозирование физикомеханических свойств титановых сплавов с субмикрокристаллической структурой в процессе эксплуатации в водородосодержащих средах возможно только в результате комплексного исследования структурных и фазовых изменений в процессе насыщения водородом. Таким образом, исследование степени наводороживания на эволюцию структуры и фазовые превращения является актуальной задачей современного материаловедения.

3.2.2 Материал и методы исследования

В качестве исследуемого материала был выбран двухфазный Ti-6Al-4V титановый сплав марки BT6. Субмикрокристаллическую структуру В сплаве получали методом интенсивной пластической деформации в ИФПМ СО РАН. Был использован метод прессования со сменой оси деформации и постепенным понижением температуры. Метод реализуется в несколько стадий. На первом этапе проводилась закалка от

850 °С (выдержка 20 минут), затем 4 цикла прессования при температурах 800, 700, 600 и 550 °С. Каждый цикл прессования состоял из 3 прессований на 40-50%.

Сорбция водорода была исследована на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller при температуре 600 °C и постоянном давлении 0,5 атм. Фазовые переходы В Ti-6Al-4V титановом сплаве с субмикрокристаллической структурой газофазного В процессе разработанном наводороживания были исследованы на дифрактометрическом Образцы помещались комплексе. В камеру, вакуумировались до остаточного давления 2.10⁻⁴ мбар и линейно нагревались со скоростью 5°/мин. Наводороживание проводилось при температуры 600 °С и давлении водорода в реакционной камере 0,5 атм. Охлаждение осуществлялось в среде водорода со скоростью 5°/мин. В процессах нагрева, наводороживания и охлаждения регистрировались дифракционные картины со временем экспозиции 5 мин/кадр в диапазоне углов дифракции $2\theta \sim (30-53)^{\circ}$.

3.2.3 Результаты и их обсуждение

Анализ структуры титановых сплавов марки ВТ6 с мелкозернистой (M3)субмикрокристаллической И (CMK) структурами проводился дифракционным методом, результаты которого представлены на рисунке 3.6. Анализ результатов показал наличие α и β фаз в обоих титановых сплавах с гексагональной плотноупакованной и объемноцентрированной кубической решетками соответственно. В сплаве с мелкозернистой структурой объемное содержание в фазы составляло 6,4%, в то время как в СМК сплаве это значение не превышало 5,7%. Необходимо отметить, что на дифрактограмме СМК сплава наблюдается перекрытие рефлексов α и β фазы. Более того, параметры решетки β фазы M3 сплава (a = 3,226 Å) существенно больше, чем у СМК сплава (a = 3,200 Å). Такое различие объясняется технологическими режимами получения субмикрокристаллического состояния в титановом сплаве марки ВТ6.



Рисунок 3.6 – Дифрактограммы образцов титановых сплавов марки ВТ6 с мелкозернистой (черная линия) и субмикрокристаллической (красная линия) структурами

Микроструктура образцов с мелкозернистой и субмикрокристаллической структурами была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунках 3.7 и 3.8 представлены ПЭМ изображения сплавов с МЗ и СМК структурами в состоянии поставки и после прессования соответственно.



Рисунок 3.7 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения сплавов с МЗ структурой в состоянии поставки



Рисунок 3.8 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения сплавов с СМК структурой после прессования

Структура образца в МЗ состоянии представлена пластинами со средним поперечным размером 0,5 мкм. На светлопольном снимке образца в СМК состоянии наблюдается сложный деформационный контраст, который не позволяет выявить особенности микроструктуры. На темнопольном снимке отчетливо видны отдельные зерна и субзерна. Средний размер зерен, определенный по темнопольным изображениям, составляет 0,24 мкм.
На следующем этапе работы проводилось *in situ* исследование фазовых превращений в титановых сплавов марки ВТ6 с мелкозернистой и субмикрокристаллическими структурами. Результаты *in situ* дифракционных измерений представлены на рисунке 3.9.



Рисунок 3.9 – Фрагменты дифрактограмм титанового сплава Ti-6Al-4V с M3 (а) и СМК (б) структурами в процессе газофазного наводороживания

Результаты рентгенодифракционного анализа показали существенную разницу между титановыми сплавами С мелкозернистой И субмикрокристаллической структурами. Наводороживание сплава с мелкозернистой структурой в течение 155 минут приводит к сдвигу рефлексов α фазы в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметров решетки. Также наблюдается увеличение объемного содержания в фазы титана с ростом времени насыщения водородом. На дифракционных картинах отсутствует фазы соответствующие гидридам титана, что указывает на нахождение водорода в сплаве в виде твердого раствора в α и β фазах, а также дефектах кристаллической структуры. Иные структурно-фазовые изменения наблюдается в титановом сплаве марки ВТ6 в субмикрокристаллическом состоянии. На начальном этапе насыщения (15 минут) наблюдается сдвиг рефлексов α фазы, обусловленный увеличением параметров решетки, и рост объемного содержания в фазы в результате поглощения водорода. Скорость поглощения водорода на этой стадии относительно не высокая, так как диффузия водорода происходит в основном через α фазу, объемное содержание которой составляет более 95%. На следующем этапе наводороживания (35-40 минут) происходит существенное перераспределение интенсивностей между α ß фазами И титана. Интенсивность рефлексов α фазы существенно снижается, в то время как интенсивность рефлексов β фазы увеличивается. Поскольку водород является стабилизатором β фазы в титане, α фаза превращается в β , растворимость водорода в которой составляет 1,52 масс.% [91]. После 20 минут наводороживания помимо интенсивного роста объемного содержания β фазы наблюдается фазовый переход α фазы титана в фазу α₂ на основе интерметаллида Ti₃Al. Процесс насыщения водородом может приводить к перераспределению Al в титане и локальному его накоплению свыше 7 масс.%, что приводит к образованию α_2 фазы [92]. Подробно механизм 3.3.2. образования фазы Ti₃Al описан разделе Дальнейшее В наводороживание из газовой фазы не приводит к существенному изменению

структурно-фазового состояния титанового сплава Ti-6Al-4V с с субмикрокристаллической структурой.

Для объяснения такой существенной разницы в структурно-фазовом состоянии титановых сплавов с мелкозернистой и субмикрокристаллической структурой в процессе наводороживания были построены кинетические кривые абсорбции водорода. Результаты абсорбции водорода титановым сплавом в разном состоянии представлены на рисунке 3.10.



Рисунок 3.10 – Кривые сорбции водорода титановым сплавом Ti-6Al-4V с мелкозернистой (M3) и субмикрокристаллической (CMK) структурами

Кинетические кривые сорбции также показывают отличие в поведении водорода в титановом сплаве Ti-6Al-4V в различном состоянии. Для сплава с мелкозернистой структурой наблюдается практически линейное изменение концентрации водорода от времени насыщения. Скорость абсорбции водорода для M3 титанового сплава составляет 9,3·10⁻³ масс.%/мин. На кривой сорбции водорода титановым сплавом в CMK состоянии наблюдаются 2 излома, свидетельствующие о фазовых переходах. Таким

образом, процесс наводороживания сплава в СМК состоянии можно разделить на 3 этапа. Скорости сорбции были рассчитаны на каждом этапе по линейным участкам кривых сорбции водорода. На первом этапе насыщения (13-17 минут) скорость сорбции значительно выше, чем в МЗ сплаве и составляет 6.2.10⁻² масс.%/мин. Это связано с активным наводороживанием α фазы титана. На следующем этапе (50-60 минут) наблюдается снижение скорости сорбции водорода до 1,7.10-2 масс. %/мин, что свидетельствует о переходе α фазы в β и последующем насыщении последней. Однако скорость сорбции титановым сплавом с субмикрокристаллической структурой попрежнему остается более высокой по сравнению co сплавом С мелкозернистой структурой. Дальнейшее насыщение водородом приводит к снижению скорости поглощения водорода сплавом в СМК состоянии до 8,5·10⁻³ масс.%/мин, что соизмеримо со сплавом в МЗ состоянии. Этот факт объясняется превышением предела растворимости в фазы, а также ростом среднего размера зерна в процессе длительной термической обработки титанового сплава в СМК состоянии при температуре 600 °С.

3.3 Эволюция структуры и фазовые изменения в двухфазных титановых сплавах полученных методом электронно-лучевого сплавления

3.3.1. Постановка задачи

Аддитивное производство (АП), включающее метод электроннолучевого сплавления (ЭЛС), является одним из перспективных направлений в производстве конструкционных металлических изделий с уникальным набором свойств. Преимуществами АП по сравнению с традиционными методами производства металлических материалов являются высокая скорость изготовления деталей, экономия материала, а также возможность детали сложной формы изготавливать И геометрии 3a ОДИН Двухфазные производственный цикл. титановые широко сплавы

используются в аэрокосмической промышленности благодаря отличным механическим свойствам, малому весу и хорошей коррозионной стойкости [93, 94]. Физико-механические свойства изделий из титановых сплавов, полученных методом электронно-лучевого сплавления, хорошо обсуждены в [95-100]. Особое литературе внимание исследователи уделяют микроструктуре полученных материалов, так как оказывает она существенное влияние механические свойства. В на тоже время, микроструктура играет значимую роль в процессах взаимодействия агрессивными особенно титановых сплавов С средами, с [88, 101]. Ha формирование водородосодержащими микроструктуры титановых сплавов в процессе ЭЛС существенное влияние оказывают параметры сплавления и скорость охлаждения расплава.

Применение изделий аддитивного производства В условиях агрессивных сред, особенно водородосодержащих, ставит новые задачи по исследованию коррозионной стойкости и водородостойкости таких деталей. Водородное охрупчивание является одним из существенных факторов, ограничивающих срок службы титановых сплавов [102, 103]. Водород существенно изменяет фазовое состояние, механические характеристики, а также дефектную структуру сплавов из титана [87, 104, 105]. Влияние фазовый микроструктуру водорода на состав И титановых сплавов полученных традиционными методами изучалось в течение долгого времени. Известно, что объемное содержание β фазы в двухфазных титановых сплавах увеличивается с ростом концентрации водорода [106, 107]. Наводороживание инициирует несколько фазовых превращений, которые непосредственно зависят от параметров насыщения. Процесс насыщения водородом может сопровождаться образованием мартенситных структур, гидридов [107-111] и интерметаллидов [111]. На сегодняшний день насчитывается небольшое количество статей, в которых описано взаимодействие водорода с изделиями аддитивного производства, полученными методом селективного лазерного сплавления. Исследования поведения водорода в изделиях из титановых сплавов, полученных методом электронно-лучевого сплавления, в научной литературе отсутствуют. Таким образом, исследование влияния водорода на фазовые и структурные изменения в изделиях из титановых сплавов полученные методом ЭЛС являются актуальными и носят не только фундаментальный, но и практический интерес.

3.3.2. Материалы и методы исследования

Образцы для исследования были подготовлены из порошков двухфазных титановых сплавов Ti-6Al-4V и Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si методом электронно-лучевого сплавления на установках ARCAM A2 EBM (Швеция) и разработанной в Томском политехническом университете (Россия), соответственно. Дисперсность порошков варьировалась от 50 до 120 мкм.

Газофазное наводороживание и изучение сорбционных процессов проводились на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller. Скорость линейного нагрева и охлаждения составляли 6 °/мин и 1 °/мин соответственно. Абсолютная концентрация водорода в образцах измерялась методом плавления в среде инертного газа (аргона) на анализаторе водорода RHEN602. Анализ фазовых и структурных изменений осуществлялись методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

Микроструктура образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM 515. Поверхность образцов подвергалась травлению в реагенте Кролла (1,5% HF, 2,5% HNO₃, и 96% H₂O) для выявления структуры после механической полировки. Фазовое и структурное состояния титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС до и после газофазного наводороживания исследовалось дифракционными методами и просвечивающей электронной микроскопией. Дифракционные картины были получены с использованием CuK_α излучения (длина волны

 $\lambda = 1,54$ Å) на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S в геометрии Брэгга-Брентано при следующих параметрах: диапазон углов 20 ~ (30-80)°, скорость сканирования 10°/мин, шаг сканирования 0,0143°, время экспозиции в точке 42,912 сек, напряжение 40 кэВ, ток 30 мА. Микроструктура исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Подготовка образцов осуществлялась ионной резкой на специальной установке JEOL Ion Slicer EM-09100IS при следующих параметрах: рабочий газ – аргон, ускоряющее напряжение 8 кэВ, диапазон углов резки (1,5-4)°.

Исследования *in situ* фазовых переходов в системе титан-водород проводились на разработанном дифрактометрическом комплексе. Образцы помещались в камеру, вакуумировались до остаточного давления $2 \cdot 10^{-4}$ мбар и линейно нагревались со скоростью 5°/мин. Наводороживание проводилось при температурах 500 и 650 °C и давлении водорода в реакционной камере 0,5 атм. Охлаждение осуществлялось в среде водорода со скоростью 5°/мин. В процессах нагрева, наводороживания и охлаждения регистрировались дифракционные картины со временем экспозиции 5 мин/кадр в диапазоне углов дифракции $2\theta \sim (30-53)^\circ$.

3.3.2. Результаты и их обсуждение

3.3.2.1. Титановый сплав Ti-6Al-4V полученный методом ЭЛС

Оценка структурно-фазового состояния титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС до и после газофазного наводороживания была проведена методом рентгеноструктурного анализа. Дифракционные картины до и после наводороживания представлены на рисунке 3.11. По данным дифракционного анализа видно, что образцы после сплавления содержат α и β фазы с гексагональной плотноупакованной титана И объемноцентрированной кубической кристаллическими структурами, соответственно. Массовое содержание в фазы, определенное по методу

корундовых чисел [112], составило 4%. Рентгеноструктурный анализ не показал наличие мартенситных фаз в образцах после сплавления. Значительные изменения дифрактограмм происходят после насыщения титанового сплава водородом (рисунок 3.11 б). Рефлексы β фазы смещаются в сторону малых углов, что связано с растворимостью атомов водорода в данной фазе [91].



Рисунок 3.11 – Дифрактограммы титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС до (а) и после (б) газофазного наводороживания

Также наводороживание приводит к увеличению содержания β фазы, так как водород является ее стабилизатором [92]. При концентрации водорода 0,29 масс.% массовое содержание β фазы возрастает до 30%. Более того появляются рефлексы соответствующие фазе б гидрида титана с кубической гранецентрированной кристаллической модификацией. Увеличение концентрации водорода до 0,58 масс.% приводит к образованию титана с тетрагональной кристаллической структурой гидрида И γ интерметаллидной фазы Ti₃Al с гексагональной решеткой. Дальнейшее 0,9 масс.% наводороживание концентрации приводит до К перераспределению интенсивностей на дифракционных картинах, которое указывает на увеличение объемного содержания фаз δ и γ гидридов титана и снижение доли β фазы. Необходимо отметить, что перекрытия фаз δ-TiH, Ti₃Al и α-Ti в насыщенных образцах приводит к уширению некоторых рефлексов по сравнению с исходным сплавом.

Структурные и фазовые изменения в процессе наводороживания в титановом сплаве Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС при температуре 650 °C были исследованы на разработанном дифрактометрическом комплексе, результаты которых представлены на рисунке 3.12.

В первые 10 минут наводороживания положения рефлексов α фазы титана существенно не изменяются, в то время как рефлексы принадлежащие β фазе титана сдвигаются в сторону меньших углов. Известно, что растворимость водорода в α фазе пренебрежительно мала по сравнению с β фазой [91]. Более того, водород способен снижать температуру полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, тем самым стабилизируя β фазу в сплаве [71]. Последующее насыщение до 20 минут привод к снижению интенсивности рефлексов α фазы и росту интенсивности β фазы, которые свидетельствуют об увеличении объемного содержания β фазы.

81



Рисунок 3.12 – Фрагменты дифрактограмм титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС в процессе газофазного наводороживания при температуре 650 °C и давлении водорода 0,5 атмосфер

После 20 минут газофазного наводороживания наряду с активным ростом содержания β фазы в сплаве наблюдается фазовый переход α фазы в фазу α₂, которая представляет интерметаллид Ti₃Al. Насыщение водородом двухфазных титановых сплавов приводит к перераспределению легирующих элементов между α и β фазами и обогащением последней алюминием. Согласно теории декогезии [113, 114], водород диффундирует в места высокой концентрации растягивающих напряжений и снижает силы взаимного притяжения ионов металла в кристаллической решетке. Наиболее вероятным механизмом ослабления металлических связей является передача водородом электрона на 3d подуровень металла. Известно, что наводороживание титанового сплава Ti-6Al-4V до 0,4 масс.% приводит к существенному увеличению диффузионной способности легирующих атомов [106]. Более того, искажения кристаллической решетки в результате формирования твердого раствора водорода в α и β фазах вызывает развитие упругих напряжений, оказывающих влияние на распределение дислокаций в титановом сплаве, приводя к образованию большого количества субзеренных границ. Так как температура наводороживания достаточно высокая (650 °C) может происходить зернограничная сегрегация легирующих атомов (в большей степени алюминия). Таким образом, на границах зерен вместо α фазы может формироваться α_2 фаза на основе интерметаллида Ti₃Al [115]. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \alpha_2$ в процессе газофазного наводороживания при температуре 650 °C также наблюдался в работе [116]. Абсолютная концентрация водорода в образце после охлаждения составила 0,60 масс.%.

Для подтверждения результатов полученных дифракционными методами были проведены исследования структуры поверхности и тонкой структуры титанового сплава Ti-6Al-4V полученного ЭЛС методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов до и после насыщения водородом представлены на рисунке 3.13.

Структура титанового сплава Ti-6Al-4V полученного ЭЛС до газофазного наводороживания представлена α пластинами различного размера и ориентации внутри исходных β зерен. Наводороживание приводит к дроблению α пластин и измельчению микроструктуры. При концентрации водорода 0,9 масс.% границы α пластин практически неразличимы, также теряется их ламеллярная структура. Детальный анализ микроструктуры образцов был проведен методом просвечивающей электронной микроскопии.

На рисунках 3.14 и 3.15 представлены изображения микроструктуры титанового сплава Ti-6Al-4V полученного ЭЛС.



Рисунок 3.13 – Изображения поверхности титанового сплава Ti-6Al-4V полученного ЭЛС при различной концентрации водорода: а) исходное состояние; б) концентрация водорода 0,29 масс.%, в) концентрация водорода 0,58 масс.%, г) концентрация водорода 0,9 масс.%



Рисунок 3.14 – Светлопольное (а) и темпопольные (б, в) ПЭМ-изображения и соответсвующая микроэлектроннограмма (г) микроструктуры титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного методом ЭЛС; б) темнопольное изображение, полученное в рефлексе 201, принадлежащем плоскости (010) α-Ti, и 301, принадлежащем плоскости (010) ω-Ti (стрелка 1, г); в) темнопольное изображение, полученное в рефлексе 021, принадлежащем плоскости (112) ω-Ti (стрелка 2, г).

Структура образцов до газофазного наводороживания представлена α фазой с ламеллярной структурой (также называемой мартенситной α' фазой)

с поперечным размером пластин 0,2 мкм и β фазой как в виде пластин, так и в форме глобулярных зерен, выделяющихся по границам зерен α титана, диаметр которых составляет 0,15-0,2 мкм. Более того, в структуре сплава наблюдаются мартенситные фазы α'' (см. рис. 3.15 в) и ω (см. рис. 3.14 б, в). Частицы ω фазы наблюдаются внутри пластин α титана, а также по их границам. Наноразмерные частицы α'' фазы выделяются на границах зерен α титана, преимущественно в области тройных стыков. Необходимо отметить, что большое количество экстинционных контуров указывает на высокий уровень остаточных микронапряжений.

Известно, что структура титановых сплавов, сформированная при термической обработке, в значительной мере зависит от скорости охлаждения [117]. Изменение скорости охлаждения влияет не только на дисперсность частиц α фазы, но и на фазовый состав сплава. Резкое охлаждение ($10^4 - 10^6$ K/c [118]) приводит к стабилизации метастабильных α' , α'' , и ω фаз в титановом сплаве Ti-6Al-4V, полученным ЭЛС. Фазы α' и α'' представляют собой перенасыщенный твердый раствор на основе α фазы титана. Метастабильная о фаза названа мартенситной фазой особого типа, представляет собой пересыщенный твердый так как она раствор, бездиффузионным образующийся путем ПО сдвиговому механизму, характерному для мартенситных превращений. Она не имеет пластинчатого строения, а существует в виде мелких когерентных по отношению к β матрице частиц.

Результаты просвечивающей микроскопии образцов после насыщения до концентрации 0,29 масс.% представлены на рисунке 3.16. Интенсивная миграция зерен α фазы титана в процессе наводороживания при 650 °C демонстрируется искривлением их границ. По данным *in situ* дифракционного анализа были выявлены фазовые переходы $\alpha \rightarrow \beta$ и $\alpha \rightarrow \alpha_2$. Таким образом, вышеупомянутая миграция границ зерен, по-видимому, связана с ростом β зерен. Очевидно, что кривизна границ зерен α фазы возникает из зерен β фазы при обратном переходе $\alpha \rightarrow \beta$ при охлаждении.



Рисунок 3.15 – Светлопольное (а) и темпопольные (б, в) ПЭМ-изображения и соответсвующая микроэлектроннограмма (г) микроструктуры титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного методом ЭЛС; б) темнопольное изображение, полученное в рефлексе 110, принадлежащем плоскости (110) β-Ti (стрелка 1, г), в) темнопольное изображение, полученное в рефлексе 131, принадлежащем плоскости (323) α^{//}-Ti (стрелка 2, г)



Рисунок 3.16 – Светлопольное (а) и темпопольные (б, в) ПЭМ-изображения и соответсвующая микроэлектроннограмма (г) микроструктуры титанового Ti-6Al-4V, полученного методом ЭЛС после насыщения сплава ДО концентрации 0,29 масс.%; б) темнопольное изображение, полученное в 111, сверхструктурном рефлексе принадлежащем плоскости (110) Ті₃АІ (стрелка 1, г), в) темнопольное изображение, полученное в $2\bar{2}2,$ 111, рефлексе принадлежащем плоскости (110)Ti₃Al, И принадлежащем плоскости (110) α-Ті (стрелка 2, г).

88

изображений структуры образцов после Анализ темнопольных насыщения до концентрации 0,29 масс.% показал, что внутри пластин α фазы выделяются интерметаллидные частицы Ti₃Al, имеющие пластинчатую морфологию (см. рис. 3.16 б, в). Механизм образования фазы α₂ на основе интерметаллида Ti₃Al был описан ранее. Так как по результатам ПЭМ не было выявлено наличие фаз α" и ω в образцах после насыщения, можно предположить, что указанные метастабильные фазы трансформируются в частицы Ti₃Al. Поскольку объемы элементарных ячеек фаз α'' (0,0698 нм³) и ω (0,052 нм³) значительно превышают объем элементарной ячейки α фазы, то их трансформация в α_2 фазу, имеющую гексагональную плотноупакованную решетку, является эффективным способом релаксации вызванных водородом внутренних напряжений в зернах α фазы титана. В тоже время, как рентгеновская, так и электронная микро дифракции не показывают наличие гидридных фаз титана после наводороживания до концентрации 0,29 масс.%. образцах Таким образом, водород В титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом электронно-лучевого сплавления в большинстве растворен в β фазе и частично в интерметаллидной фазе по причине низкой растворимости водорода в Ti₃Al [119].

ПЭМ изображения титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС после газофазного наводороживания до концентрации 0,58 масс.% представлены на рисунках 3.17 и 3.18.

Двухфазная $(\alpha + \alpha_2)$ пластинчатая структура сохраняется при наводороживании образцов до концентрации 0,58 масс.%. Однако размеры пластин Ti₃Al и их объемная доля значительно увеличиваются. Очевидно, что увеличение концентрации водорода в образцах приводит не только к зернограничной сегрегации атомов алюминия, но и к фазовому переходу смачивания [120-122]. Другими словами, на начальной стадии наводороживания зернограничная сегрегация примесных атомов приводит к образованию на малоугловых границах твердого раствора Al в α фазе. В дальнейшем, именно наличие твердого раствора обуславливает существенное увеличение скорости зернограничной диффузии. Вследствие этого, субзеренные границы обогащаются атомами алюминия, что приводит к увеличению размеров интерметаллидной фазы. В то же время, увеличение концентрации водорода до 0,58 масс.% приводит к формированию наноразмерных кристаллов δ гидрида титана.



Рисунок 3.17 – Светлопольное ПЭМ-изображения (а) и соответсвующая микроэлектроннограмма (д) микроструктуры титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного методом ЭЛС после насыщения до концентрации 0,58 масс.%

При увеличении концентрации водорода в образцах титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС до 0,9 масс.% продолжается миграция границ зерен первичных α пластин и, соответственно, увеличиваются их продольные и поперечные размеры (см. рис. 3.19). Более того, размеры интерметаллидных пластин увеличиваются и распадаются на отдельные наноразмерные кристаллы (см. рис. 3.19 б). Необходимо отметить, что фазы α'' и ω по-прежнему не наблюдаются на ПЭМ изображениях в наводороженных образцах. Параллельно растут размеры пластин гидридной фазы титана (см. рис. 3.20).



ПЭМ-изображения 3.18 Рисунок _ Темпопольные микроструктуры титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного методом ЭЛС после насыщения до концентрации 0,58 масс.%; а) темнопольное изображение, полученное в $\overline{1}00$ сверхструктурном рефлексе Ti₃Al (стрелка 1, рис. 3.17б), б) темнопольное изображение, полученное в рефлексе 200 Ti₃Al и 100 α-Ті (стрелка 2, рис. 3.17б); в) темнопольное изображение, полученное в рефлексе 103 фазы γ гидрида TiH₂, 222 фазы δ гидрида TiH_{1.924} и 112, принадлежащем плоскости (021) α-Ті, (стрелка 3, рис. 3.17б)



Рисунок 3.19 – Светлопольное (а) и темпопольные (б, в) ПЭМ-изображения и соответсвующая микроэлектроннограмма (г) микроструктуры титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного методом ЭЛС после насыщения до концентрации 0,9 масс.%; б) темнопольное изображение, полученное в сверхструктурном рефлексе 100 Ti₃Al (стрелка 1, г), в) темнопольное изображение, полученное в рефлексе 200 Ti₃Al и 100, принадлежащем плоскости (031) α-Ti (стрелка 2, г).



<u>2 1/nm</u>

Рисунок 3.20 – Светлопольное (а) и темпопольные (б, в) ПЭМ-изображения и соответсвующая микроэлектроннограмма (г) микроструктуры титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного методом ЭЛС после насыщения до концентрации 0,9 масс.%; б) темнопольное изображение, полученное в рефлексе 111 фазы δ гидрида TiH_{1,924}

Диффузия водорода в титановом сплаве Ti-6Al-4V определяется многими факторами, такими как, температура наводороживания, давление водорода, микроструктура, фазовый состав, дефектная структура и другими [123]. В указанных условия насыщения водородом коэффициенты диффузии в α и β фазах, могут быть оценены следующими выражениями [124]:

$$D_{\alpha} = 3 \times 10^{-6} \exp\left[\frac{-0.64 \pm 0.03}{k_BT}\right],$$
 $D_{\beta} = 1.95 \times 10^{-7} \exp\left[\frac{-0.29 \pm 0.02}{k_BT}\right],$
 $D_{a_2} = 5 \times 10^{-6} \exp\left[\frac{-0.84 \pm 0.13}{k_BT}\right],$ где $D_{\alpha} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{c}$ и $D_{\beta} = 5.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{c},$
соответственно. Насыщение водородом сопровождается стабилизацией
 β фазы и образование α_2 фазы. Коэффициент диффузии в последней равен
 $D\alpha_2 = 1.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{c}$ [125]. Предполагается, что водород диффундирует в
основном через β фазу и взаимодействует с α фазой на границе α/β раздела.
Из-за низкой растворимости водорода в α фазе, локальное превышение
концентрации водорода в α фазе приводит к образованию наноразмерных
кристаллов гидридной фазы титана, размеры которых увеличиваются с
ростом концентрации водорода.

Оценка изменения механических свойств титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС в зависимости от концентрации водорода в образцах была проведена путем измерения микротвердость. На рисунке 3.21 представлен график зависимости значений микротвердости в исследуемых образцах от концентрации водорода.



Рисунок 3.21 – Микротвердость титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС в зависимости от содержания водорода

Результаты измерений показывают небольшое увеличение значения микротвердости при концентрации водорода в образце равное 0,29 масс.%. Однако, дальнейший рост концентрации в диапазоне 0,29-0,9 масс.% приводит к падению значений микротвердости ниже уровня значений изготовленных образцов методом электронно-лучевого сплавления. Высокое значение твердости изготовленных образцов (395 HV) обусловлено мелкой структурой, а также наличием мартенситной α'' фазы в ламеллярной 0,29 структуре сплава. Наводороживание до концентрации масс.% сопровождается измельчением структуры, однако, пластинчатая структура Более того, еще сохраняется. формируется твердые пластины все интерметаллидной фазы Ti₃Al. Таким образом, на увеличение твердости влияют как измельчение структуры вследствие наводороживания, так и включения мартенситной α["] фазы. Схожее поведение микротвердости в литом титановом сплаве Ti-6Al-4V при наводороживании наблюдалось в работах [126, 127]. При дальнейшем насыщении водородом до 0,58 и 0,9 масс.% микроструктура продолжает измельчаться и образуется δ гидрид титана однако, ламеллярная структура больше не наблюдается. Это приводит микротвердости образцов титанового сплава Ti-6Al-4V К снижению полученного методом электронно-лучевого сплавления. Необходимо отметить, что содержание более мягкой в фазы увеличивается с ростом концентрации водорода, что также приводит к снижению твердости в В наводороженных образцах. ЛИТОМ Ti-6Al-4V титановом сплаве наблюдается увеличение микротвердости с ростом концентрации водорода за счет измельчения структуры, образования гидридов и формированию α_2 фазы. Такое различие объясняется более крупной структурой и низким значением микротвердости литого титанового сплава Ti-6Al-4V (300-360 HV) по сравнению со сплавами, полученными электронно-лучевым сплавлением и селективным лазерным сплавлением. В работе [3] также наблюдалось микротвердости образцах титанового сплава Ti-6Al-4V снижение В полученного селективным лазерным сплавлением после насыщения

водородом до 1,18 масс.% при температуре 650 °C. Авторы предполагают, что снижение микротвердости с ростом концентрации водорода связано со снятием напряжений, формированием δ гидрида и образованием более мягкой β фазы титана.

Выводы по Главе 3

На примере титановых и циркониевых сплавов с различным структурно-фазовым состоянием показаны экспериментальные возможности разработанного рентгенодифракционного комплекса для контроля структурных и фазовых изменений в условиях воздействия агрессивных сред и высокой температуры.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Выявлено, что газофазное наводороживание циркониевого сплава Zr1%Nb при давлении водорода в реакционной камере 0,5 атмосфер в диапазоне температур (350-450) °C сопровождается фазовыми переходами α -Zr $\rightarrow \delta$ -ZrH. Повышение температуры приводит к сокращению времени полного перехода в 2 раза.

2. Показано, что газофазное наводороживание титанового сплава Ti-6Al-4V с субмикрокристаллической структурой при температуре 600 °C и давлении водорода в камере 0,5 атм. сопровождается увеличением объемного содержания β фазы титана наряду с трансформацией $\alpha \rightarrow \alpha_2$ на основе интерметаллида Ti₃Al.

3. Установлено, что структура образцов титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных электронно-лучевым сплавлением, пластинчатой α фазой и β фазой как в виде пластин, так и в форме глобулярных зерен, а также наноразмерными частицами метастабильных фаз α'' и ω . Объемное содержание β фазы в сплаве составляет 4%.

4. Показано, что наводороживание сплава Ti-6Al-4V, полученного ЭЛС, при температуре 650°С и давлении водорода в камере 1 атмосфера до

концентрации 0,29 масс.% приводит к обогащению α фазы алюминием и последующему формировании фазы α₂ на основе интерметаллида Ti₃Al.

5. Установлено, что увеличение концентрации водорода до 0,58 масс.% сопровождается ростом размеров пластин и объемного содержания фазы α_2 , а также формированием γ и δ гидридов титана. Наводороживание сопровождается следующими фазовыми переходами $[\alpha(\alpha'',\omega)+\beta] \rightarrow [\alpha(\alpha 2)+\beta+\delta+\gamma].$

6. Выявлено, что при достижении концентрации водорода 0,9 масс.% происходит распад пластин фазы α₂ на отдельные нанокристаллы, а также увеличивается объемное содержание δ гидрида титана.

Заключение

Диссертационная работа посвящена разработке и апробации рентгенодифракционного комплекса для контроля структурно-фазовых изменений в материалах при динамических процессах в газовой среде. Достигнутые характеристики комплекса позволяют получать дифракционные картины с высоким разрешением и точностью существенно превышающими серийные лабораторные дифрактометры.

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработан и реализован дифрактометрический комплекс для контроля фазовых и структурных изменений в поликристаллических материалах в условиях газовой среды и повышенной температуры со следующими основными характеристиками: временное разрешение – 1 минута, угловое разрешение – 0,0104°, диапазон температур – (25-2300) °C, диапазон давлений – (2·10⁻³-10⁵) Па, инертные (гелий, аргон, азот) и реакционные среды (водород, кислород, углекислый газ).

2. Отработана методика получения дифракционных картин с временным разрешением в режиме *in situ*.

3. Проведена апробация разработанного комплекса на порошке технически чистого титана марки ВТ1-0 в процессах линейного нагрева, газофазного наводороживания при температуре 500 °C и давлении водорода в камере 0,5 атм., а также термостимулированного выхода водорода в диапазоне температур (30-800) °C.

4. Выявлено, что в результате наводороживания технически чистого титана марки ВТ1-0 формируется промежуточная фаза метастабильного γ гидрида титана, время жизни которой составляет 35-40 минут. Фаза γ гидрида титана также формируется при выходе водорода под действием температуры свыше 450 °C из стабильного δ гидрида титана. Увеличение температуры до 650 °C приводит к разложению γ гидрида. 5. Установлено, что насыщение водородом циркониевого сплава Zr1%Nb при давлении водорода 0,5 атм. сопровождается превращением α фазы в стабильный δ гидрид, скорость формирования которого увеличивается в 2 раза с ростом температуры от 350 до 450 °C.

6. Показано, что в процессе наводороживания титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного методом электронно-лучевого сплавления, при температуре 650 °C и давлении водорода 0,5 атм. до концентрации 0,6 масс.% формируется β фаза и α_2 фаза на основе интерметаллида Ti₃Al. Схема фазовых переходов имеет вид $\alpha \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta + \alpha_2$.

Список сокращений и условных обозначений

АП – аддитивное производство;

ВВЭР – водо-водяные энергетические реакторы;

ВЭПП – Встречные электрон-позитронные пучки;

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка;

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка;

КТР – коэффициент термического расширения;

МЗ – мелкозернистая структура;

ОКР – область когерентного рассеяния;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ;

СИ – синхротронное излучение;

СМК – субмикрокристаллическая структура;

СЦСТИ – Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТДР – тепловое диффузионное рассеяние;

ЭЛС – электронно-лучевое сплавление;

HV – твердость по Виккерсу.

Список использованной литературы

1. Шмаков А.Н. Комплексная диагностика структуры материалов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.04 / Шмаков Александр Николаевич. – Новосибирск, 2015. – 43 с.

Bösenberg U. Characterization of metal hydrides by in-situ XRD /
 U. Bösenberg, C. Pistidda, M. Tolkiehn, N. Busch, I. Saldan et al. // International
 Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39, N. 18. – P. 9899-9903.

3. Bilgin G.M. Optimization of the mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated by selective laser melting using thermohydrogen processes / G.M. Bilgin, Z. Esen, Ş.K. Akın, A.F. Dericioglu // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – V. 700. – P. 574-582.

4. Shen C.C., Perng T. P. Pressure–composition isotherms and reversible hydrogen-induced phase transformations in Ti–6Al–4V / C.C. Shen, T.P. Perng // Acta Materialia. – 2007. – V. 55, N. 3. – P. 1053-1058.

Зубавичус Я.В. Мягкая рентгеновская синхротронная спектроскопия биоорганических материалов, воды и водных растворов: дис.
 ... д-ра физ.-матем. наук: 01.04.01 / Зубавичус Ян Витаутасович. – Москва, 2012. – 302 с.

Lo B.T.W. The Contribution of Synchrotron X-Ray Powder
 Diffraction to Modern Zeolite Applications: A Mini-review and Prospects /
 B.T.W. Lo, L. Ye, S.C.E. Tsang // Chem. – 2018. – V. 4. – P. 1778-1808.

 Cheng H. Synchrotron radiation X-ray powder diffraction techniques applied in hydrogen storage materials-A review / H. Cheng, C. Lu, J. Liu, Y. Yan,
 X. Han // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – V. 27,
 N. 1. – P. 66-73.

 Gong Z. The application of synchrotron X-ray techniques to the study of rechargeable batteries / Z. Gong, Y. Yang // Journal of Energy Chemistry. – 2018. – V. 27. – P. 1566-1583. 9. Snyder R. L. Defect and microstructure analysis by diffraction / R.L. Snyder, H.J. Bunge, J. Fiala. – Oxford Univ. Press, 1999 – 767 p.

10. Young R.A. Profile shape functions in Rietveld refinements /
R.A. Young, D.B. Wiles // Journal of Applied Crystallography. – 1982. – V. 15,
N. 4. – P. 430-438.

Warren B. E. X-ray Diffraction / B. E. Warren. – Reading, MA:
 Addison-Wesley Pub. Co, 1969. – 381 p.

12. Young R.A. The Rietveld method / R.A. Young – International union of crystallography, Oxford University Press, New York, 1993. – 298 p.

 Smith W. L. Crystallite shape and the Fourier analysis of diffraction line profiles / W.L. Smith // Journal of Applied Crystallography. – 1976. – V. 9, N. 3. – P. 187-189.

14. Stokes A.R. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates-I
/ A.R. Stokes, A.J.C. Wilson // Proceedings of the Physical Society. – 1944. –
V. 56, N. 3. – P. 174-181.

15. Williamson G.K. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram / G.K. Williamson, W.H. Hall // Acta Metallurgica. – 1953. – V. 1, N. 1. – P. 22-31.

Zhou X.D. Size-induced lattice relaxation in CeO₂ nanoparticles /
 X.D. Zhou, W. Huebner // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 79, N. 21. –
 P. 3512-3514.

17. Langford J.I. Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting / J.I. Langford, D. Louër,
P. Scardi // Journal of Applied Crystallography. – 2000. – V. 33, N. 3. – P. 964-974.

Enzo S. A profile-fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. I. Methodology / S. Enzo, G. Fagherazzi, A. Benedetti, S. Polizzi // Journal of Applied Crystallography. – 1988. – V. 21, N. 5. – P. 536-542.

 Бубнова Р.С. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Часть 1. / Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, С.К. Филатов – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2011. – 70 с.

20. Хейкер Д.М. Рентгеновская дифрактометрия / Д.М. Хейкер, Л.С. Зевин – М.: Физматлит, 1963.

21. Лисойван В.И. Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов / В.И. Лисойван, С.А. Громилов – Новосибирск: Наука, 1989.

22. Misture S.T. Systematic errors in metal strip diffraction furnaces / S.T. Misture, C.R. Hubbard, X.L. Wang // Advances in X-Ray Analysis. – 2002. – V. 45. – P. 25-30.

23. Dolan M.D. A high-temperature powder diffraction furnace /
M.D. Dolan, S. Zdzieszynski, S.T. Misture // Advances in X-ray Analysis. – 2003.
– V. 46. – P. 50-55.

24. Dapiaggi M. A newly developed high-temperature chamber for in situ
X-ray diffraction: setup and calibration procedures / M. Dapiaggi, G. Artioli,
L. Petras // Rigaku Journal – 2002. – V. 19. – P. 35-41.

25. Новикова С.И. Тепловые расширения твердых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука, 1974. – 290 с.

26. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы, результаты исследований / С.К. Филатов – Л.: Недра, 1990. – 288 с.

27. Cheary R.W. A method of determining cubic parameters suited to the conditions of high- and low-temperature powder diffractometry / R.W. Cheary // Journal of Applied Crystallography. – 1982. – V. 15, N. 1. – P. 5-14.

Popović S. Unit-cell dimension measurements from pairs of X-ray diffraction lines / S. Popović S. // Journal of Applied Crystallography. – 1973. – V. 6, N. 2. – P. 122-128.

29. Кригер Т.А. Влияние условий термообработки на структурные особенности оксида никеля / Т.А. Кригер, Л.М. Плясова, Т.М, Юрьева, Т.П, Минюкова, А.В. Шкарин // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук. – 1988. – № 6. – С. 76-80.

30. Рудниченко В.Е. Аппаратура и методы рентгеновского анализа/
 В.Е. Рудниченко. – Л.: Машиностроение, 1969. – С. 32.

31. Филатов С.К. Кристаллохимия и структура минералов / С.К. Филатов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1978.

32. Плясова Л.М. Развитие рентгенографических методов in situ для исследования катализаторов. Закономерности формирования Мо-, Fe-, Cu-содержащих оксидных систем: автореф. дис. ... д-ра хим.наук: 02.00.15 / Плясова Людмила Михайловна. – Новосибирск, 1993. – 36 с.

Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей: Учебное пособие / В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. – М.: МГУ, 1978. – 277 с.

34. Финкель В.А. Высокотемпературная рентгенография металлов /
 В.А. Финкель – М.: Металлургия, 1968. – 204 с.

35. Гинье З.А. Рентгенография кристаллов / З.А. Гинье –
 М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.

Багаряцкий Ю.А. Рентгенография в физическом металловедении /
 Багаряцкий Ю.А. – М.: Металлургиздат, 1969. – 368 с.

37. Warren B.E. Temperature diffuse scattering for cubic powder patterns
/ B.E. Warren // Acta Crystallographica. – 1953. – V. 6, N. 10. – P. 803-803.

38. Skelton E.F. Analytical evaluation of thermal diffuse scattering contributions to integrated X-ray intensities in the vicinity of a Bragg reflection / E.F. Skelton, J.L. Katz // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. – 1969. – V. 25, N. 2. – P. 319-329.

39. Граевская Я.И. Ближний порядок в «сплавах серебро-магний» / Я.И. Граевская, В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон, И.И. Попова // Физика металлов и металловедение. – 1975. – Т. 40, №. 1-3. – С. 195.

40. Borie B. Temperature diffuse scattering for cubic powder patterns /
B. Borie // Acta Crystallographica. – 1961. – V. 14, N. 6. – P. 566-568.

41. Chipman D. R. Temperature Diffuse Scattering of X-Rays in Cubic Powders. I. Comparison of Theory with Experiment / D.R. Chipman, A. Paskin // Journal of Applied Physics. – 1959. – V. 30, N. 12. – P. 1992-1997.

42. Majuste D. Applications of in situ synchrotron XRD in hydrometallurgy: Literature review and investigation of chalcopyrite dissolution / D. Majuste, V.S.T. Ciminelli, P.J. Eng, K. Osseo-Asare // Hydrometallurgy. – 2013. – V. 131. – P. 54-66.

43. Misture S.T. In situ X-ray diffraction studies of electroceramics /
S.T. Misture // Journal of Electroceramics. – 2006. – V. 16, N. 2. – P. 167-178.

44. Walton R.I. Watching solids crystallise using in situ powder diffraction / R.I. Walton, D. O'Hare // Chemical Communications. – 2000. – V. 23. – P. 2283-2291.

45. Newton M.A. Combining time-resolved hard X-ray diffraction and diffuse reflectance infrared spectroscopy to illuminate CO dissociation and transient carbon storage by supported Pd nanoparticles during CO/NO cycling / M.A. Newton, M. Di Michiel, A. Kubacka, M. Fernández-García // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132, N. 13. – P. 4540-4541.

46. Кудияров В.Н. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды / В.Н. Кудияров, Н.С. Пушилина, А.М. Лидер, Н.А. Тимченко // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, №. 9. – С. 117-121.

47. Аульченко В.М. Исследование быстропротекающих процессов рентгенодифракционными методами в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения / В.М. Аульченко, В.В. Жуланов, Г.Н. Кулипанов, К.А. Тен, Б.П. Толочко, Л.И. Шехтман // Успехи физических наук. – 2018. – Т. 188, №. 6. – С. 577-594.

48. Montano P.A. In Situ Synchrotron Radiation Research in Materials
Science / P.A. Montano, H. Oyanagi // MRS bulletin. – 1999. – V. 24, N. 1. –
P. 13-20.

49. Зубавичус Я.В. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях / Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словохотов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, №. 5. – С. 429-463.

50. Evdokov O.V. In situ time-resolved diffractometry at SSTRC / O.V. Evdokov, V.M. Titov, B.P. Tolochko, M.R. Sharafutdinov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2009. – V. 603, N. 1-2. – P. 194-195.

51. Bessergenev A.V. Simultaneous two energies anomalous scattering for the study of the dynamics of structural transformation / A.V. Bessergenev, B.P. Tolochko, N.A. Mezentsev, M.A. Sheromov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1995. – V. 359, N. 1-2. – P. 160-164.

52. Aleshaev A.N. Methods of research of the detonation and shock wave processes with the help of SR. Possibilities and prospects / A.N. Aleshaev, A.M. Batrakov, M.G. Fedotov, G.N. Kulipanov, L.A. Luckjanchikov et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2001. – V. 470, N. 1-2. – P. 240-244.

53. Tolochko B.P. Synchrotron radiation instrumentation for "in situ" investigation of explosion with nanosecond time resolution / B.P. Tolochko, A.N. Aleshaev, M.G. Fedotov, G.N. Kulipanov, N.Z. Lyakhov et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2001. – V. 467. – P. 990-993.

54. Ten K.A. Tomography of the flow field of detonation product using SR / K.A. Ten, E.R. Pruuel, L.A. Merzhievsky, L.A. Lukjanchikov, B.P. Tolochko // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2009. – V. 603, N. 1-2. – P. 160-163.

55. Pruuel E.R. X-ray transmission tomography for detonation investigation / E.R. Pruuel, K.A. Ten, V.M. Titov, L.A. Lukianchikov, L.A. Merzhievsky et al. // Proc. of 14th Int. Detonation Symp. – 2010. – P. 345-351.

56. Titov V.M. Experience of using synchrotron radiation for studying detonation processes / V.M. Titov, E.R. Pruuel, K.A. Ten, L.A. Luk'yanchikov, L.A. Merzhievskii et al. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2011. – V. 47, N. 6. – P. 615-626.

57. Milyavskiy V.V. Measurements of Shock Compressibility of C70 Fullerene with the Use of Time-Resolved Synchrotron Radiation Technique / V.V. Milyavskiy, K.A. Ten, T.I. Borodina, L.A. Lukianchik, E.R. Pruuel et al. // Journal of Applied Sciences. – 2011. – V. 11. – P. 1453-1456.

58. Merzhievsky L.A. Synchrotron radiation as a tool to construct the shock adiabats of aerogel / L.A. Merzhievsky, E.V. Bespalov, V.P. Efremov, L.A. Lukianchikov, E.R. Pruuel et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2009. – V. 603, N. 1-2. – P. 164-166.

59. Булавченко О.А. Рентгенографическое исследование в условиях in situ процесса восстановления водородом NiMoO₄-SiO₂ / О.А. Булавченко, А.А. Смирнов, С.А. Хромова, З.С. Винокуров, А.В. Ищенко и др. // Журнал структурной химии. – 2016. – Т. 57, №. 5. – С. 1005-1011.

60. Sadykov V.A. Application of SR methods for the study of nanocomposite materials for Hydrogen Energy / V.A. Sadykov, S.N. Pavlova, Z.S. Vinokurov, A.N. Shmakov, N.F. Eremeev et al. // Physics Procedia. – 2016. – V. 84. – P. 397-406.

61. Sadykov V. In situ X-ray diffraction studies of $Pr_{2-x}NiO_{4+\delta}$ crystal structure relaxation caused by oxygen loss / V. Sadykov, Y. Okhlupin, N. Yeremeev, Z. Vinokurov, A. Shmakov et al. // Solid State Ionics. – 2014. – V. 262. – P. 918-922.

62. Яшник С.А. Температурный гистерезис в реакции окисления метана на допированном палладием Мп-гексаалюминатном катализаторе / С.А. Яшник, З.С. Винокуров, А.В. Сальников, А.В. Ищенко, В.В. Каичев, З.Р. Исмагилов // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59, №. 1. – С. 92-104.

V.M. 63. Aulchenko One-coordinate X-ray detector OD-3M / Evdokov, V.D. B.Y. V.M. Aulchenko, 0.V. Kutovenko, Pirogov, M.R. Sharafutdinov et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. -2009. – V. 603, N. 1-2. – P. 76-79.

64. Ancharov A.I. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storage ring / A.I. Ancharov, A.Y. Manakov, N.A. Mezentsev, B.P. Tolochko, M.A. Sheromov, V.M. Tsukanov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2001. – V. 470, N. 1-2. – P. 80-83.

65. Велигжанин А.А. Станция для структурного материаловедения на Курчатовском источнике синхротронного излучения / А.А. Велигжанин, А.А. Чернышов, А.С. Хлебников, С.А. Амарантов, Е.В. Гусева, Ю.Ф. Тарасов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – №. 11. – С. 33-36.

66. Корнеев В.Н. Рентгенографические станции на базе цилиндрических трансфокаторов для наноструктурных исследований с использованием синхротронного излучения / В.Н. Корнеев, В.А. Шлектарев, А.В. Забелин, В.М. Аульченко, Б.П. Толочко и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – №. 10. – С. 71-71.

67. Korneev V.N. The station DICSI at KCSR "Siberia-2" for timeresolved investigation of dynamic structure / V.N. Korneev, N.I. Ariskin, V.M. Aulchenko, M.A. Bukin, A.A. Vazina et al. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – №. 10. – С. 24-27.
68. Корнеев В.Н. Новая версия малоугловой рентгеновской аппаратуры для исследования биологических структур на станции ДИКСИ в КЦСИ и НТ / В.Н. Корнеев, В.А. Шлектарев, А.В. Забелин, В.М. Аульченко, Б.П. Толочко и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – №. 12. – С. 61-68.

69. Зубавичус Я.В. Экспериментальные станции КИСИ / Я.В. Зубавичус, Э.Х. Мухамеджанов, Р.А. Сенин // Природа. – 2013. – №. 12. – С. 37-44.

70. Wang C. XPS study of the deoxidization behavior of hydrogen in TiH₂ powders / C. Wang, Y. Zhang, Y. Wei, L. Mei, S. Xiao, Y. Chen // Powder Technology. – 2016. – V. 302. – P. 423-425.

71. Матысина З.А. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах / З.А. Матысина, Д.В. Щур. – Днепропетровск: Наука и образование, 2002. – 420 с.

72. Kudiiarov V.N. Hydrogen sorption by Ni-coated titanium alloy VT1-0
/ V.N. Kudiiarov, E.B. Kashkarov, M.S. Syrtanov, A.M. Lider // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42, N. 15. – P. 10604-10610.

73. Kudiiarov V.N. The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing / V.N. Kudiiarov, M.S. Syrtanov, Y.S. Bordulev, M.N. Babikhina, A.M. Lider, V.E. Gubin, T.L. Murashkina // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42, N. 22. – P. 15283-15289.

74. Ma M. Kinetics of hydrogen desorption from titanium hydride under isothermal conditions / M. Ma, L. Wang, B. Tang, P. Lyu, W. Xiang, Y. Wang, X. Tan // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43, N. 3. – P. 1577-1586.

75. Azevedo C.R.F. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors / C.R.F. Azevedo // Engineering Failure Analysis. – 2011. – V. 18, N. 8. – P. 1943-1962.

76. Hallstadius L. Cladding for high performance fuel / L. Hallstadius,
S. Johnson, E. Lahoda // Progress in Nuclear Energy. – 2012. – V. 57. – P. 71-76.

77. Steinbrück M. Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures / M. Steinbrück // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – V. 334, N. 1. – P. 58-64.

78. Pushilina N.S. Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr–1Nb alloy / N.S. Pushilina, V.N. Kudiiarov, A.M. Lider, A.D. Teresov // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 645. – P. S476-S479.

79. Nagase F. Hydride behavior in Zircaloy cladding tube during hightemperature transients / F. Nagase // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V. 415, N. 1. – P. 117-122.

80. Zieliński A. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications / A. Zieliński, S. Sobieszczyk // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36, N. 14. – P. 8619-8629.

81. Motta A.T. Hydride formation in zirconium alloys / A.T. Motta,
L.Q. Chen // JOM. – 2012. – V. 64, N. 12. – P. 1403-1408.

Pushilina N.S. Hydrogen effect on zirconium alloy surface treated by pulsed electron beam / N.S. Pushilina, A.M. Lider, V.N. Kudiiarov, I.P. Chernov, S.V. Ivanova // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – V. 456. – P. 311-315.

83. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел /
 С.И. Новикова. – Наука, 1974.

84. Christensen M. Diffusion of point defects, nucleation of dislocation loops, and effect of hydrogen in hcp-Zr: Ab initio and classical simulations / M. Christensen, W. Wolf, C. Freeman, E. Wimmer, R.B. Adamson et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – V. 460. – P. 82-96.

85. Syrtanov M.S. Application of Synchrotron Radiation for in Situ XRD
Investigation of Zirconium Hydrides Formation at Gas-phase Hydrogenation /
M.S. Syrtanov, V.N. Kudiiarov, E.B. Kashkarov, A.N. Shmakov, Z.S. Vinokurov,
M.N. Babikhina, K.V. Zolotarev // Physics Procedia. – 2016. – V. 84. –
P. 342-348.

86. Stepanova E.N. Hydrogen Effect on the Creep of Titanium Alloy of the Ti-Al-V System / E.N. Stepanova, G.P. Grabovetskaya, O.V. Zabudchenko // Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications, 2018. – V. 385. – P. 212-217.

87. Tao J. Effect of trace solute hydrogen on the fatigue life of electron beam welded Ti-6Al-4V alloy joints / J. Tao, S. Hu, L. Ji // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – V. 684. – P. 542-551.

88. Tal-Gutelmacher E. Hydrogen cracking in titanium-based alloys /
E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. –
V. 404. – P. 621-625.

89. Eliezer D. Hydrogen effects in titanium alloys / D. Eliezer, T.H. Böllinghaus // Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: The Problem, its Characterisation and Effects on Particular Alloy Classes. – 2012. – P. 668-706.

90. Yuan B.G. Effect of hydrogen on fracture behavior of Ti–6Al–4V alloy by in-situ tensile test / B.G. Yuan, H.P. Yu, C.F. Li, D.L. Sun // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, N. 4. – P. 1829-1838.

91. Zhu T. Effect of 0.770 wt% H addition on the microstructure of Ti–6Al–4V alloy and mechanism of δ hydride formation / T. Zhu, M. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 481, N. 1-2. – P. 480-485.

92. Kim Y.K. Atomistic modeling of the Ti–Al binary system / Y.K. Kim, H.K. Kim, W.S. Jung, B.J. Lee, // Computational Materials Science. – 2016. – V. 119. – P. 1-8.

93. Su Y. Deoxidation of titanium alloy using hydrogen / Y. Su, L. Wang,
L. Luo, X. Jiang, J. Guo, H. Fu // International Journal of Hydrogen Energy. –
2009. – V. 34, N. 21. – P. 8958-8963.

94. Su Y.Q. Gradient microstructure of TC21 alloy induced by hydrogen during hydrogenation / Y.Q. Su, S.J. Wang, L.S. Luo, L. Wang, F.Y. Dong, J.J. Guo, H.Z. Fu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37, N. 24. – P. 19210-19218.

95. Murr L.E. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies / L.E. Murr, S.M. Gaytan, D.A. Ramirez, E. Martinez, J. Hernandez et al. // Journal of Materials Science & Technology. – 2012. – V. 28, N. 1. – P. 1-14.

96. Hrabe N. Effects of processing on microstructure and mechanical properties of a titanium alloy (Ti–6Al–4V) fabricated using electron beam melting (EBM), part 1: Distance from build plate and part size / N. Hrabe, T. Quinn // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – V. 573. – P. 264-270.

97. Hrabe N. Effects of processing on microstructure and mechanical properties of a titanium alloy (Ti–6Al–4V) fabricated using electron beam melting (EBM), Part 2: Energy input, orientation, and location / N. Hrabe, T. Quinn // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – V. 573. – P. 271-277

98. Antonysamy A.A. Effect of build geometry on the β -grain structure and texture in additive manufacture of Ti6Al4V by selective electron beam melting / A.A. Antonysamy, J. Meyer, P.B. Prangnell // Materials Characterization. – 2013. – V. 84. – P. 153-168.

99. Safdar A. Evaluation of microstructural development in electron beam melted Ti-6Al-4V / A. Safdar, L.Y. Wei, A. Snis, Z. Lai // Materials Characterization. – 2012. – V. 65. – P. 8-15.

100. Tan X. Graded microstructure and mechanical properties of additive manufactured Ti–6Al–4V via electron beam melting / X. Tan, Y. Kok, Y.J. Tan, M. Descoins, D. Mangelinck et al. // Acta Materialia. – 2015. – V. 97. – P. 1-16.

101. Murr L.E. Metallurgy of additive manufacturing: Examples from electron beam melting / L.E. Murr // Additive Manufacturing. – 2015. – V. 5. – P. 40-53.

102. Lider A.M. Ultrasonic testing for hydrogen for titanium-based materials and articles / A.M. Lider, V.V. Larionov, G.V. Garanin, M.K. Krening // Technical Physics. – 2013. – V. 58, N. 9. – P. 1395-1396.

103. Madina V. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys / V. Madina, I. Azkarate // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34, N. 14. – P. 5976-5980.

104. Tal-Gutelmacher E. The effect of residual hydrogen on hydrogenation behavior of titanium thin films / E. Tal-Gutelmacher, A. Pundt, R. Kirchheim // Scripta Materialia. – 2010. – V. 62, N. 9. – P. 709-712.

105. Tal-Gutelmacher E. High fugacity hydrogen effects at room temperature in titanium based alloys / E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 404. – P. 613-616.

106. Liu H. Effect of hydrogen on diffusion bonding of commercially pure titanium and hydrogenated Ti6Al4V alloys / H. Liu, J. Cao, P. He, J.C. Feng // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34, N. 2. – P. 1108-1113.

107. Luo L. Formation of titanium hydride in Ti-6Al-4V alloy / L. Luo,
Y. Su, J. Guo, H. Fu // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 425,
N. 1-2. – P. 140-144.

108. Zhao J.W. Influence of hydrogenation on microstructures and microhardness of Ti6Al4V alloy / J.W. Zhao, D.I.N.G. Hua, W.J. Zhao, X.F. Tian, H.L. Hou, Y.Q. Wang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2008. – V. 18, N. 3. – P. 506-511.

109. Zhao J. Effect of thermo hydrogen treatment on lattice defects and microstructure refinement of Ti6Al4V alloy / J. Zhao, H. Ding, Y. Zhong, C.S. Lee // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, N. 12. – P. 6448-6454.

110. Shaoqing Z. Effect of hydrogen on the superplasticity and microstructure of Ti-6Al-4V alloy / Z. Shaoqing, Z. Linruo // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V. 218, N. 2. – P. 233-236.

111. Liu H.J. Microstructural evolution and hydride precipitation mechanism in hydrogenated Ti–6Al–4V alloy / H.J. Liu, L. Zhou, P. Liu, Q.W. Liu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34, N. 23. – P. 9596-9602.

112. Canton P. Nanoscale characterization of metal nanoclusters by means of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) techniques / P. Canton, P.F. Fazzini, C. Meneghini, A. Benedetti, G. Pozzi // Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control. – 2008. – P. 129-148.

113. Yan M. An Overview of densification, microstructure and mechanical property of additively manufactured Ti-6Al-4V – Comparison among selective laser melting, electron beam melting, laser metal deposition and selective laser sintering, and with conventional powder / M. Yan, P. Yu // Sintering Techniques of Materials. – InTech, 2015. – P. 77-106.

114. Johnson H.H. Hydrogen, crack initiation, and delayed failure in steel /
H.H. Johnson, J.G. Morlet, A.R. Troiano // Trans. Met. Soc. AIME. – 1958. –
V. 212. – P. 528-536.

115. Pushilina N. Hydrogen-induced phase transformation and microstructure evolution for Ti-6Al-4V parts produced by electron beam melting / N. Pushilina, A. Panin, M. Syrtanov, E. Kashkarov, V. Kudiiarov et al. // Metals. – 2018. – V. 8, N. 5. – Art. no. 301.

116. Sun P. An experimental study of the (Ti–6Al–4V)–xH phase diagram using in situ synchrotron XRD and TGA/DSC techniques / P. Sun, Z.Z. Fang, M. Koopman, J. Paramore, K.R. Chandran, Y. Ren, J. Lu // Acta Materialia. – 2015. – V. 84. – P. 29-41.

117. Yingying Z. Hydrogen induced softening mechanism in near alpha titanium alloy / Z. Yingying, H. Shuhui, F. Yingjuan, S. Debin // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V. 541. – P. 60-64.

118. Kolachev B.A. Characteristics of the structure and properties of quenched titanium alloys / B.A. Kolachev, F.S. Mamonova, V.S. Lyasotskaya // Metal Science and Heat Treatment. – 1975. – V. 17, N. 8. – P. 695-697.

119. Baoguo Y. Hydrogenation Behavior of Ti6Al4V Alloy / Y. Baoguo,
W. Yujie, Z. Yubin, G. Longqing // Rare Metal Materials and Engineering. – 2017.
– V. 46, N. 6. – P. 1486-1490.

120. Bratanich T.I. Ti₃Al destructive hydrogenation / T.I. Bratanich, V.V. Skorokhod, L.I. Kopylova, A.V. Kotko // International Journal of Hydrogen Energy. -2011. - V. 36, N. 1. - P. 1276-1286.

121. Straumal B. Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals / B. Straumal, B. Baretzky // Interface Science. – 2004. – V. 12, N. 2-3. – P. 147-155.

122. Bokstein B.S. Grain boundary diffusion, stresses and segregation /
B.S. Bokstein // Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications, 2012. –
V. 323. – P. 31-40.

123. Fisher D.J. Hydrogen Diffusion in Metals: A 30-Year Retrospective /D.J. Fisher. – Trans Tech Publication, 1999. – P. 167-168.

124. Hirohata Y. Evaluation of hydrogen sorption and desorption for Ti-6A1-4V alloy as a vacuum vessel material / Y. Hirohata, Y. Aihara, T. Hino, N. Miki, S. Nakagawa // Fusion Technology 1996. – 1997. – P. 363-366.

125. Miyoshi T. Diffusion of hydrogen in titanium, $Ti_{88}Al_{12}$ and $Ti_{3}Al / T$. Miyoshi, S. Naito, M. Yamamoto, M. Doi, M. Kimura // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996. – V. 92, N. 3. – P. 483-486.

126. Shen C.C. Effects of hydrogen loading and type of titanium hydride on grain refinement and mechanical properties of Ti–6Al–4V / C.C. Shen, C.M. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 601. – P. 274-279.

127. Shen C.C. Variation of structure and mechanical properties of Ti–6Al–4V with isothermal hydrogenation treatment / C.C. Shen, C.Y. Yu, T.P. Perng // Acta Materialia. – 2009. – V. 57, N. 3. – P. 868-874.

116 Приложение А

УТВЕРЖДАЮ УТВЕРЖДАЮ С.Ю. Директор ИЯТШ ТПУ О.Ю. Долматов 2018 г. Акт

внедрения результатов диссертационной работы Сыртанова Максима Сергеевича

Комиссия в составе:

председатель: профессор ОЭФ, д.ф.-м.н. Тюрин Ю.И. члены комиссии: профессорконсультант ОЭФ, д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РФ Чернов И.П., профессор ОЭФ, д.ф.-м.н., Крючков Ю.Ю. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Сыртанова M.C. «РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ ДЛЯ КОМПЛЕКС КОНТРОЛЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МАТЕРИАЛАХ ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ» представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, используются в учебном процессе отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета в методических материалах следующих дисциплин: «Экспериментальные методы в исследовании конденсированного состояния», «Приборы и установки для анализа твердого тела», «Металлы и полупроводники: технологии и процессы», а также при выполнении магистерских диссертаций и курсовых проектов студентами отделения.

Dropun Er Председатель комиссии Ю.И. Тюрин Члены комиссии И.П. Чернов Ю.Ю. Крючков