

## ИЗМЕРЕНИЕ НАВОДОРОЖЕННОГО ТИТАНА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сюй Шупэн, В.В. Ларионов

Научный руководитель: профессор В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: larvv@sibmail.com

## MEASUREMENT HYDROGENATED TITANIUM ELECTRIC METHODS

Shupeng Xu, V.V. Larionov

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

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

E-mail: lvv@tpu.ru

***Abstract.** Studied VT1-0 titanium alloy under the conditions of the hydrogenation gas environment at temperatures up to 600°C. Analysis of samples by eddy (by dielectric loss) and constant current. According to X-ray, researchers calculated the dislocation density  $N_d$  as a function of the weight concentration of hydrogen in titanium. The value compared with the electrical resistance  $\rho_d$  of the hydrogenated titanium. Changing of the hydrogenated titanium leads to the changes of the character of the eddy currents, depending on their frequency, which indicates a change in hydrogen concentration over the sample thickness. These data may be useful in specific applications, application of the combined methods of electro analysis of hydrogen in metals. Hydrogenation was carried out by Sieverts method. The formation of titanium with defects leads to ambiguous change in electric conductivity that caused by uneven distribution of defects in metal and a change of the ability accumulate hydrogen sample volume. Interconnection between the degree of hydrogenation of a titanium alloy and a change in the electric conductivity by the combined use of constant and eddy current makes the possible to the quantitative measurement of the number of defects created hydrogen in titanium, which is useful in practical terms.*

**Введение.** Наиболее известными способами контроля наличия водорода и других газов в металлах являются методы измерения микротвердости, рентгеноструктурного, фотометрического анализа. Эти способы носят лабораторный характер, их использование затруднительно для массового производственного контроля и неэффективно для обнаружения локальных газонасыщенных участков. Данная работа касается разработки методики исследования наводороживания титана электрическими токами. Для сопоставления результатов применен рентгеноструктурный анализ. **Общие положения.** Известно, что при газонасыщении изменяется электросопротивление металлов [1]. Среди всевозможных примесей внедрения особое место занимает водород. Водород перераспределяется в объеме материала так, что образуются его скопления и увеличивается вероятность выделения гидридов и образования пор и трещин. Целесообразность использования вихревых токов обусловлена тем, что дефекты в металлах располагаются на их различной глубине. Для расчетов изменения электросопротивления  $\rho_d$  от плотности дефектов  $N_d$  обычно используют модель, учитывающую дилатацию решетки в области ядра дислокации,

и существование резонансных квазистационарных состояний электронов вблизи энергии Ферми. Эта модель количественно объясняет вклад дислокаций в электросопротивление металлов. **Материалы и методы исследования.** Для исследования применяли титан ВТ1-0, который имел следующий состав [%wt.]: 0.18 Fe; 0.1 Si; 0.07 C; 0.12 O; 0.01 H; 0.04 N. Наводороживание осуществлялось по методу Сивертса. Плотность дислокаций в титане определяли по уширению рентгеновских линий с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 в излучении Cu-K $\alpha$ . Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+ и программы полно профилевого анализа POWDER CELL 2.5. Изменение содержания водорода по глубине осуществляли магнитным спектральным анализатором (ЗМА, Германия) [2]. **Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Водород взаимодействует как с имеющимися структурными дефектами, так и индуцирует образование новых дефектов и появление дислокаций [1,2]. Это приводит к изменению электрического сопротивления. Обычно изменение электросопротивления  $\rho_d$  на единицу плотности дефектов  $N_d$  в зависимости от содержания водорода в металле оценивают по формуле [3]:  $\rho_d / N_d = \hbar k_F \Omega_a Q / n_s e^2$  (1) где  $k_F$  – величина волнового вектора на уровне Ферми,  $\Omega_a$  – атомный объем,  $Q$  – транспортное сечение рассеяния электронов,  $n_s$  – число носителей тока на атом,  $e$  – величина заряда электрона. Для каждой концентрации  $w_t$  водорода в титане 4-х зондовым методом измеряли удельное сопротивление. Плотность дислокаций  $N_d$  определяли по методике, изложенной в [4]:  $N_d = \pi \beta^2 c t g^2 \Theta / 16 b^2$  (2) где  $\beta$  – уширение рентгеновских линий, обусловленное микродеформацией решетки,  $\theta$  – угол, соответствующий максимуму рентгеновской линии,  $b$  – вектор Бюргера. Согласно исследованиям структурно-фазового состояния титанового сплава в исходном и наводороженном состоянии, во всем интервале углов отражения рентгеновских лучей проявляются линии  $\alpha$ -фазы Ti с гексагональной решеткой. После наводороживания значения параметров равны  $a = 2.9461 \text{ \AA}$ ,  $a = 2.9430 \text{ \AA}$ , и  $c = 4.6818 \text{ \AA}$  и изменяются с увеличением содержания водорода. Рентгеноструктурный анализ образцов показал наличие в слоях фаз TiH<sub>1,5</sub> в количестве 7.4%, а также Ti<sub>6</sub>O – 36.8%, TiO<sub>2</sub> – 6.1%. При этом их процентное содержание существенно зависит от количества вводимого водорода. Также можно отметить изменение размера кристаллитов, что возможно приводит к изменению  $\rho_d$ .

Таблица 1

*Зависимость ширины рефлексов рентгеновского спектра на полувысоте от концентрации H в титане*

Содержание водорода в титане $w_t$ , масс %	0.03	0.05	0.08	0.12	0.16
Ширина рентгеновского пика на полувысоте в направлении 100	0.135	0.200	0.276	0.350	0.390

Наблюдается две ветви линейной зависимости плотности дислокаций от  $Wt H_2$  в титановом сплаве (рис.1). Изменение параметра  $\rho_d/N_d$  от концентрации водорода в титане носит ниспадающий характер, что может быть объяснено уменьшением общего транспортного сечения рассеяния  $Q$  (см. формулу (1)). Начиная с весовой концентрации около  $w_t = 0.12\%$ , величина этого параметра становится постоянной, т.е. возможное уменьшение транспортного сечения рассеяния  $Q$  компенсируется возрастанием атомного объема  $\Omega_a$ . Это связано с изменением количества гидридов титана, изменением характера дислокаций, образованием вакансий. Имеется хорошее соответствие экспериментальных данных (рис.1) с

теоретическим значением  $(94.3 - 370.4) \cdot 10^{-25} \text{ Ом} \cdot \text{м}^3$  этой величины, рассчитанной для титана по формуле (1) в работе [3]. Наводороживание титана сопровождается изменением показаний датчика МСА в зависимости от частоты вихревого тока (рис. 2, приведена часть графика). При низких частотах, когда глубина проникновения вихревого тока в образец максимальна, наблюдается наименьшее различие для исходного и наводороженного образца.

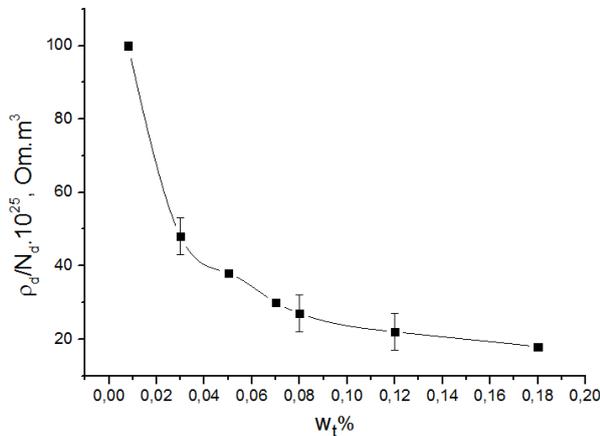


Рис. 1. Изменение электросопротивления  $\rho_d$  на единицу плотности дефектов  $N_d$  в зависимости от содержания водорода в металле

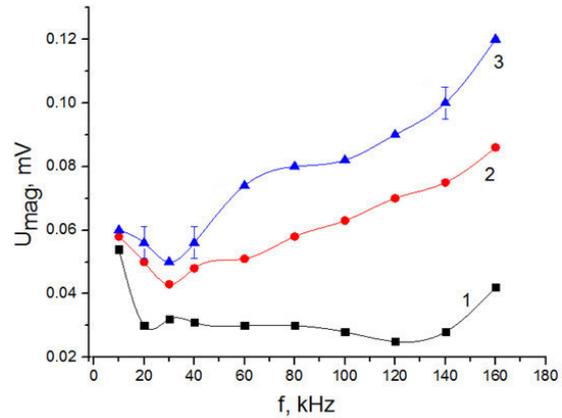


Рис. 2. Зависимость изменения показаний вихретокового датчика от частоты вихревого тока (1 – исходный образец, 2 - титан, насыщенный водородом ( $w_t = 0.02\%$ ), 3- ( $w_t = 0.07\%$ ))

Это вызвано двумя причинами: 1) водород преимущественно накапливается в приповерхностных слоях; 2) в этих слоях титана в данных условиях наводороживания происходит формирование слоя, состоящего из  $\delta$  – гидридов титана, как это отмечено в [2]. Данные рис. 2 позволяют формировать номограммы для определения водорода в титановом сплаве. Таким образом, сопоставление и совместное измерение вихревых и постоянных токов может служить дополнительным инструментом анализа протекания физических процессов при наводороживании титана и полезным в практическом плане.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № 1524, тема 0.1325. 2014.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. – М.: Металлургия, 1979. – 221 с.
2. Larionov V.V., Lider A.M., Garanin G.V. Eddy Current Analysis for Nuclear Power Materials // Materials Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 335–339.
3. Каролик А.С., Голуб В.М. Расчет электросопротивления дислокаций и границ зерен в поливалентных и переходных металлах // ФММ. – 1993.– Т. 75. – Вып. 1. – С. 23–32.
4. Грабовецкая Г.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П., Душкин И.В., Степанова Е.Н., Сыпченко В.С. Диффузия водорода в субмикроструктурном титане // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 2. – С. 55–59.