

На правах рукописи



СЫРТАНОВ Максим Сергеевич

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

Научный руководитель: **Ларионов Виталий Васильевич**
доктор педагогических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Корчагин Михаил Алексеевич**
доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник, руководитель группы процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Дубинин Петр Сергеевич
кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», доцент кафедры композиционных материалов и физико-химии металлургических процессов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита состоится «28» декабря 2018 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.09 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: ул. Белинского, 55 и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/916>

Автореферат разослан «__» октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.269.09
кандидат технических наук



Е.А. Шевелева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание новых функциональных материалов и технологических процессов. Важным требованием к разрабатываемым 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 структурно-фазового состояния материалов в процессе эксплуатации в агрессивных средах осуществляется с использованием наиболее передовых физико-химических методов. Базовым и наиболее востребованным методом диагностики материалов является рентгеновская дифрактометрия. Данный метод получил широкое применение за счет простоты и экспрессности получения данных о структуре и фазовом составе исследуемого материала.

На сегодняшний день данные о структурных и фазовых изменениях в материалах непосредственно при контакте с агрессивной средой при повышенных температуре и давлении представляет не только фундаментальный, но и практический интерес, так как на их основе открывается возможность прогнозирования и оценки их физико-механических свойств. 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. 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. На сегодняшний день для исследования структурно-фазовых 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 в эксплуатацию внесли научные 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 электронно-лучевого 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 технически чистого титана марки ВТ1-0 в процессах газофазного наводороживания при температуре 500 °С и давлении водорода 0,5 атмосфер и термостимулированного выхода водорода в диапазоне температур (30-800) °С.

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) °С.

4. Установлены фазовые переходы в титановом сплаве Ti-6Al-4V полученного электронно-лучевым сплавлением в процессе газофазного наводороживания при температуре 650 °С 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 РФФИ № 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 VT1-0 в процессах газофазного наводороживания при температуре 500 °С и давлении водорода в реакционной камере 0,5 атмосферы и выхода водорода в диапазоне температур (30-800) °С.

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

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплексного подхода и современной аппаратной 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 на международных и российских конференциях: Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2015, 2017, 2018; 7th German–Russian Travelling Seminar «Nanomaterials 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 отделения экспериментальной физики Томского 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» а 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.

Объем и структура 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены основные вопросы, касающиеся рентгеноструктурного анализа. Основное внимание уделено особенностям поведения дифракционных картин при воздействии высокой температуры и газовой среды. Более того, описаны основные требования, предъявляемые к дифракционным системам, работающим в режиме *in situ* в реакционной газовой среде. Рассмотрены технические характеристики и экспериментальные возможности современных комплексов для исследования и контроля фазовых и структурных изменений в материалах с разрешением по времени, разработанных на территории Российской Федерации. На основе проведенного литературного обзора были сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе представлены результаты разработки, реализации и апробации рентгенодифракционного комплекса для контроля структурно-фазовых изменений в материалах в условиях повышенной температуры и газовой среды.

Дифракционный комплекс для контроля фазовых и структурных изменений в поликристаллических материалах в условиях повышенной температуры и газовой среды 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 камере.

Высокая температура при проведении дифракционных измерений обеспечивается за счет высокотемпературной камеры Anton Paar НТК 2000N, нагреватель которой представляет собой металлическую пластину из вольфрама или платины. Нагрев пластины осуществляется резистивным методом. Температурный диапазон для W нагревателя составляет (25-2300) °С, для Pt (25-1600) °С.

Регистрация дифрагированного рентгеновского излучения осуществляется высокоскоростным широкоугольным детектором OneSight, благодаря которому реализуется проведение экспериментов в режиме *in situ*. Детектор способен работать в двух режимах: с перемещением гониометра и в фиксированном диапазоне углов. Во втором режиме запись дифрактограмм производится в диапазоне углов $\sim 18^\circ$. Время экспозиции составляет несколько секунд. Основные характеристики детектора: угловое разрешение – $0,0104^\circ$, диапазон энергий – (5-30) кэВ, чувствительный элемент – линейка обратно смещенных p-n переходов, количество каналов – 1280.

Создание газовой среды обеспечивается системой контролируемой подачи газов разработанной в отделении экспериментальной физики Томского политехнического университета (рисунок 1).

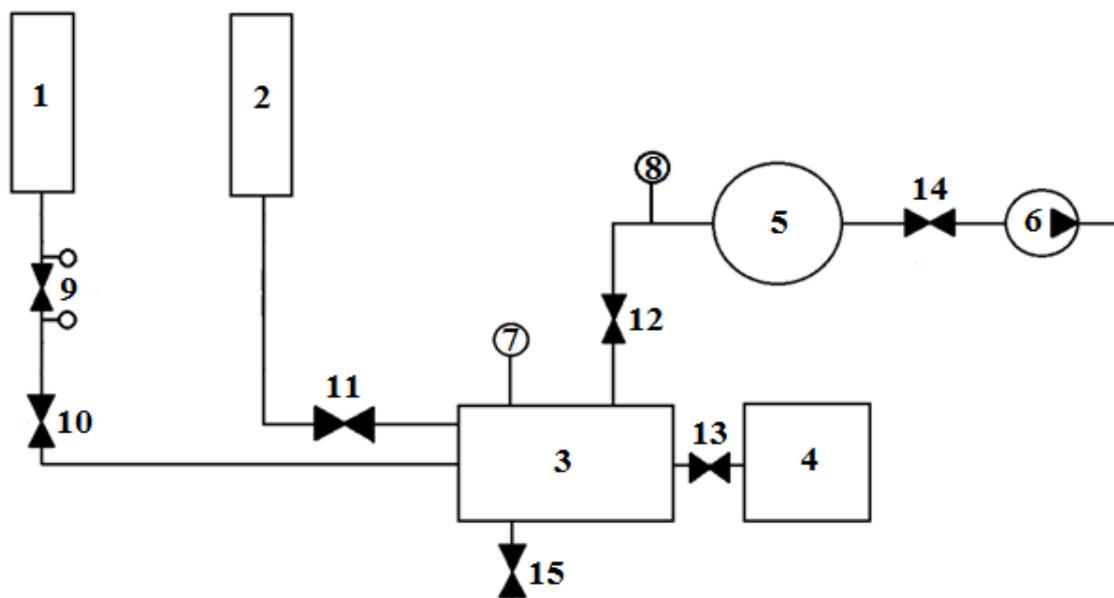


Рисунок 1 – Принципиальная схема дифракционного комплекса: 1 – баллон инертного газа (аргон, гелий); 2 – генератор водорода; 3 – газовый смеситель; 4 – камера временного хранения газа; 5 – высокотемпературная камера; 6 – вакуумный пост; 7, 8 – датчики давления; 9 – газовый редуктор; 10, 11, 12, 13, 14,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

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. Для получения смеси газов в необходимой пропорции используется камера временного хранения газа. Камера временного хранения газа представляет собой изолированный сосуд объемом $155,5 \text{ см}^3$ с толщиной стенки $0,4 \text{ см}$ и максимальным рабочим давлением 2 атмосферы. Расчет необходимой для эксперимента пропорции газов

осуществляется,

основываясь на известном объеме камеры временного хранения.

Отработка методики получения дифракционных картин с разрешением по времени осуществлялась в два этапа. Первый этап характеризуется регистрацией дифрактограмм стандартного образца порошка кремния чистотой 99% и дисперсностью (40-50) мкм в процессе

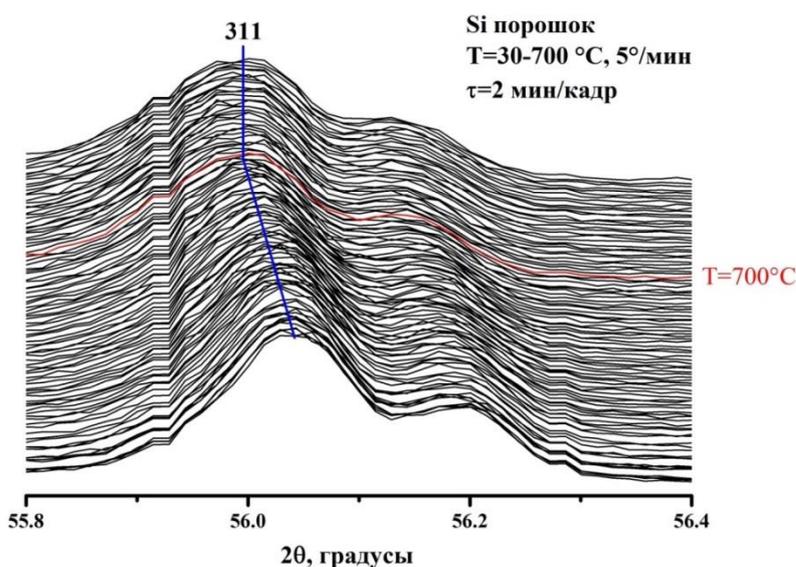


Рисунок 2 – Характер поведения рефлекса 311 в процессе линейного нагрева до $700 \text{ }^\circ\text{C}$

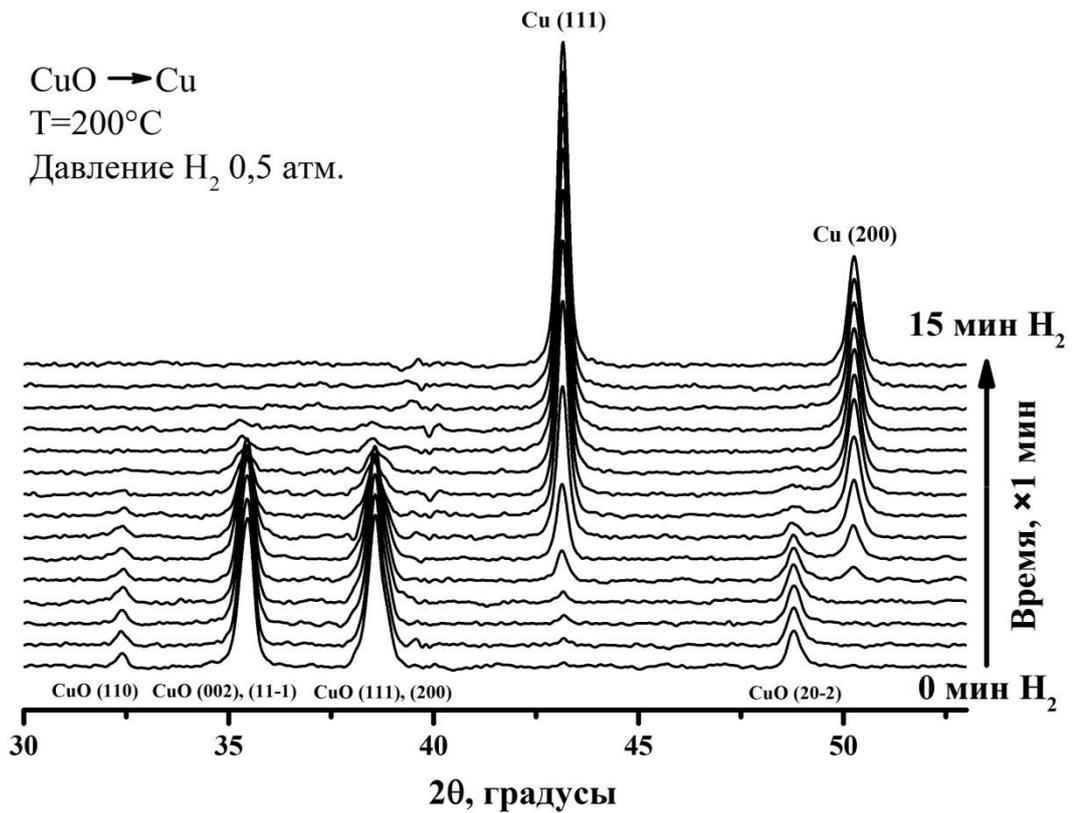


Рисунок 4 – Серия дифрактограмм процесса восстановления меди из оксида меди под давлением водорода в изотермических условиях.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали наличие в исходном образце порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 только α фазы титана с гексагональной плотноупакованной решеткой с параметрами $a = 0,2951$ нм и $c = 0,4689$ нм. Увеличение температуры приводит к сдвигу

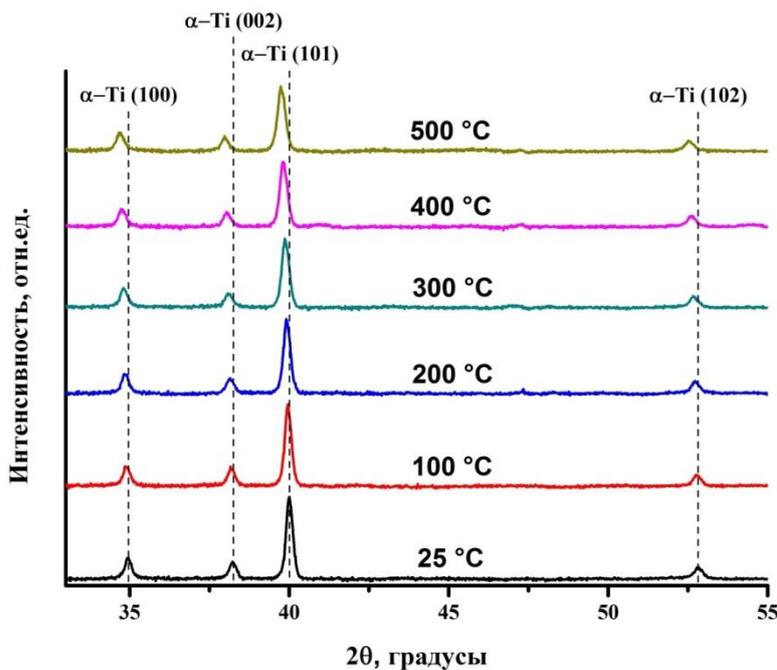


Рисунок 5 – Дифрактограммы порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 в процессе линейного нагрева от комнатной температуры до 500 °C

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 6 представлены графики изменения параметра a (красная кривая, ось ординат слева) и c (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 $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$. Полученные из эксперимента значения попадают в данный интервал, что свидетельствует о корректности работы прибора.

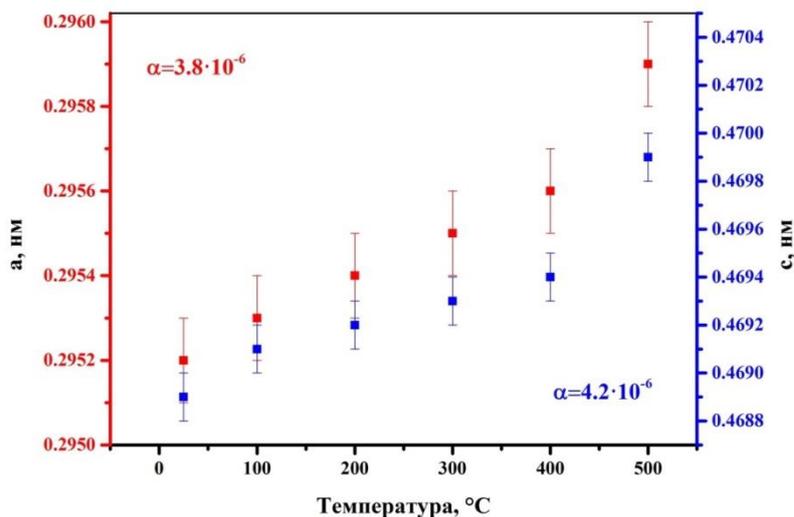


Рисунок 6 – Зависимость параметров элементарной ячейки порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 от температуры

На втором этапе проводилось газозащитное наводороживание исследуемого образца при температуре 500 °С и постоянном давлении 0,5 атмосфер. Время экспозиции каждой дифрактограммы составляло 5 минут, диапазон углов дифракции $2\theta \sim (32-42)^\circ$. Фазовые переходы в системе титан-водород в процессе газозащитного наводороживания представлены на рисунке 7.

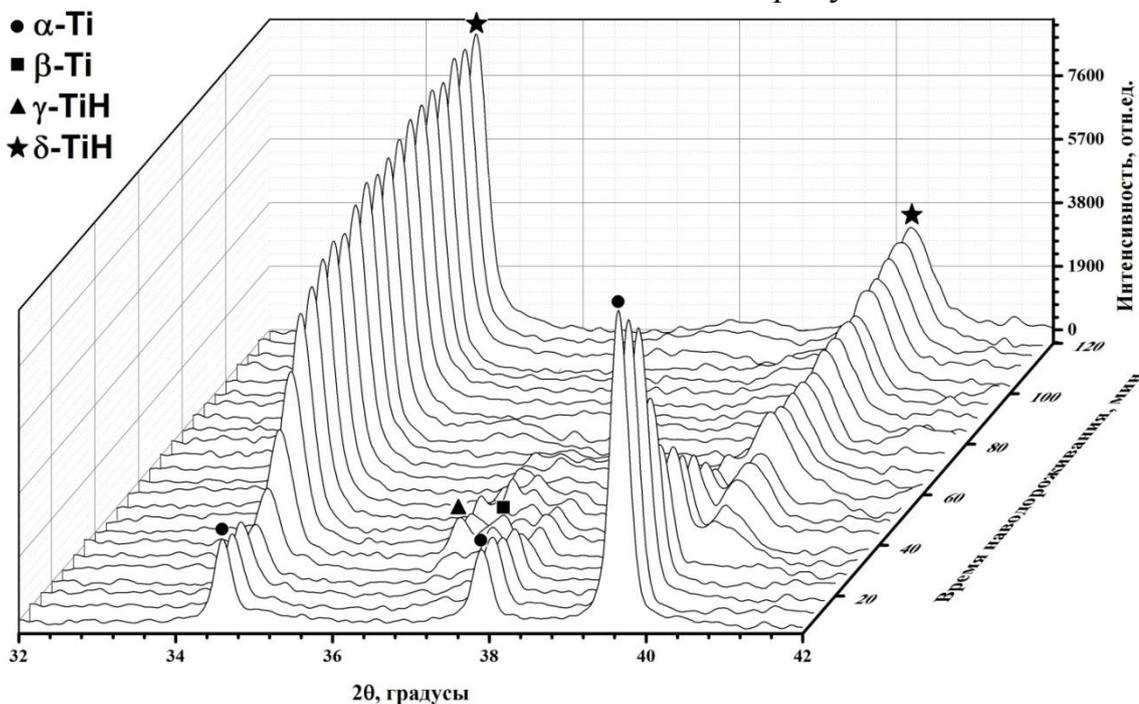


Рисунок 7 – Фазовые переходы в порошке технически чистого титана марки ВТ1-0 в процессе газозащитного наводороживания при постоянном давлении 0,5 атм. и температуре 500 °С.

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. Увеличение времени наводороживания до 20 минут приводит к перераспределению интенсивностей, в результате которой происходит увеличение интенсивности рефлекса в направлении (100). Этот факт свидетельствует о формировании фазы δ гидроксида титана с гранцентрированной кубической решеткой, рефлекс (111) которой перекрывается с рефлексом α фазы в направлении (100). Наряду с формированием δ гидроксида на дифрактограммах появляется β фаза титана с объемноцентрированной кубической кристаллической структурой. Известно, что насыщение водородом технически чистого титана способно снижать температуру полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$. Дальнейшее наводороживание (25 минут) приводит к росту содержания фаз δ гидроксида и β титана, а также к появлению метастабильной фазы γ гидроксида титана. Время жизни метастабильной фазы составляет 35-40 минут. После 65 минут газофазного наводороживания рефлексы β фазы и γ гидроксида на дифракционных картинах не наблюдаются, что связано с разложением метастабильной фазы гидроксида титана и полным переходом титана в стабильный δ гидрид. Таким образом, процесс газофазного наводороживания при постоянном давлении 0,5 атм. и температуре 500 °С системы технически чистый титан-водород сопровождается фазовыми переходами $\alpha \rightarrow \alpha + \delta \rightarrow \alpha + \beta + \gamma + \delta \rightarrow \delta$.

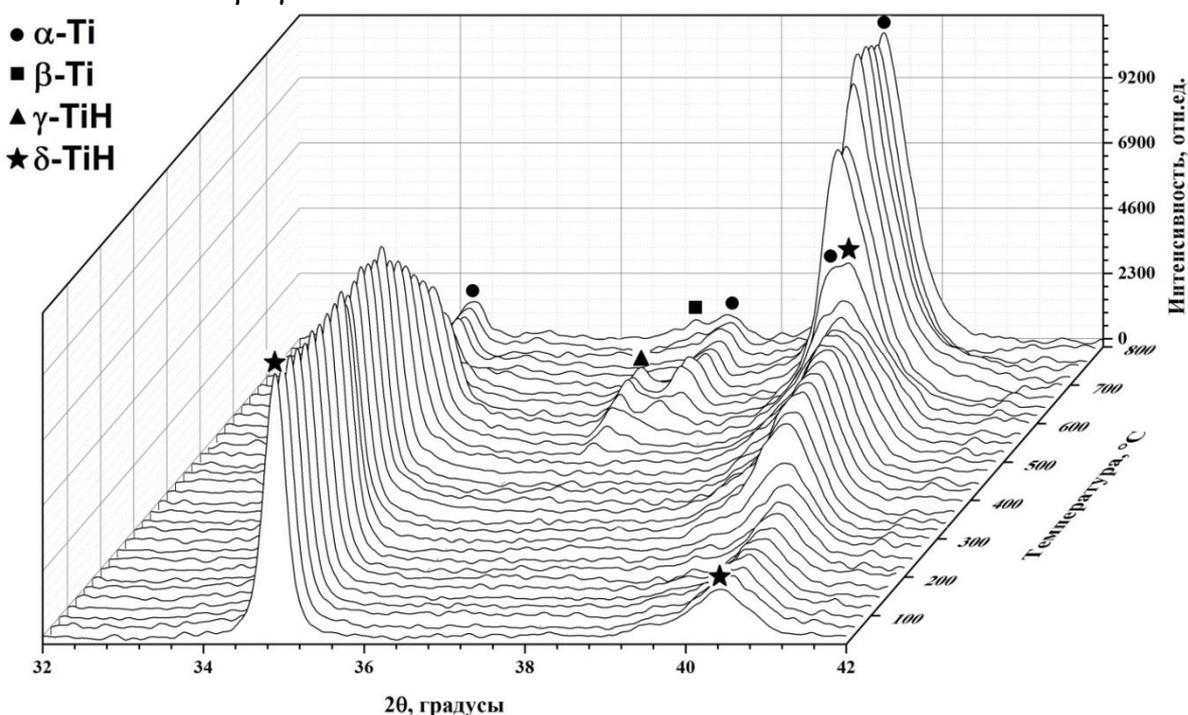


Рисунок 8 – Набор дифрактограмм в процессе десорбции водорода из технически чистого титана при нагреве от комнатной температуры до 800 °С

Заключительным этапом являлось изучение термостимулированного распада сформированного гидроксида титана. Камера с образцами

вакуумировалась до остаточного давления $2 \cdot 10^{-2}$ Па и нагревалась от комнатной температуры до 800°C . Скорость нагрева составляла $5^\circ/\text{мин}$, время экспозиции 5 мин/кадр. На рисунке 8 представлен набор дифракционных картин в процессе выхода водорода из порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 при линейном нагреве от 25 до 800°C .

Результаты дифракционного анализа показывают, что разложение δ гидрида титана начинается при температуре $(225-250)^\circ\text{C}$. Рефлекс (200) δ гидрида приобретает асимметричность вследствие наложения с наиболее интенсивным рефлексом (101) α фазы, формирующейся в процессе термостимулированного выхода водорода из образца. Рост температуры до $(450-475)^\circ\text{C}$ 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. Таким образом, процесс термостимулированного выхода водорода в диапазоне температур $(25-800)^\circ\text{C}$ из порошка технически чистого титана марки ВТ1-0 сопровождается фазовыми переходами $\delta \rightarrow \delta + \alpha \rightarrow \alpha + \delta + \gamma \rightarrow \alpha$.

В третьей главе приведены результаты структурно-фазовых изменений в конструкционных материалах в процессе газофазного наводороживания при повышенной температуре, полученные с использованием разработанного рентгенодифракционного комплекса.

В качестве материалов для исследования были использованы циркониевый сплав Zr1\%Nb и титановый сплав Ti-6Al-4V , полученный электронно-лучевым сплавлением (ЭЛС). Поверхность образцов подвергалась механической шлифовке и полировки. Снятие внутренних напряжений проводилось

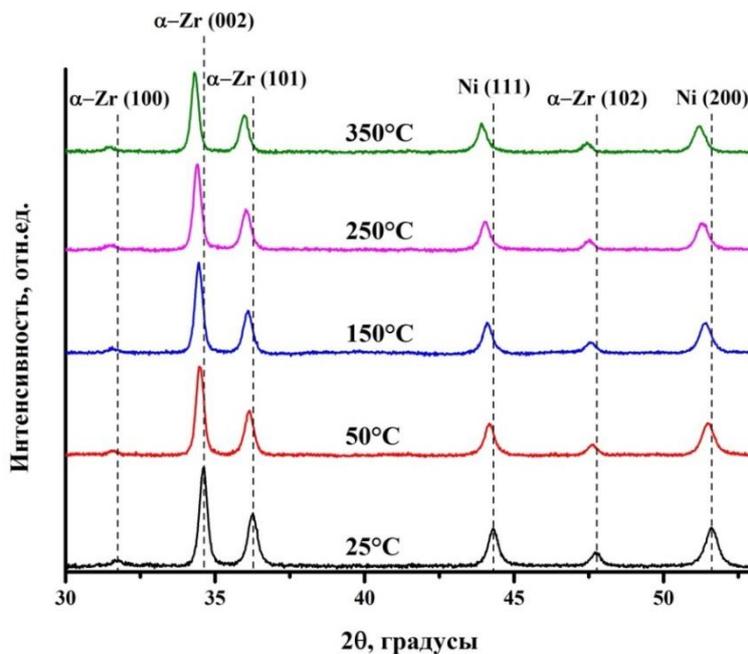


Рисунок 9 – Дифрактограммы циркониевого сплава Zr1\%Nb с никелевым покрытием в процессе линейного нагрева до температуры 350°C

проводилось отжигом в вакууме при температуре 580°C в течение 3 часов для сплава циркония и при 750°C в течение 1 часа для титанового сплава.

На рисунке 9 представлены дифрактограммы циркониевого сплава Zr1\%Nb в процессе линейного нагрева в вакууме в диапазоне температур $(25-350)^\circ\text{C}$. 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.

Наводороживание образцов проводилось путем подачи газообразного водорода чистотой 99,995% в реакционную камеру. Результаты *in situ* дифракционных измерений образцов при температуре 350 °С представлены на рисунке 10.

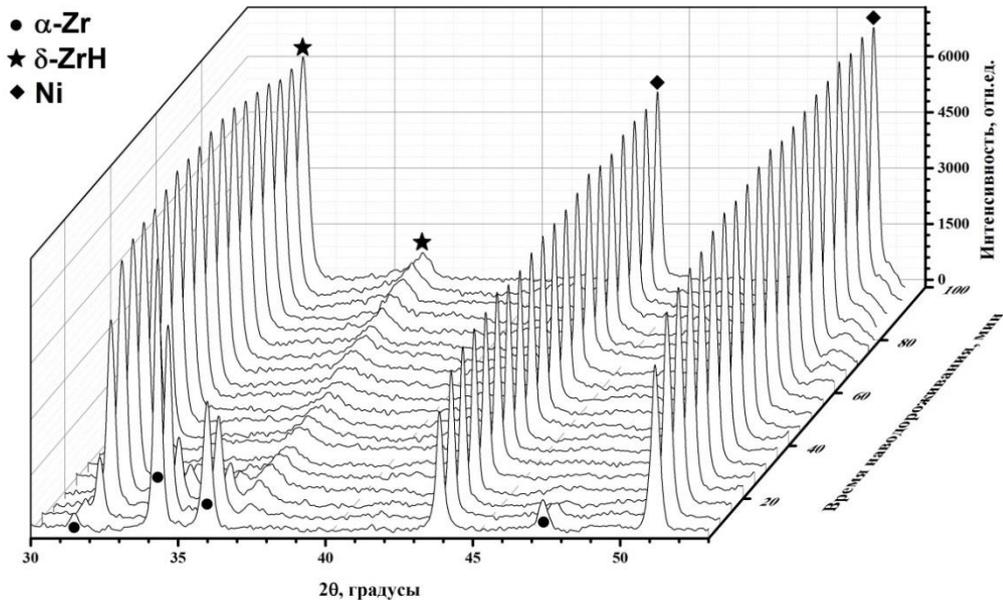


Рисунок 10 – Фрагменты дифрактограмм в процессе газозаводороживания циркониевого сплава Zr1%Nb с никелевым покрытием при температуре 350 °С

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

Эксперимент с повышенной температурой до 450 °С показал более быстрый переход α -Zr \rightarrow δ -ZrH, для которого потребовалось 15 минут (рисунок 11). Такое поведение может быть объяснено увеличением скорости сорбции водорода циркониевым сплавом.

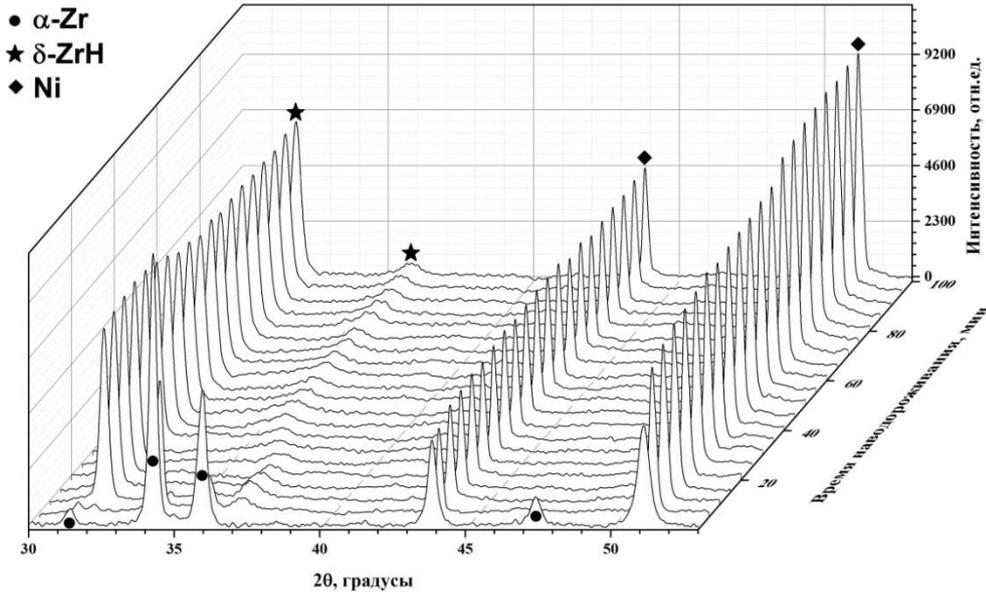


Рисунок 11 – Фрагменты дифрактограмм в процессе газофазного наводороживания циркониевого сплава Zr1%Nb с никелевым покрытием при температуре 450 °С

Контроль 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 12.

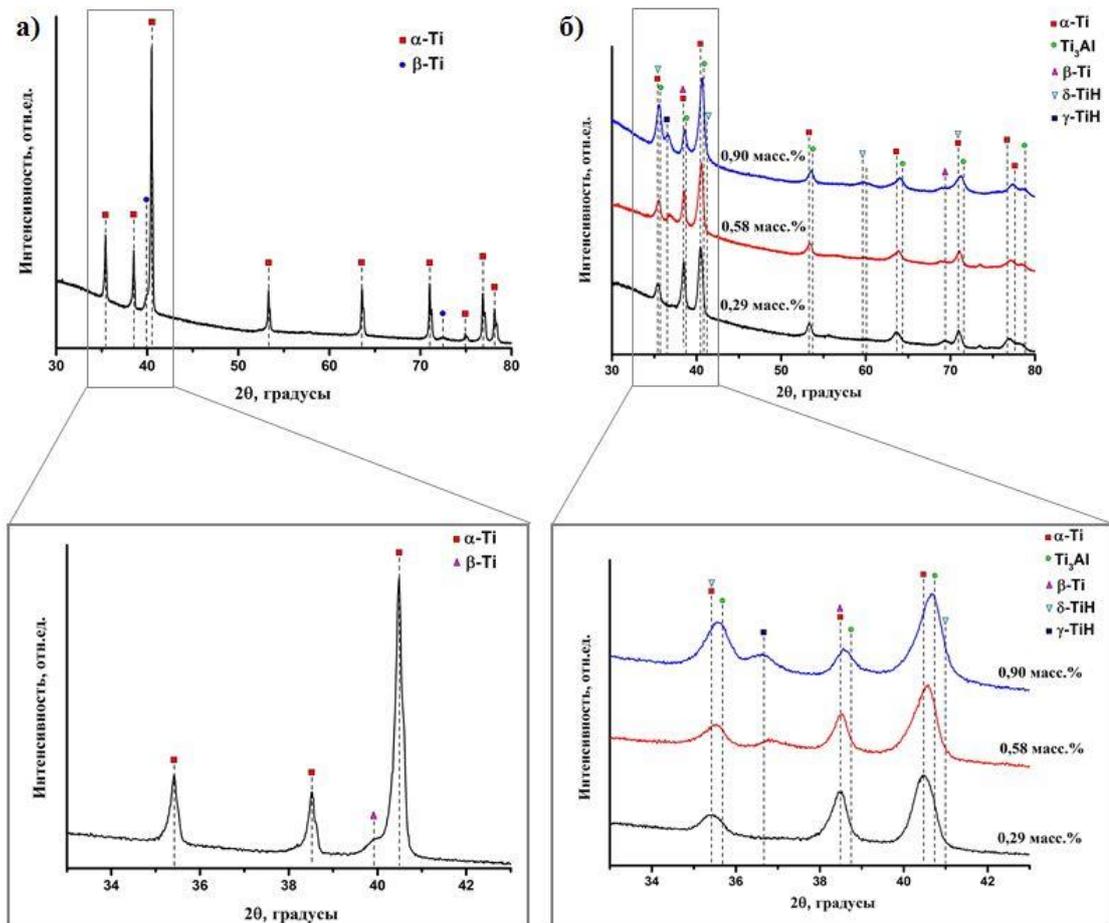


Рисунок 12 – Дифрактограммы титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС до (а) и после (б) газофазного наводороживания

По данным дифракционного анализа видно, что образцы после сплавления содержат α и β фазы титана с гексагональной плотноупакованной и объемноцентрированной кубической кристаллическими структурами соответственно. Массовое содержание β фазы, определенное по методу корундовых чисел, составило 4%. Рентгеноструктурный анализ не показал наличие мартенситных фаз в образцах после сплавления. Значительные изменения дифрактограмм происходят после насыщения титанового сплава водородом (рисунок 12б). Рефлексы β фазы смещаются в сторону малых углов, что связано с растворимостью атомов водорода в данной фазе. Также наводороживание приводит к увеличению содержания β фазы, так как водород является ее стабилизатором. При концентрации водорода 0,29 масс.% массовое содержание β фазы возрастает до 30%. Более того появляются рефлексы соответствующие фазе δ гидрида титана с гранецентрированной кубической кристаллической модификацией. Увеличение концентрации водорода до 0,58 масс.% приводит к образованию γ гидрида титана с тетрагональной кристаллической структурой и интерметаллидной фазы Ti_3Al с гексагональной решеткой. Дальнейшее наводороживание до концентрации 0,9 масс.% приводит 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, Ti_3Al и α -Ti в насыщенных образцах приводит к уширению некоторых рефлексов по сравнению с исходным сплавом.

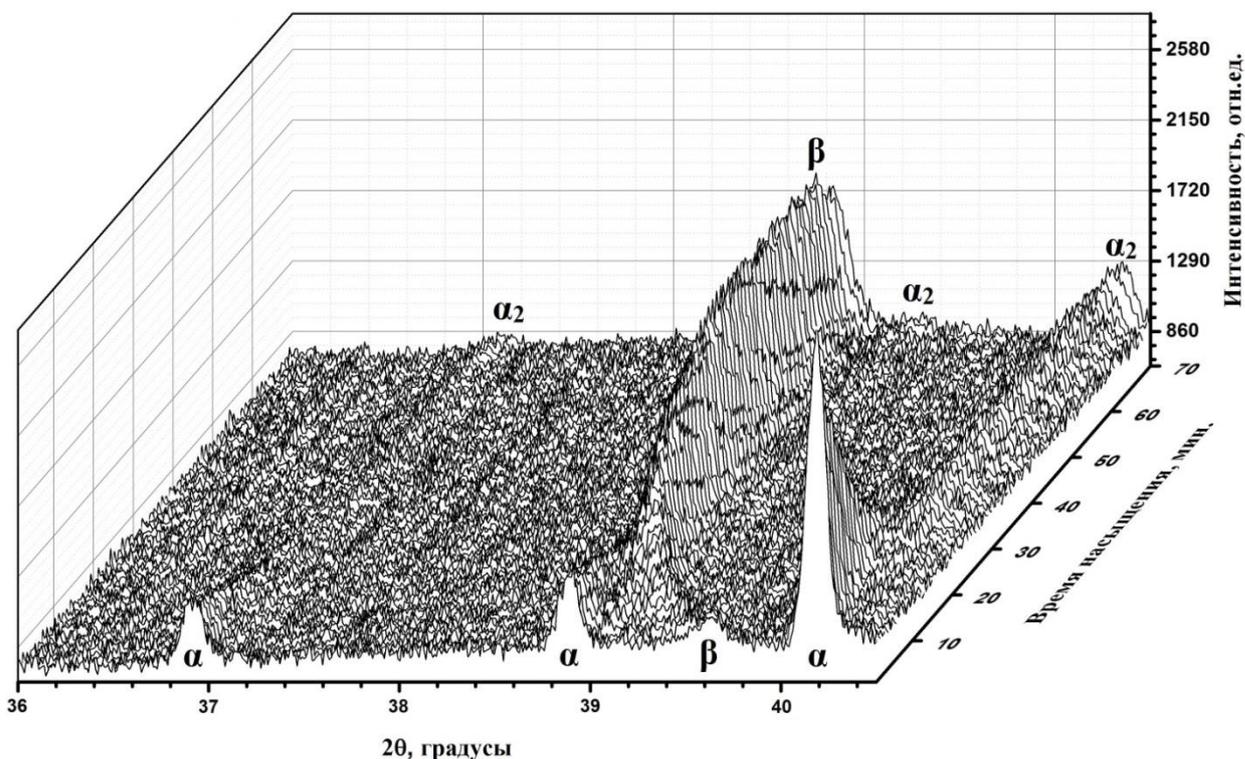


Рисунок 13 – Фрагменты дифрактограмм титанового сплава Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС в процессе газофазного наводороживания при температуре 650 °С и давлении водорода 0,5 атмосфер

Структурные и фазовые изменения в процессе наводороживания в титановом сплаве Ti-6Al-4V полученного методом ЭЛС при температуре 650 °С были исследованы на разработанном дифрактометрическом комплексе, результаты которых представлены на рисунке 13.

Впервые 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. Более того, водород способен снижать температуру полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, тем самым стабилизируя β фазу в сплаве. Последующее насыщение до 20 минут приводит к снижению интенсивности рефлексов α фазы и росту интенсивности β фазы, которые свидетельствуют об увеличении объемного содержания β фазы. После 20 минут газофазного наводороживания наряду с активным ростом содержания β фазы в сплаве наблюдается фазовый переход α фазы в фазу α_2 , которая представляет интерметаллид Ti_3Al . Насыщение водородом двухфазных титановых сплавов приводит к перераспределению легирующих элементов между α и β фазами и обогащением последней алюминием. Согласно теории декогезии, 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. 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 °С) 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 Ti_3Al . Фазовый переход $\alpha \rightarrow \alpha_2$ в процессе газофазного наводороживания при температуре 650 °С также наблюдался в работе. Абсолютная концентрация водорода в образце после охлаждения составила 0,60 масс.%.

ОСНОВНЫЕ 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 – $0,0104^\circ$, диапазон температур – $(25-2300)^\circ\text{C}$, диапазон давлений – $(2 \cdot 10^{-3}-10^5)$ Па, инертные (гелий, аргон, азот) и реакционные среды (водород, кислород, углекислый газ).

2. Оработана 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° и давлении водорода в камере 0,5 атм., а также термостимулированного выхода водорода в диапазоне температур $(30-800)^\circ\text{C}$.

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 Ti_3Al . Схема фазовых переходов имеет вид $\alpha \rightarrow \alpha+\beta \rightarrow \beta+\alpha_2$.

Список публикаций по теме диссертации:

1. **Сыртанов М.С.** Исследование влияния параметров наводороживания на скорость сорбции водорода циркониевым сплавом Э110 с нанесенным слоем никеля / Кудияров В.Н., Бабихина М.Н., Кашкаров Е.Б., **Сыртанов М.С.** // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 8-5. – С. 678-681.

2. **Syrтанov M.S.** Investigation of hydrogenation parameters influence on hydrogen sorption rate by Zr-1%Nb alloy with nickel layer / Kudiiarov V.N., Kashkarov E.B., **Syrтанov M.S.**, Babikhina M.N., Vlasov V.A. // Известия Вузов. Физика. – Т. 58. – № 9/3. – С. 20-23.

3. **Сыртанов М.С.** Влияние плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана на структуру, морфологию и состав приповерхностного

слоя сплава Zr-1Nb/ Сутыгина А.Н., Никитенков Н.Н., Кашкаров Е.Б., **Сыртанов М.С.**, Volesky L., Louda P., Прямушко Т.С., Сыпченко В.С., Хашхаш А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 4. – С. 74-80.

4. **Сыртанов М.С.** Влияние потенциала смещения на структуру и распределение элементов в покрытиях нитрида титана, полученных методом катодно-дугового осаждения / Кашкаров Е.Б., Никитенков Н.Н., **Сыртанов М.С.**, Сутыгина А.Н., Гвоздяков Д.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 6. – С. 81-85.

5. **Syrтанov M.S.** Hydrogenation behavior of Ti-implanted Zr-1Nb alloy with TiN films deposited using filtered vacuum arc and magnetron sputtering / Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Bezmaternykh A.O., Kudiiarov V.N., **Syrтанov M.S.**, Pryamushko T.S. // Applied Surface Science. – 2018. – V. 432. – P. 207-213.

6. **Syrтанov M.S.** Effect of titanium ion implantation and deposition on hydrogenation behavior of Zr-1Nb alloy / Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., **Syrтанov M.S.**, Vilkhivskaya O.V., Pryamushko T.S., Kudiiarov V.N., Volesky L. // Surface and Coatings Technology. – 2016. – V. 308. – P. 2-9.

7. **Syrтанov M.S.** Influence of plasma immersion titanium implantation on hydrogenation and mechanical properties of Zr-2.5Nb / Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., **Syrтанov M.S.**, Sutygina A.N., Shulepov I.A., Lider A.M. // Applied Surface Science. – 2016. – V. 370. – P. 142-148.

8. **Syrтанov M.** Influence of surface state on hydrogen sorption by zirconium alloy Zr1Nb / Kudiiarov V., Babikhina M., Pushilina N., Kashkarov E., **Syrтанov M.** // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1772. – Art. no. 030019.

9. **Syrтанov M.S.** The investigation of hydrogenation influence on structure changes of zirconium with nickel layer / Kudiiarov V.N., Bordulev Yu.S., Laptev R.S., Pushilina N.S., Kashkarov E.B., **Syrтанov M.S.** // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 135. – Art. no. 012022.

10. **Syrтанov M.S.** Hydrogen absorption by Zr-1Nb alloy with TiNx film deposited by filtered cathodic vacuum arc / Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., **Syrтанov M.S.**, Babihina M.N. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 110. – Art. no. 012046.

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

12. **Syrтанov M.S.** In Situ Investigation of Thermo-stimulated Decay of Hydrides of Titanium and Zirconium by Means of X-ray Diffraction of Synchrotron Radiation / Laptev R.S., **Syrтанov M.S.**, Kudiiarov V.N.,

Shmakov A.N., Vinokurov Z.S., Mikhaylov A.A., Zolotarev K.V. // *Physics Procedia*. – 2016. – V. 84. – P. 337-341.

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

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

15. **Syrтанov M.** Hydrogen-induced phase transformation and microstructure evolution for Ti-6Al-4V parts produced by electron beam melting / Pushilina N., Panin A., **Syrтанov M.**, Kashkarov E., Kudiiarov V., Perevalova O., Laptev R., Lider A., Koptuyug A. // *Metals*. – 2018. – V. 8, N. 5. – Art. no. 301.

16. **Syrтанov M.** Influence of manufacturing parameters on microstructure and hydrogen sorption behavior of electron beam melted titanium Ti-6Al-4V alloy / Pushilina N., **Syrтанov M.**, Kashkarov E., Murashkina T., Kudiiarov V., Laptev R., Lider A., Koptuyug A. // *Materials*. – 2018. – V. 11, N. 5. – Art. no. 763.