

**ДИФфуЗИЯ ВОДОРОДА В ДВОЙНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА**

Е.А. Кабылкаков, И.С. Родионов

Научный руководитель: доцент, к.ф.м.н. А.А. Батулин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [kabdylkakov96@mail.ru](mailto:kabdylkakov96@mail.ru)**HYDROGEN DIFFUSION IN BINARY NICKEL TITANIUM ALLOYS**

Y.A. Kabyllkakov, I.S. Родионов

Scientific Supervisor: Cand. Phys.-Math. Sci. A.A. Baturin

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

E-mail: [kabdylkakov96@mail.ru](mailto:kabdylkakov96@mail.ru)

**Abstract.** In electrolytic hydrogenated samples  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  and  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  investigated the distribution profiles of hydrogen using optical spectrometry of a radio-frequency glow discharge. Hydrogen diffusion coefficients  $D$  were calculated from the hydrogen distribution profile using the second Fick law. The values are  $D = (3.0 \pm 0.2) 10^{-15} m^2/s$  and  $D = (9.0 \pm 0.2) 10^{-15} m^2/s$  for  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  and  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  respectively. Comparison of these values suggests that the  $D$  in TiNi-based alloys depends on the structural phase state of these alloys.

**Введение.** Двойные сплавы на основе TiNi способны поглощать большое количество водорода (до 40 ат.%) и являются кандидатами в качестве материалов для отрицательных электродов в NiMH-аккумуляторах [1]. Однако эти сплавы демонстрирует мартенситные превращения (МП), которые являются основой его уникальной памяти формы и свойств сверхэластичности и, которые используются во многих промышленных и медицинских приложениях [2]. При охлаждении TiNi фаза с кубической B2 структурой (аустенит) превращается в фазу с моноклинной структурой B19' (мартенсит) [3]. Известно, что тип кристаллической структуры может влиять на  $D$  [4]. Данные по величине  $D$  важны для оценки диффузионного распределения атомов водорода при длительном вылёживании образцов, так как показано, что водород подавляет МП в двойных сплавах с избытком никеля [5,6]. Для сплавов на основе TiNi в литературе нет единого мнения о величине  $D$  в аустенитной и мартенситной фазах [7,8].

Цель данной работы - определить коэффициент диффузии водорода в двойных сплавах на основе TiNi из профиля распределения водорода в мартенситной и аустенитной фазах.

**Материалы и методы исследования.** В качестве материалов для исследований выбраны сплавы следующих составов:  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (ат.%) и  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  (ат.%), изготовленные МАТЕК СПФ (г. Москва). Образцы наводороживали электролитическим методом при комнатной температуре. В качестве электролита использовался водный раствор (0,9 NaCl). Плотность тока составляла  $20 A/m^2$ . Абсолютную концентрацию водорода  $H$  в образцах определяли с помощью анализатора водорода RHEN 602. Исходное содержание  $H$  в образцах не превышало 10 wt. ppm, а сразу после наводороживания составляло  $500 \pm 50$  wt. ppm для образцов сплава  $Ti_{50,8}Ni_{50,2}$  (ат.%) и  $1000 \pm 50$  wt. ppm для  $Ti_{50,3}Ni_{50,7}$  (ат.%). Распределение  $H$  в образцах исследуемых сплавов исследовали методом оптической спектроскопии радиочастотного тлеющего разряда. Для этих целей был использован GD Profiler2. Глубину и форму

кратеров измеряли с помощью профилометра Hommel-Etamic. Металлографическое исследование проводилось с использованием оптического микроскопа Axiovert 200 MAT. В исходном состоянии образцы сплавов  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (ат.%) и  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  (ат.%) имели крупнозернистую структуру со средним размером зёрен/субзёрен 43 мкм и 23 мкм, соответственно.

**Результаты. Диффузия водорода в двойных сплавах на основе TiNi.** На рисунке 1 показан качественный профиль распределения H в зависимости от времени распыления для образцов сплава  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (ат.%). Если в исходном образце H сосредоточен в слое, характеризуемом временем распыления  $t \sim 100$  с, то в наводороженном образце в слое, соответствующем  $t \sim 400$  с. Также представлен профиль распределения H для образца состаренного в течении 8 месяцев после наводороживания при комнатной температуре. Измерения концентрации водорода  $C_H$  в образцах показали, что даже после длительного старения образцов  $C_H$  в них в пределах ошибки измерения остаётся на уровне свеженаводороженного образца. Это свидетельствует о том, что формирующийся окисел на поверхности образцов сплавов на основе TiNi создаёт барьерный слой. Вследствие этого атомы H при комнатной температуре не выходят из образца, а перераспределяются по его объёму. Аналогичные результаты получены и для образцов сплава  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  (ат.%).

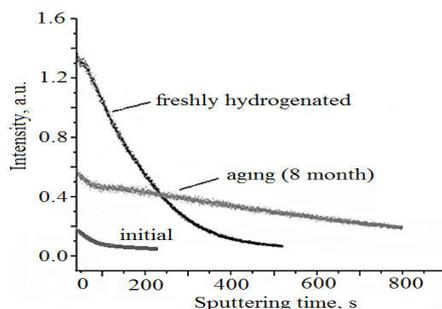


Рис. 1. Эволюция качественных профилей распределения водорода при вылёживании при комнатной температуре в сплаве  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (ат.%)

Чтобы рассчитать профиль распределения H по глубине необходимо определить скорость распыления материала образца, которая определяется глубиной кратера L делённой на время распыления t. Во всех случаях стенки кратера и его дно были ровные и достаточно вертикальные, что говорит об оптимальных режимах распыления.

На рисунке 2 приведены нормированные профили распределения H с вычтенным фоновым содержанием водорода для образцов сплава  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (ат.%) и образцов сплава  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  (ат.%).

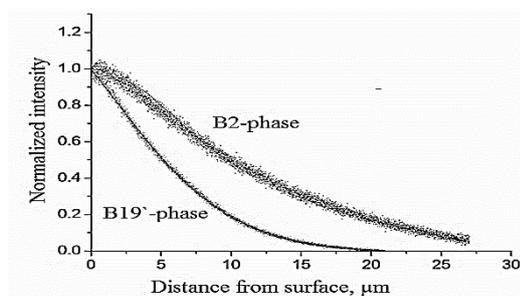


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошная линия) профили распределения водорода в образцах  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (ат.%) с B19`структурой и  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  (ат.%) с B2`структурой

Используя второе уравнение Фика в предположении, что  $D$  не зависит от концентрации  $H$  [15], можно оценить  $D$  в разных структурных состояниях (в мартенсите и аустените) сравнением рассчитанных и экспериментальных профилей. В данном случае граничные условия записываются как:

$$C(x, t) = C_0 \text{ при } x = 0 \text{ для всех } t; \quad (1)$$

$$C(x, t) = 0 \text{ при } x > 0 \text{ для } t = 0; \quad (2)$$

$$C(x, t) = C \text{ при } x > 0 \text{ для } t > 0; \quad (3)$$

Где  $x$ -расстояние вглубь образца от его поверхности,  $t$  - время наводороживания,  $C_0$  – концентрация водорода на поверхности наводороженного образца..

$$\text{С условиями (1-3) решение уравнения Фика: } C(x, t) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (4)$$

На рис. 2 показаны рассчитанные профили для  $D=(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ , который соответствует экспериментальному профилю для образца в фазе  $B19'$  и для  $D=(9.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ , который соответствует профилю для образцов со структурой  $B2$  фазы. Величина  $D$  для  $B2$  фазы практически совпадает с  $D$  из работы [7]. Для фазы  $B19'$  двойных сплавов на основе  $TiNi$  данных о величине  $D$  в литературе обнаружить не удалось, хотя для сплава  $Pd_{47}Ti_{50}Cr_3$  (ат.%) было показано, что при МП  $B2 \rightarrow B19$   $D$  уменьшается в пять раз [8], что качественно согласуется с нашими результатами.

**Выводы.** 1. С увеличением старения после наводороживания водород распределяется по объему для образцов  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (ат.%) и  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ . 2. Коэффициент диффузии водорода при комнатной температуры для образцов  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (со структурой  $B19'$ ) и  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  (со структурой  $B2$ ) равны  $D=(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $D=(9.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-15}$  соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saldan I., Burtovyy R., Becker H.-W., Ader V., Wöll Ch. Ti–Ni alloys as MH electrodes in Ni–MH accumulators // Int. J. Hydrog. Energy. – 2008. – V.33. - P. 7177–7184.
2. Jaronie M. J., Martin L., Aleksandar S., Mark A. G. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Mater. Design. – 2014. – V. 56. – P. 1078–1113.
3. Otsuka K., Ren X. Physical Metallurgy of TiNi Based Shape Memory Alloys // Progr. Mater. Sci. – 2005. - V.50. – P. 511-678.
4. Hirata K., Iikubo S., Koyama M., Tsuzaki K., Ohtani H. First-Principles Study on Hydrogen Diffusivity in BCC, FCC, and HCP Iron // Metall. Mater. Trans. A. – 2018. –V. 49. – P. 5015- 5022.
5. Runciman A., Chen K. C., Pelton A. R., Trépanier C. Effects of Hydrogen on the Phases and Transition Temperatures of NiTi // Proceedings of the Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies. B, Mitchell MR, Proft J, editors. California: Pacific Grove. - 2006. - P. 185-196.
6. Baturin A., Lotkov A., Grishkov V., Rodionov I., Kudiiarov V. Effect of hydrogen redistribution during aging on the structure and phase state of nanocrystalline and coarse-grained TiNi alloys // J. Alloy Compd. - 2018. – V. 751. – P. 359-363.
7. Mazzolai F.M., Coluzzi B., Mazzolai G., Biscarini A. Hydrogen diffusion and interpretation of the anelastic relaxation in NiTi alloys // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 8. – P. 2756-2758.
8. Yoshinari O., Itoh D. Hydrogen Diffusivity and Permeability In  $Pd_{50-x}Ti_{50}(Cr, Fe)_x$  Alloys // Mater. Science Forum. – 2007. – V. 561-565. P. 2353-2356.