

DIFFUSION OF HYDROGEN IN Ti-Zr-Ni QUASICRYSTALS

Azhazha V.^{(1)*}, Grib A.⁽²⁾, Khadzhay G.⁽²⁾, Malikhin S.⁽³⁾, Merisov B.⁽²⁾, Pugachov A.⁽³⁾

⁽¹⁾ National Science Center 'Kharkov Institute of Physics and Technology',
Akademicheskaya st. 1, 61108 Kharkov, Ukraine

⁽²⁾ Physics Department, Kharkov National University, Svobody sq. 4, 61077 Kharkov, Ukraine

⁽³⁾ National Technical University "Kharkov Polytechnical Institute", Frunze st. 21, 61002 Kharkov, Ukraine

Introduction

Hydrogen is the smallest on dimensions and the mass impurity which can be doped into the metal. High values of the diffusion coefficient and the low activation energy of diffusion in crystal metals can be caused by the quantum character of the motion of hydrogen in the lattice. The investigation of the process of the hydrogen diffusion in the quasiperiodical crystals (QC) can clear the question how the absence of the translation invariance in their structure influences on the character of the diffusion of hydrogen.

Alloys of the system Ti-Zr-Ni containing the QC-phase have unique properties of the accumulation and the desorption of hydrogen. In particular, the quasicrystal phase of the $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ has the capacity on hydrogen $H/M = 1.7$ (here H/M is the ratio of the quantity of hydrogen atoms to atoms of the metal) that is more larger than that for $LaNi_5$ ($H/M = 1.1$) [1]. Data about the diffusion of hydrogen in Ti-Zr-Ni quasicrystals in the interval of the exploitation temperatures are necessary for the calculation of characteristic times of homogenization of the concentration of hydrogen along the volume, its sorption and desorption.

1. Experiment

The samples of the nominal composition $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ of two types were used: the ribbons with dimensions $2 \times 0.1 \times 0.004$ cm³ were obtained by the rapid quenching of the melt on rolling copper disk, and the bulk ingots with dimensions $1.5 \times 0.1 \times 0.1$ cm³.

The analysis of the chemical composition was made by means of the X-rays fluorescent analyses and showed that mean variations of the chemical composition of samples were about 0.5%.

The analysis of crystalline phases was carried out by XRD-method. The identification of quasicrystalline phase was fulfilled as in [2-4], and indexes (N, M) were assigned according to the scheme proposed by J W. Cahn et al. [5]. As the parameters describing the quasicrystal structure, we used a lattice parameter in the six-dimension hypercubic reciprocal space, a_{6D} related with diffraction vector module Q by the expression:

$a_{6D} = d\sqrt{Q^2 / 2\tau^2}$, where $\tau = 1,618\dots$ is the irrational "gold number". To describe the perfection of the structure of the quasicrystal phase we used the coherence length which was determined from the width of the diffraction peaks.

The main phase in the ribbon samples was quasicrystalline icosahedral phase (*i*-phase) with quasilattice constant $a_q = 0.5188$ nm and the coherence length 35-40 nm. We estimated that the volume part of the Laves phase is no more than 0.03. There was no amorphous phase in the ribbon samples.

The main phases in the bulk samples was the Laves phase and the *i*-phase. The quasilattice constant a_q in the initial state was approximately 0,5114 nm; the coherence length was 8-10 nm, that is essentially smaller than those in ribbons. This indicates the more perfect structure of quasicrystal phase in ribbons obtained by speed quenching. The ratio of volume parts of the *i*-phase and the Laves phase in bulk samples is 1:2.

The saturation of samples by hydrogen caused the shift of quasicrystal lines to lower angles and the decrease of intensities of lines. The concentration of hydrogen in ribbons estimated accordingly to data [6, 7], reached $H/M = 0.26$, and in bulk samples – $H/M = 0.08$.

For measurements of diffusion of hydrogen we choose the experimental method based on the reproduction of boundary and initial conditions of the quasi-one-dimensional diffusion from the limited bar into another one:

$$\begin{cases} C_0, & 0 < X < h < l \\ C(X, 0) = \begin{cases} C_0, & 0 < X < h \\ 0, & h < X < l \end{cases} \\ \partial C / \partial X |_{x=0, l} = 0, \end{cases}$$

where C is the concentration of hydrogen, x is the coordinate along which the diffusion propagates, t is time, D is the diffusion coefficient, h is the coordinate of the boundary of the saturated part of the sample, l is the total length of the sample. These boundary conditions means that there is not any flux of hydrogen at the ends of the sample. These initial conditions were created by saturation of the part of sample electrolytically by the

hydrogen.

The time dependence of the quantity of hydrogen, $M(t)$, in the non-saturated part of the sample obtained from the solution of the diffusion equation with boundary and initial conditions is as follows [8]:

$$(*) \quad M(t) = -D \int_0^l \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=h} dx \quad \text{и}$$

$$M(t) = A \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin^2 \frac{n\pi h}{l} \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \right]$$

It is supposed that the change of the resistance of the non-saturated part of the sample is proportional to the quantity of migrating hydrogen $\Delta R \sim M(t)$. Fitting the eq. (*) to the experimental data one obtains the diffusion coefficient of hydrogen in the sample.

2. Results and Discussion

The experimental $\Delta R(t)$ -dependences are well described by the formula (*). It means, that the approximation by the eq. (*) is valid for our data. The diffusion coefficient was measured in ranges 273-353 K. Dependences of the $\ln D$ on the reciprocal temperature, $1/T$, for both ribbons and bulk samples obey the Arrhenius law

$$D = D_0 \exp(-U/kT),$$

where k is the Boltzmann constant. The pre-exponential factor, D_0 , for ribbons is close to $(1 \pm 0.4) \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{sec}$, the activation energy, $U = (0.24 \pm 0.04) \text{ eV}$; for bulk samples $D_0 = (5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $U = 0.25 \pm 0.02 \text{ eV}$.

The activation energies of diffusion are almost the same for ribbons and bulk samples. Obtained values of U are lesser than those calculated in [9-11] from data of nuclear spin lattice relaxation rates and ultrasonic experiments on ribbons of Ti-Zr-Ni quasicrystals ($U = 0.35 \div 0.41 \text{ eV}$). At the same time our data coincide with values of the activation energy of hydrogen obtained in diffusion experiments for Ti-based alloys [12].

The pre-exponential factor for ribbons is higher on about three orders of magnitude than that for bulk samples. We can not explain such a drastic difference of pre-exponential factors in ribbons and bulk samples. It is obvious, that this difference is connected with the different phase compositions of bulk samples and ribbons. Note that the relation of the quasicrystal phase and the crystal phase (the Laves phase) was 30:1 in ribbons and only 2:1 in bulk samples. Because ribbons contain much more quasicrystal phase than bulk samples, we believe that the pre-exponential factor in quasicrystal is higher than that in the crystal phase.

It is worth also to mention that the quasicrystal phase in ribbons is more perfect than that in bulk

samples because it has larger values of the quasilattice constant and the coherence length and that boundaries between phases in bulk samples can be obstacles for the motion of hydrogen. These two causes can also influence the diffusion coefficient.

Conclusions

We investigated the structure and the diffusion coefficient of hydrogen in both quasicrystal ribbons and bulk samples of the chemical composition $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$. X-rays analyses of samples showed that bulk samples have the two-phase composition: the icosahedral quasicrystal phase and the Laves phase. The ribbons are consisted of icosahedral quasicrystal phase and insufficient traces of the Laves phase.

The diffusion coefficient was measured in ranges 273-353 K. It was found that temperature dependences of the diffusion coefficient obey the Arrhenius law. Values of the activation energy are highly close to each other and equal to 0.24 eV and 0.25 eV, correspondingly.

Acknowledgements

This work was supported by Swiss National Science Foundation in ranges of Joint Research Project Nr. 7UKPJ062172.

References

- Int J Hydrogen Energy. 1998;23(12):1113-1120.
1. Zbigniew M. Stadnik, Ed., Physical Properties of Quasicrystals, Springer Verlag Berlin, 1999
2. Yi S, and Kim WJJ. Mater. Res. 2000;15: 892
3. Lu PJ, Deffeyes K, Steinhardt PJ, and Nan Yao. Phys. Rev. Lett. 2001;87: 275507-1
4. Kim WJ and Kelton KF. Phil. Mag. Letters. 1996;74: 439
5. Cahn JW, Shechtman D, Gratias D. JMR 1986;1: 13
6. Viano AM, Majzoub EH, Stroud RM, Kramer MJ, Misture ST, Gibbons PC, and Kelton KF. Phil. Mag. 1998; A78: 131
7. Teslyuk MYu. Metal combinations with structure of Laves phases. Nauka, Moscow, 1969 (in Russian).
8. Herzricken CD, Dekhtyar IYa. Diffusion in metals and alloys in a solid phase, Physical and mathematical publishing house Moscow, 1960 (in Russian)
9. Foster K, Leisure RG, Shaklee JB, Kim JY, Kelton KF. Phys. Rev. B. 2000;61: 241
10. Shastri A, Majzoub EH, Borsa F, Gibbons PC, Kelton KF. Phys. Rev. B 1998;57: 5148
11. McDowell AF, Natalie L Adolphi and Sholl CA. J. Phys.: Condens. Matter 2001;13: 9799
12. Holman WR, Crawford RW, Parese F. 1965 Trans. Metall. Soc. AIME 1965;233: 1836.

ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В КВАЗИКРИСТАЛЛАХ Ti-Zr-Ni

Ажажа В.^{(1)*}, Гриб А.⁽²⁾, Хаджай Г.⁽²⁾, Малыхин С.⁽³⁾, Мерисов Б.⁽²⁾, Пугачов А.⁽³⁾

⁽¹⁾ ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая, 1, 61108, Харьков, Украина

⁽²⁾ Харьковский национальный университет, пл. Свободы, 4, 61077, Харьков, Украина

⁽³⁾ НТУ «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина

Введение

Водород является наименьшей по размерам и массе примесью, которую можно ввести в металл. Исследование процесса водородной диффузии в квазипериодических кристаллах (QC) может прояснить вопрос, как отсутствие трансляционной инвариантности в их структуре повлияет на характер диффузии. Сплавы системы *Ti-Zr-Ni*, содержащие QC-фазы имеют уникальные свойства накопления и десорбции водорода: в квазикристаллах $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Н/М (отношение числа водородных атомов к числу атомов металла) может достигать 1.7, что больше, чем у $LaNi_5$ (Н/М=1.1) [1]. Данные о диффузии водорода в квазикристаллах Ti-Zr-Ni необходимы для вычисления характерных времен гомогенизации водорода по объему, сорбции и десорбции водорода.

1. Эксперимент

Использовались образцы состава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ двух типов: ленты с размерами $2 \times 0.1 \times 0.004$ см³, полученные быстрым охлаждением расплава на вращающемся медном диске, и слитки с размерами $1.5 \times 0.1 \times 0.1$ см³.

По данным рентгенфлуоресцентного анализа элементный состав образцов был выдержан с точностью не хуже 0,5 %.

Анализ кристаллических фаз выполнялся рентгеновским методом. Идентификация квазикристаллической фазы проводилась как в [2-4], и индексы присваивались согласно схеме, предложенной в [5]. В качестве параметра, описывающего квазикристаллическую структуру, использовали постоянную кристаллической решетки в шестимерном гиперкубическом обратном пространстве, a_{6D} , связанную с модулем дифракционного вектора, Q , выражением: $a_{6D} = d \sqrt{Q^2 / 2\tau^2}$, где $\tau = 1.618...$ - иррациональное "золотое число". Чтобы описать совершенство структуры квазикристаллической фазы, мы использовали длину когерентности, определенную из ширины дифракционных пиков.

Основной фазой в ленточных образцах была

квазикристаллическая икосаэдрическая фаза (*i*-фаза) с константой квазирешетки $a_q = 0.5188$ nm и длиной когерентности 35-40 nm. Объемная доля фазы Лавеса не превышала 0.03. Аморфной фазы не обнаружено.

Основными фазами в объемных образцах были фаза Лавеса и *i*-фаза. Постоянная квазирешетки a_q в исходном состоянии была приблизительно 0,5114 nm; длина когерентности составляла 8-10 nm, что значительно меньше чем в лентах. Это указывает на более совершенную структуру квазикристаллической фазы в лентах, полученных быстрой закалкой. Отношение объемных долей *i*-фазы и фазы Лавеса – 1:2.

Насыщение образцов водородом вызывало сдвиг дифракционных максимумов в сторону меньших углов и уменьшение интенсивности максимумов. Концентрация водорода в лентах, оцененная в соответствии с данными [6,7], достигала Н/М = 0.26, и в объемных образцах – Н/М = 0.08.

Для измерения диффузии водорода мы выбрали экспериментальный метод, основанный на воспроизведении граничных и начальных условий квазиодномерной диффузии из одного стержня в другой:

$$\{ C_0, 0 < X < h < l$$

$$C(X, 0) = \begin{cases} C_0, & 0 < X < h \\ 0, & h < X < l \end{cases}$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial X} \right|_{X=0, l} = 0,$$

где C - концентрация водорода, x - координата, вдоль которой происходит диффузия, t - время, D - коэффициент диффузии, h - координата границы насыщаемой части образца, l - полная длина образца. Эти граничные условия означают, что нет никакого потока водорода через концы образца. Эти начальные условия создавались электролитическим насыщением части образца водородом.

Зависимость от времени количества водорода, $M(t)$, в ненасыщенной части образца, полученная из решения уравнения диффузии с указанными граничными и начальными

условиями имеет вид [8]:

$$(*) \quad M(t) = -D \int_0^l \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=h} dx \text{ и}$$

$$M(t) = A \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin^2 \frac{n\pi h}{l} \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \right]$$

Предполагается, что изменение сопротивления насыщенности части образца пропорционально количеству мигрирующего водорода $\Delta R \sim M(t)$. Подгонка решения к экспериментальным данным позволяет получить коэффициент диффузии водорода в образце.

2. Результаты и обсуждение

Экспериментальные зависимости $\Delta R(t)$ хорошо описываются формулой (*). Это означает, что приближение (*) справедливо для наших данных. Коэффициент диффузии был измерен в диапазоне 273-353 К. Зависимости $\ln D$ от обратной температуры, $1/T$, для лент и объемных образцов подчиняются закону Аррениуса $D = D_0 \exp(-U/kT)$, где k – постоянная Больцмана. Предэкспоненциальный фактор, D_0 , для лент близок к $(1 \pm 0.4) \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{sec}$, энергия активации, $U = (0.24 \pm 0.04) \text{ eV}$; для объемных образцов $D_0 = (5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $U = (0.25 \pm 0.02) \text{ eV}$.

Энергии активации диффузии почти одинаковы для лент и объемных образцов. Полученные величины U являются меньшими, чем приведенные в [9-11] из данных по скорости ядерной спин-решеточной релаксации и ультразвуковых экспериментов на лентах Ti-Zr-Ni квазикристаллов ($U = 0.35 \pm 0.41 \text{ eV}$). В то же самое время наши данные совпадают с величинами энергии активации водорода, полученными в экспериментах по диффузии в сплавах на основе Ti [12].

Предэкспоненциальный фактор для лент приблизительно на три порядка выше, чем для объемных образцов. Мы не можем объяснить столь сильное различие предэкспоненциальных факторов. Очевидно, что это различие связано с различным фазовым составом объемных образцов и лент. Поскольку ленты содержат намного больше квазикристаллической фазы, мы полагаем, что предэкспоненциальный фактор в квазикристалле выше, чем в кристаллической фазе.

Отметим, что квазикристаллическая фаза в лентах более совершенна, чем в объемных

образцах, и что границы между фазами в объемных образцах могут быть препятствиями для движения водорода. Эти две причины могут также влиять на коэффициент диффузии.

Заключение

Исследована структура и коэффициент диффузии водорода в квазикристаллических лентах и в объемных образцах $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$. Объемные образцы содержат фазу Лавеса и икосаэдрическую квазикристаллическую фазы. Ленты состоят из икосаэдрической фазы со следами фазы Лавеса.

Коэффициент диффузии водорода измерен в диапазоне 273-353 К. Температурные зависимости коэффициента диффузии подчиняются закону Аррениуса с близкими энергиями активации -0.24 eV для лент и 0.25 eV для объемных образцов.

Благодарности

Эта работа поддерживалась швейцарским Национальным научным фондом в рамках советского проекта № 7UKPJ062171.

Литература

1. Zbigniew M. Stadnik, Ed., Physical Properties of Quasicrystals, Springer Verlag Berlin, 1999
2. Yi S, and Kim WJJ. Mater. Res. 2000;15: 892
3. Lu PJ, Deffeyes K, Steinhardt PJ, and Nan Yao. Phys. Rev. Lett. 2001;87: 275507-1
4. Kim WJ and Kelton KF. Phil. Mag. Letters. 1996;74: 439
5. Cahn JW, Shechtman D, Gratias D. JMR 1986;1: 13
6. Viano AM, Majzoub EH, Stroud RM, Kramer MJ, Misture ST, Gibbons PC, and Kelton KF. Phil. Mag. 1998; A78: 131
7. Теслюк МЮ. Меаллические соединения со структуро фаз Лавеса. Наука, Москва, 1969.
8. Герцирикен СД, Дехтярь ИЯ. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, Изд. физ.-мат. литературы, Москва, 1960.
9. Foster K, Leisure RG, Shaklee JB, Kim JY, Kelton KF. Phys. Rev. B. 2000;61: 241
10. Shastri A, Majzoub EH, Borsa F, Gibbons PC, Kelton KF. Phys. Rev. B 1998;57: 5148
11. McDowell AF, Natalie L Adolphi and Sholl SA. J. Phys.: Condens. Matter 2001;13: 9799
12. Holman WR, Crawford RW, Parese F. 1965 Trans. Metall. Soc. AIME 1965;233: 1836