

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 537.32

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.02.011

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАННОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОДВЕРГНУТОГО  
МЕХАНИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ И ОБЛУЧЕНИЮ ЭЛЕКТРОНАМИ****Виталий Васильевич Ларионов<sup>1†</sup>, Екатерина Николаевна Степанова<sup>2</sup>,  
Юрий Иванович Тюрин<sup>3</sup>**<sup>1, 2, 3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий,  
пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия<sup>1</sup>lvv@tpu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-6196-2236><sup>2</sup>enstepanova@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4196-3191><sup>3</sup>tyurin@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5778-2523>

**Аннотация.** Исследованы свойства сплава Ti-6Al-4V гидрированного (содержание водорода 0,002 масс. % и 0,23 масс. %), подвергнутому механическому разрыву (от 25 до 450 МПа), и облучению импульсной электронно-пучковой обработке потоком электронов с энергией 18 кэВ до 25 Дж/см<sup>2</sup> и длительностью 15 мкс. В частности измерены термоэдс сплава при указанных воздействиях. Отмечена роль отдельных компонент алюминия и ванадия относительно изменения термоэлектрических свойств сплава. Представляют интерес не только стабилизация фаз, но и трансформация изучаемого сплава в слоистую среду, благодаря гидрированию и закреплению водорода в ловушках. Изменение коэффициента Зеебека  $S$  сплава Ti-6Al-4V для различных условий варьируется в интервале (от 0,003 до + 0,0011) мВ/К и сопровождается инверсией знака термоэдс, в частности для технического ванадия. Проведено сравнение значений термоэдс сплава Ti-6Al-4V со значениями термоэдс технического титана VT1-0 по изменению плотности состояний на уровне Ферми. Предполагается, что такого рода сплав может быть пригоден в силу стабильности и прочностных свойств для применения в системах контроля свойств имплантатов и нетрадиционной энергетики.

**Ключевые слова:** Ti, Al, V, коэффициенты Зеебека, импульсные электроны, водород, термоэдс.**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Программы «Приоритет 2030 ТПУ» с использованием средств коллективного пользования ТПУ.

**Для цитирования:** Ларионов В.В., Степанова Е.Н., Тюрин Ю.И. Исследование гидрированного сплава Ti-6Al-4V, подвергнутого механическому воздействию и облучению электронами // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 2. С. 230–238. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.02.011.

Original article

**STUDY OF HYDROGENATED Ti-6Al-4V ALLOY SUBJECT TO MECHANICAL IMPACT  
AND ELECTRON IRRADIATION****Vitaliy V. Larionov<sup>1†</sup>, Ekaterina N. Stepanova<sup>2</sup>, Yuriy I. Tyurin<sup>3</sup>**<sup>1, 2, 3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Physics and Technology, Lenin Av., 30, Tomsk, 634050, Russia<sup>1</sup>lvv@tpu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-6196-2236><sup>2</sup>enstepanova@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4196-3191><sup>3</sup>tyurin@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5778-2523>

**Abstract.** The properties of hydrogenated Ti-6Al-4V alloy (hydrogen content 0.002 wt. % and 0.23 wt. %), subjected to mechanical rupture (from 25 to 450 MPa), and irradiation by pulsed electron beam treatment with an electron flow with an energy of 18 keV up to 25 J/cm<sup>2</sup> and duration 15 μs. In particular, the thermopower of the alloy was measured under the indicated influences. The role of individual components of aluminum and vanadium in relation to changes in the thermoelectric properties of the alloy is noted. Of interest is not only the stabilization of

phases, but also the transformation of the alloy under study into a layered medium due to hydrogenation and fixation of hydrogen in traps. The change in the Seebeck coefficient  $S$  of the Ti-6Al-4V alloy for different conditions varies in the range (from 0.003 to 0.0011) mV/K and is accompanied by an inversion of the thermopower sign, in particular for commercial vanadium. The values of the thermopower of the Ti-6Al-4V alloy were compared with the values of the thermopower of technical titanium VT1-0 based on the change in the density of states at the Fermi level. It is assumed that this kind of alloy may be suitable, due to its stability and strength properties, for use in systems for monitoring the properties of implants and non-traditional energy.

**Keywords:** Ti, Al, V, Seebeck coefficients, pulsed electrons, hydrogen, thermopower.

**Acknowledgements:** The work was carried out with the support of the «Priority 2030 TPU» Program using TPU collective use facilities.

**For citation:** Larionov, V. V., Stepanova, E. N. & Tyurin, Yu. I. (2024). Study of hydrogenated Ti-6Al-4V alloy subjected to mechanical stress and electron irradiation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(2), 230–238. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.02.011.

## Введение

В предыдущих работах авторов описано выделение водорода из различных металлов под действием электронного и нейтронного излучения. В настоящей работе исследован предварительно гидрированный перед механическим воздействием и облучением электронами сплав Ti-6Al-4V. Данный сплав широко применяется в качестве имплантаты в системе аддитивных технологий, в аэрокосмической промышленности и химической индустрии, при производстве газовых турбин, оружия, в бытовой электронной технике [1, 2]. Алюминий в сплаве стабилизирует  $\alpha$ -фазу титана, а ванадий стабилизирует  $\beta$ -фазу. Гидрирование титана, как элемента водородных технологий, зависит от многочисленных факторов, в частности от фазового состояния. Атомы водорода легче диффундируют в решетке  $\beta$ -Ti, чем в решетке  $\alpha$ -Ti. В межфазном состоянии  $\alpha+\beta$  атомы водорода, занимающие тетраэдрическую пустоту  $\beta$ -фазы, будут доминировать в процессе диффузии. Для нестехиометрического дигидрида  $\delta$ -TiH<sub>2-x</sub> с гранцентрированной кубической (ГЦК) подрешеткой Ti энергии активации диффузии водорода лежат в интервале 0,46-0,53 эВ [1-3]. Для H в  $\alpha$ -фазе титана коэффициент диффузии при 313 K  $D = 2 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с, в  $\beta$ -фазе титана при 303 K  $D = 2 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с [1-3]. Например, насыщение водородом в его  $\alpha$ -состоянии невозможно. В то время как в  $\beta$ -Ti существуют тетраэдрические поры по размеру близкие к атомарному радиусу водорода. Поэтому  $\beta$ -Ti хорошо наводороживается в этой фазе. Интерес представляет не столько изменение термоэлектрических свойств при стабилизации

фаз, но и трансформация сплава в слоистую среду для возможного применения в новейших системах двумерных материалов. Под слоистостью понимается концентрационные слои водорода в сплаве, вызванные наличием ловушек водорода. Встраивание в различные конструкции, например датчиков нагрузки, чтобы отслеживать состояние конструкционных материалов, вызывает повышенные требования к механической прочности датчиков. Предполагается, что ключом ко многим технологиям служит слоистая среда, когда основой изделий служат двумерные материалы и, соответственно, их термоэлектрические свойства. При наличии таких данных их можно использовать для покраски объектов различного назначения, изготавливать датчики для контроля трещин, наружных дефектов и т.д. [2, 4, 5]. Плёнки из них для поглощения радиоволн могут питать электронные устройства. Интересны однофазные или композиционные материалы, когда состав или микроструктура изменяются равномерно или практически скачкообразно, что обеспечивает изменение локальных свойств материалов [2, 4-6], включая термоэлектрические свойства.

Известно, что в ряде случаев гидрирование приводит к возникновению слоистости среды [1, 7]. Водород в материале существенно влияет на фазовый состав и тип дефектов [8, 9], т.к. вызывает образование дефектов в материалах и активно взаимодействует с имеющимися дефектами структуры [8-10]. Широкое применение обсуждаемых материалов ставит проблему повышения динамической прочности, уменьшения износа, увеличение коррозионной стойкости [8, 9]. Решением данной проблемы является применение имплантации поверхности ио-

нами, облучение электронами и другими заряженными частицами [11-13]. Эффективность данного способа зависит, в свою очередь, от многочисленных факторов, таких как образование дефектов в поверхностном слое, дополнительных напряжений, образованию нежелательных примесей, изменению фазового состава, и в нашем случае изменению термоэлектрических свойств материала. В поверхностном слое при облучении происходит изменение фазового состава из-за высокой температуры. Плотность дефектов повышается, что в свою очередь создаёт нестабильность свойств изделий, вызванная высокой температурой. Модифицированный поверхностный слой и внедренный водород могут влиять на эксплуатационные свойства изделий при деформации, и к искажению их термоэлектрических свойств.

Цель настоящей работы – исследование термоэлектрических свойств гидрированного сплава Ti-6Al-4V, подвергнутого механическому воздействию и облучению электронами.

Образцы и методы исследования

Эксперименты проводились на двухфазном ( $\alpha+\beta$ ) титановом сплаве Ti-6Al-4V с содержанием Al – 5,9 мас.% и V – 3,9 масс. %. Водород в исходном сплаве Ti-6Al-4V содержался в количестве около 0,002 масс. %. Для сравнения были изготовлены образцы технического титана VT1-0 с различными концентрациями водорода. Концентрация водорода была измерена газоанализатором RHEN 602 с точностью 0,0001 %. Образцы вырезались из заготовок электроискровым методом. Поверхности образцов были отшлифованы и электролитически полированы. В исследовании применены образцы сплава Ti-6Al-4V в виде пластин ( $5 \times 1,5 \times 1$ ) мм<sup>3</sup>, ванадий электролитический марки ВЭЛ-1 (ТУ48-05-33-71), чистотой 99,9, технический алюминий марки АД(123). Для сравнения были изготовлены образцы технического титана VT1-0 с последующим гидрированием до различных концентраций водорода. Окисленный ванадий получали нагревом в камере в среде очищенного кислорода при температуре 900 °С. Слоистость по водороду достигалась гидрированием при различных концентрациях в сплаве. Для облучения образцов использовали импульсный ускоритель электронов СОЛО СО РАН (Россия, Томск) [11]. Камера облучения содержала аргон при давлении 0,02 Па. Плотность энергии потока электронов выбрана в диапазоне около 5 и 12 Дж/см<sup>2</sup>. Данные значения подбирались

экспериментально так, чтобы не происходило оплавление поверхности ( $\sim 5$  Дж/см<sup>2</sup>) и с оплавлением ( $\sim 12$  Дж/см<sup>2</sup>), когда наблюдается высокоскоростная кристаллизация поверхности образца. Длительность импульсов облучения равнялась 50 мкс, частота равна  $0,3$  с<sup>-1</sup>. Один акт облучения содержал три импульса. При энергии электронов 18 кэВ и плотности тока до 50 А/см<sup>2</sup> мощность облучения составляла  $6 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>. Часть образцов до облучения подвергалась гидрированию до концентрации  $0,23 \pm 0,01$  масс. % H. Образцы гидрировали при температуре 773 К и давлении водорода 1 атм. методом Сивертса на установке Gas Reaction Controller (Advanced Materials Corporation, (LECO, США)). Фазовый состав сплавов определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в излучении Cu-K $\alpha$ . Расчет объемных долей фаз и параметры решеток проводили с использованием, приложенного к дифрактометру стандартного комплекса программ PowderCell. Образцы до и после облучения исследовали на просвечивающем электронном (JEM-2100) и оптическом (AXIOVERT 200MAT) микроскопах. Испытания на растяжение проводились на модернизированной испытательной установке ПВ-3012М в вакууме при остаточном давлении  $10^{-2}$  Па с использованием плоских гантельных образцов с измерительными секциями  $5 \times 1,5 \times 1$  мм. Максимальное усилие на разрыв образцов составляло 450 МПа. Для измерения термоэдс использовалась модифицированная по стабилизации температуры установка ПМКЭМ (Россия) с электродом из золота. Для калибровки электрода выбраны термоэдс Cu (1,8 мкВ/К), Pt (-5,3 мкВ/К) относительно Ag (термоэдс 1,5 мкВ/К) [7] с точностью измерений около 5 % для всех сплавов.

Содержание водорода в сплаве Ti-6Al-4V до облучения составляет  $\sim 0,002$  масс. %. Из рис.1а следует, что сплав имеет поликристаллическую структуру. Зёрна  $\alpha$ -Ti перемешаны прослойками  $\beta$ -Ti. Величина  $\beta$ -фазы в сплаве достигает 6 об. % и варьируется в зависимости от содержания водорода. Размер зерен в  $\alpha$ -фазе составляет около 14 мкм, а величина прослоек изменяется в пределах 1,5-3,5 мкм. При этом средний размер зерен  $\alpha$ -фазы сплава Ti-6Al-4V при его гидрировании не изменяется вплоть до концентрации 0,23 масс. %. Процесс гидрирования ведёт к увеличению объемной доли  $\beta$ -фазы и составляет  $(14 \pm 2)$  об. %. Рентгеност-

руктурный анализ показывает, что параметр решетки  $\beta$ -фазы увеличивается от 0,3224 до 0,3300 нм, то есть количество  $\alpha$ -фазы в прослойках  $\beta$ -фазы уменьшается. Соответственно уменьшается содержание ванадия в объеме  $\beta$ -фазы [13]. Как правило, в процессе гидрирования в объеме образца диффузия водорода сопровождается фазовыми превращениями, возникновением ловушек. Состав гидроксида соответствует фазе с меньшим содержанием водо-

рода, т.е. имеет место фазовый переход. Высвобождение уже небольшого количества водорода должно приводить к изменению величины термоэдс, так как в процессе гидрирования сплава Ti-6Al-4V возможны превращения, которые характеризуются наличием ( $\alpha+\delta+\beta$ ) областей. При малом содержании водорода в присутствии ванадия при соотношении водород/металл 1,06  $\delta$ -фаза не наблюдается.

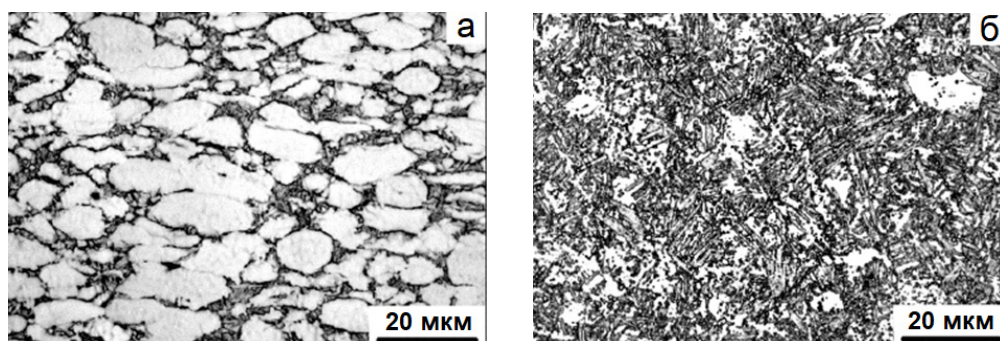


Рис.1. Структура сплава Ti-6Al-4V до облучения (а) и после (б) облучения электронным пучком с энергией 12 Дж/см<sup>2</sup> в режиме поверхностного плавления [13]

Fig.1. Structure of the Ti-6Al-4V alloy before irradiation (a) and after (b) irradiation with an electron beam with an energy of 12 J/cm<sup>2</sup> in the surface melting mode [13]

### Теоретический анализ

Значения термоэдс теоретически обоснованы в работах [15-17], где получены формулы:

$$E_S = \frac{k_B}{e} \xi k_B (T_0 T)^{1/2} \frac{\partial(\ln g(E_F))}{\partial E}, \quad (1)$$

где  $g(E_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми,  $\xi = 0,1$  – численный коэффициент. Известна также зависимость  $E(T)$  в форме закона  $E \approx T^{1/2}$  [15]. Для термоэдс в прыжковой области, что характерно для слоистой среды исследуемой в данной работе, может быть характерной линейная асимптотика  $E \sim T$  (3)

$$E_S = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \frac{\partial(\ln \sigma(E_F))}{\partial E}, \quad (2)$$

где  $\sigma(E_F)$  – проводимость на уровне Ферми.

Зависимость термоэдс от  $T^{1/2}$  и  $T$  получена в работе [15]. Эта формула не имеет теоретического обоснования в области прыжковой проводимости, характерной для слоистой среды, с переменной длиной прыжка носителя [13, 15]. Часто подчёркивается, что имеется отклонение от формулы (1), при котором в области действия закона Мотта термоэдс не зависит от тем-

пературы  $E_S(T) \sim \text{const}$ . Такое поведение может являться следствием специальной формы плотности состояний в окрестности уровня Ферми [13]. В наших исследованиях наблюдается резко неоднородная зависимость термоэдс от  $T$ , причём в ряде случаев со сменой знака.

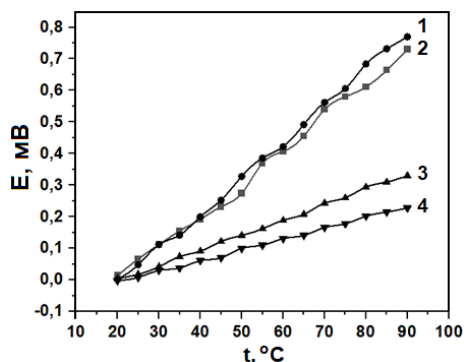
В области действия закона Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [16-17] характерной для слоистой среды проводимость меняется по закону  $\sigma_h = \sigma_{ho} \exp[-(T_0 / T)^{1/4}]$ , ( $T_0 = 17,6 / g(E_F) a^3 k_B$ ,  $a$  – плотность состояний и радиус локализации на уровне Ферми).

Предполагаем, что термоэдс описывается формулой Звягина (1). Данное утверждение подтверждается расчетами (точки на кривой 6 рис.3 и кривых 2, 3 рис.4)). Расчёт коэффициентов Зеебека проведён по стандартной методике по формуле  $S = \Delta E / \Delta t$ . Диапазон изменений для различных условий составляет, как видно из рисунков 2-6 от (0,003 до 0,0011) мВ/К.

### Обсуждение результатов экспериментов

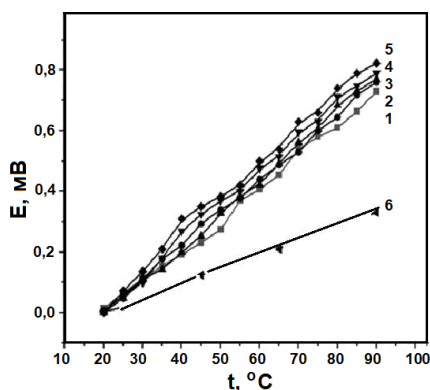
Основные результаты измерений представлены на рис.2-6. Как следует из рис.2, стабили-

зация фаз и гидрирование сплава Ti-6Al-4V (кривая 1) приводит к увеличению в максимуме более чем в 2 раза значений термоэдс по отношению к техническому титану (кривая 3) и алюминию (кривая 4), а также негидрированному сплаву Ti-6Al-4V (кривая 2).



**Рис.2.** Зависимость термоэдс от температуры: 1 – Ti-6Al-4V ( $C_H = 0,23$  масс. %); 2 – Ti-6Al-4V ( $C_H = 0$ ); 3 – VT1-0 ( $C_H = 0$ ); 4 – технический алюминий Al AD1(123)  $C_H = 0$

**Fig.2.** Dependence of thermopower on temperature: 1 – Ti-6Al-4V ( $C_H = 0.23$  wt. %); 2 – Ti-6Al-4V ( $C_H = 0$ ); 3 – VT1-0 ( $C_H = 0$ ); 4 – technical aluminum Al AD1(123)  $C_H = 0$

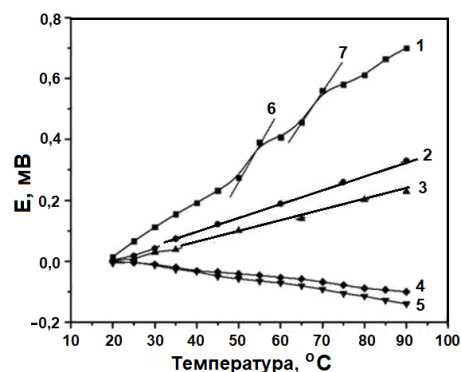


**Рис.3.** Зависимость термоэдс гидрированного сплава Ti-6Al-4V от температуры: 1 –  $C_H = 0$ ; 2 –  $C_H = 0,085$  масс. %; 3 –  $C_H = 0,23$  масс. %; 4 –  $C_H = 0$  (облучение 5 Дж/см<sup>2</sup>); 5 –  $C_H = 0,085$  масс. % (облучение 25 Дж/см<sup>2</sup>); 6 – титан VT1-0 ( $C_H = 0$ )

**Fig.3.** Dependence of thermopower of hydrogenated Ti-6Al-4V alloy on temperature: 1 –  $C_H = 0$ ; 2 –  $C_H = 0.085$  wt. %; 3 –  $C_H = 0.23$  wt. %; 4 –  $C_H = 0$  (irradiation 5 J/cm<sup>2</sup>); 5 –  $C_H = 0.085$  wt. % (irradiation 25 J/cm<sup>2</sup>); 6 – titanium VT1-0 ( $C_H = 0$ )

Воздействие электронным пучком приводит к незначительному увеличению термоэдс в пределах 10-14 %. При этом сохраняется линейная зависимость в пределах погрешности

эксперимента (формулы 2 и 3). Это влияние гидрирования можно объяснить упрочнением  $\beta$ -фазы и диффузией водорода. Возможно перераспределение водорода в образце под действием полей упругих напряжений [18]. В напряженных областях происходит скопление водорода в результате локализации деформации [19]. Это подтверждается увеличением концентрации водорода в необлученном образце сплава Ti-6Al-4V (от 0,23 масс. % H до 0,28 масс. % H) в условиях нагрузки до 450 МПа. В месте разрушения концентрация водорода увеличивается до 0,27 масс. %. То есть в объеме гидрированных сплавов появляются вакансии и водородно-вакансионные комплексы [9, 20]. Это оказывает влияние отдельных компонент сплава при гидрировании на поведение термоэдс в гидрированном сплаве Ti-6Al-4V. С этой целью проведены измерения (рис.4) величины термоэдс отдельных металлов, входящих в состав сплава.



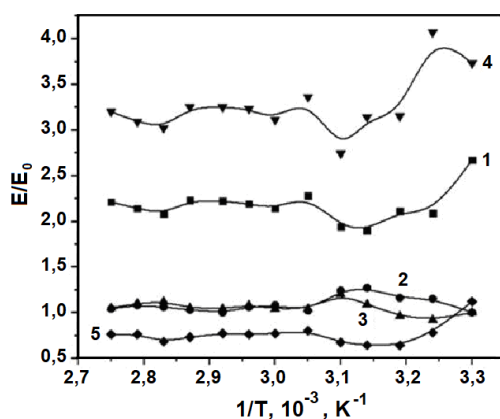
**Рис.4.** Зависимость термоэдс от температуры: 1 – Ti-6Al-4V; 2 – VT1-0; 3 – алюминий АД1-123; 4 – ванадий окисленный; 5 – ванадий металлический; 6 – область изменения термоэдс при температуре  $t = 55-60$  °C; 7 – соответственно при температуре  $t = 60-65$  °C

**Fig.4.** Dependence of thermopower on temperature: 1 – Ti-6Al-4V; 2 – VT1-0; 3 – aluminum AD1-123; 4 – oxidized vanadium; 5 – metallic vanadium; 6 – region of change of thermopower at temperature  $t = 55-60$  °C; 7 – respectively at temperature  $t = 60-65$  °C

На рис.4 можно выделить две области изменения текущих значений термоэдс от температуры. Согласно литературным данным при данных температурах, по-видимому, наблюдается заметное влияние ванадия на величины термоэдс [21]. В области температур 56-60 °C и 60-65 °C имеется повышение значений коэффициента Зеебека  $S$  (выделено прямыми ли-

ниями 6 и 7). В образцах собственно ванадия наблюдается инверсия знака термоэдс на противоположный знак (там же, кривые 4-5, рис.4). Известно, что в монокристаллах двуокиси ванадия при температуре  $t = 67^\circ\text{C}$  (340 K) наблюдается фазовый переход диэлектрик-металл. Выше этой температуры материал обладает металлической проводимостью [21]. В работе [22] отмечается способность материала на основе ванадия к поглощению водорода. Как отмечено, «увеличивается концентрация электронов в разрешенной энергетической зоне  $\text{VO}_2$ ». Это увеличение происходит за счет ионизации атомов водорода в металлической фазе.

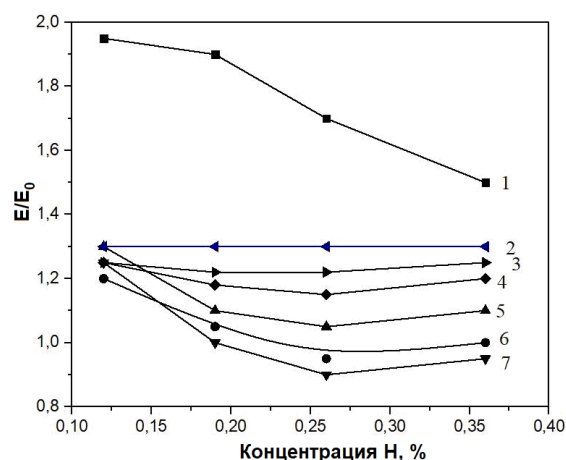
На рис.5 даны зависимости отношения термоэдс  $E/E_0$  от обратной температуры гидрированного для различных концентраций водорода сплава Ti-6Al-4V к элементам входящим в состав сплава. При температурах в диапазоне  $55\text{-}60^\circ\text{C}$  возможно повышается концентрация свободных электронов в зоне проводимости (см. зависимость термоэдс для металлического и окисленного ванадия). Коэффициент Зеебека в области влияния ванадия превышает среднее значение термоэдс сплава в 5-6 раз (рис.4). Это можно использовать для изучения переноса зарядов и управлять процессом миграции водорода в условиях слоистости среды [23, 24].



**Рис.5.** Зависимость отношения термоэдс  $E/E_0$  от обратной температуры гидрированного для различных концентраций водорода сплава Ti-6Al-4V к элементам входящим в состав сплава: 1 –  $C_H = 0\%$ ; 2 –  $C_H = 0,085$  масс. %; 3 –  $C_H = 0,023$  масс. %; 4 – Al (AD); 5 – V (сигнал увеличен в 10 раз)

**Fig.5.** Dependence of the thermopower ratio  $E/E_0$  on the inverse temperature of the Ti-6Al-4V alloy hydrogenated for different hydrogen concentrations to the elements included in the alloy: 1 –  $C_H = 0\%$ ; 2 –  $C_H = 0.085$  wt. %; 3 –  $C_H = 0.023$  wt. %; 4 – Al (AD); 5 – V (signal increased 10 times)

На рис.6 дано отношение значений термоэдс  $E$  гидрированного титана к не гидрированному  $E_0$ . Данная величина показывает изменение плотности состояний на уровне Ферми (формула (1)) при гидрировании. Как видно из рис.6, при температурах  $80\text{-}90^\circ\text{C}$  гидрирование практически не влияет на изменение  $E/E_0$ . Влияние водорода заметно ощутимее при значениях температуры  $25^\circ\text{C}$  (кривая 1 и  $45\text{-}60^\circ\text{C}$  (кривые 5-7)). Наибольшее изменение величины  $E/E_0$  наблюдается при низких концентрациях водорода и равно 1,5.



**Рис.6.** Зависимость  $E/E_0$  отношения термоэдс сплава Ti-6Al-4V к термоэдс технического титана от концентрации водорода при различных температурах в градусах по Цельсию: 1 –  $25^\circ\text{C}$ ; 2 –  $85^\circ\text{C}$ ; 3 –  $90^\circ\text{C}$ ; 4 –  $65^\circ\text{C}$ ; 5 –  $35^\circ\text{C}$ ; 6 –  $45^\circ\text{C}$ ; 7 –  $60^\circ\text{C}$

**Fig.6.** Dependence of  $E/E_0$  ratio of thermopower of Ti-6Al-4V alloy to thermopower of technical titanium on hydrogen concentration at different temperatures in degrees Celsius: 1 –  $25^\circ\text{C}$ ; 2 –  $85^\circ\text{C}$ ; 3 –  $90^\circ\text{C}$ ; 4 –  $65^\circ\text{C}$ ; 5 –  $35^\circ\text{C}$ ; 6 –  $45^\circ\text{C}$ ; 7 –  $60^\circ\text{C}$

Из рис.6 следует, что существует инверсия (кривая 1 и кривые 2-7) исследуемой зависимости в области температур  $55\text{-}60$  и  $65\text{-}70^\circ\text{C}$ . Возможно также некоторое влияние слоистости структуры материала, вызванной содержанием водорода различной концентрации и закреплению водорода в ловушках [7, 24]. Термоэдс во всех случаях невелика из-за того, что средняя энергия электронов в потоке мало отличается от энергии Ферми. Основным фактором различного поведения термоэдс от температуры в исследованных условиях, по-видимому, являются индивидуальные особенности поверхности Ферми для каждого металла, который входит в состав сплава и возможного изменения уровня энергии при гидрировании.

### Выводы

Посредством испытаний на разрыв, гидрирования и облучения импульсным пучком электронов (вплоть до оплавления поверхности) исследовано влияние данных процессов на термоэлектрические свойства сплава Ti-6Al-4V. Определены значения термоэдс отдельных компонент сплава и в целом термоэдс сплава. Деформация образцов изменяет концентрацию водорода в месте разрыва с 0,23 до 0,27 масс. %, а термоэдс изменяется не более чем на 5 %. Наличие ванадия и алюминия в составе сплава не меняет знак величины термоэдс сплава на противоположный, хотя проводимость Al и V как отдельных элементов изменяется по знаку носителей заряда (т.е. наблюдается инверсия знака термоэдс). Коэффициент Зеебека в области температур 55–60 °С (возможное влияние ванадия) превышает среднее значение термоэдс сплава в 5–6 раз. Слоистость, в ряде случаев, возникающая при гидрировании, и протекание диффузионных процессов, приводит к преобразованию метастабильной структуры в равновесную. Для определения технологических параметров обработки сплава Ti-6Al-4V (температура, деформация, гидрирование) возможно определение стабильности его гетерофазных структур по изменению величины термоэдс. Термоэлектрические методы анализа дополняют и широко применяются как в целях контроля материалов, так и применения изученных сплавов в технологических целях, например, в зелёной энергетике. Результаты также могут быть полезны в системах анализа свойств имплантатов.

### Список литературы

1. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. М.: МИСиС, 2002. 389 с.
2. El-Galy I.M., Saleh B.I., Ahmed M.H. Functionally graded materials classifications and development trends from industrial point of view // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. 1378.
3. Bhattacharyya A., Maurice D. Residual stresses in functionally graded thermal barrier coatings // *Mechanics of Materials.* 2019. V. 129. P. 50–56.
4. Суфияров В.Ш., Орлов А.В., Борисов Е.В. и др. Конечно-элементное моделирование одноосного растяжения образцов из функционально-градиентного материала с использованием мультилинейной модели пластичности // *ЖТФ.* 2021. Т. 91, № 1. С. 26–31.
5. Metalnikov P., Eliezer D., Ben-Hamu G. Hydrogen trapping in additive manufactured Ti-6Al-4V alloy // *Materials Science and Engineering.* 2021. V. 811. P. 141050.
6. Silverstein R., Eliezer D. Hydrogen trapping in 3D-printed (additive manufactured) Ti-6Al-4V // *Materials Characterization.* 2018. V. 144. P. 297–304.
7. Сүй Ш., Ларионов В.В., Кудияров В.Н., Лидер А.М. Характеристика миграции водорода в титановом сплаве BT1-0 с помощью методов неразрушающего контроля: термо-ЭДС и вихревых токов // *Металлы.* 2020. № 6. С. 41–47.
8. Fukai Y. *The Metal-Hydrogen System.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. 500 p.
9. Laptsev R.S., Lider A.M., Bordulev Yu.S. et al. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 645, N 5. P. 193–195.
10. Liu Y.L., Wang H.L., Hou W.T. et al. Microstructure, defects and mechanical behavior of beta-type titanium porous structures manufactured by electron beam melting and selective laser melting // *Acta mater.* 2016. V. 113, N 7. P. 56–67.
11. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металло-керамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // *Известия вузов. Физика.* 2008. Т. 51, № 5. С. 60–70.
12. Баранов Ю.В., Троицкий О.А., Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Физические основы электроимпульсной и электропластической обработки и новые материалы. М: МГИУ, 2001. 844 с.
13. Грабовецкая Г.П., Степанова Е.Н., Мишин И.П., Забудченко О.В. Влияние облучения импульсным электронным пучком на ползуемость титанового сплава системы Ti-6Al-4V-H // *Известия вузов. Физика.* 2022. Т. 63, № 6. С. 30–36.
14. Boyangin E.N., Perevalova O.B., Panin A.V., Martynov S.A. The Effect of Electron Beam Welding on the Microstructure and Microhardness of 3D-Printed Products from Titanium Alloy Ti-6Al-4V // *Physics of Metals and Metallography.* 2021. V. 122, N 2. P. 141–147.
15. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: МГУ, 1984. 325 с.
16. Демишев С.И., Кондрин М.В., Пирнин А.А. и др. Термоэдс в области прыжковой проводимости: переход от формулы Мотта к формуле Звягина // *Письма в ЖЭТФ.* 1998. V. 68, № 11. С. 801–806.

17. Mott N.F., Davis E.A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford University Press; 2nd ed., 2012. 590 p.
18. Yuan B., Du J., Zhang X., Chen Q. et al. Microstructures and room-temperature compressive properties of Ti6Al4V alloy processed by continuous multistep hydrogenation treatment // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45, Is. 46. P. 25567–25579.
19. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. 216 с.
20. An X., Zhang H., Zhu T. et al. Exploration of vacancy defect formation and evolution in low-energy ion implanted pure titanium // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47, N 13. 8467.
21. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
22. Андреев В.Н., Климов В.А. Электропроводимость полупроводниковой фазы в монокристаллах диоксида ванадия // *ФТТ*. 2007. Т. 49, № 12. С. 2146–2150.
23. Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Karnauhov A.A., Cherkashina N.I., Yastrebinskaya A.V., Gorodov A.I. Radiation Resistance of a Structural Material Based on Modified Titanium Hydride // *Science and Technology of Nuclear Installations*. 2021. V. 2021. 6658431.
4. Sufiyarov, V. Sh., Orlov, A. V. & Borisov, E. V. i dr. (2021). Konechno-elementnoye modelirovaniye odnoosnogo rastyazheniya obraztsov iz funktsional'no-gradiyentnogo materiala s ispol'zovaniyem mul'tilineynoy modeli plastichnosti. *ZHTF*, 91(1), 26–31. (In Russ.).
5. Metalnikov, P., Eliezer, D. & Ben-Hamu, G. (2021). Hydrogen trapping in additive manufactured Ti-6Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering*, 811, 141050.
6. Silverstein, R. & Eliezer, D. (2018). Hydrogen trapping in 3D-printed (additive manufactured) Ti-6Al-4V. *Materials Characterization*, 144, 297–304.
7. Syuy, Sh., Larionov, V. V., Kudiyarov, V. N. & Lider, A. M. (2020). Kharakteristika migratsii vodoroda v titanovom splave VT1-0 s pomoshch'yu metodov nerazrushayushchego kontrolya: termoEDS i vikhrevykh tokov. *Metally*, (6), 41–47. (In Russ.).
8. Fukai, Y. (2006). *The Metal-Hydrogen System*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, P. 500.
9. Laptev, R. S., Lider, A. M. & Bordulev, Yu. S. et al. (2015). Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium. *J. Alloys Compd.*, 645(5), 193–195.
10. Liu, Y. L., Wang, H. L. & Hou, W. T. et al. (2016). Microstructure, defects and mechanical behavior of beta-type titanium porous structures manufactured by electron beam melting and selective laser melting. *Acta mater.*, 113(7), 56–67.
11. Koval', N. N. & Ivanov, Yu. F. (2008). Nanostrukturirovaniye poverkhnosti metallo-keramicheskikh i keramicheskikh materialov pri impul'snoy elektronno-puchkovoy obrabotke. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 51(5), 60–70. (In Russ.).
12. Baranov, Yu. V., Troitskiy, O. A., Avraamov, Yu. S. & Shlyapin, A. D. (2001). Fizicheskiye osnovy elektroimpul'snoy i elektroplasticheskoy obrabotki i novyye materialy. M.: MGIU. P. 844. (In Russ.).
13. Grabovetskaya, G. P., Stepanova, E. N., Mishin, I. P. & Zabudchenko, O. V. (2022). Vliyaniye oblucheniya impul'snym elektronnyim puchkom na polzuchest' titanovogo splava sistemy Ti-6Al-4V-N. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 63(6), 30–36. (In Russ.).
14. Boyangin, E. N., Perevalova, O. B., Panin, A. V. & Martynov, S. A. (2021). The Effect of Electron Beam Welding on the Microstructure and Microhardness of 3D-Printed Products from Titanium Alloy Ti-6Al-4V. *Physics of Metals and Metallography*, 122(2), 141–147.

### Информация об авторах

В. В. Ларионов – кандидат физико-математических наук, доктор педагогических наук, профессор Томского политехнического университета.

Е. Н. Степанова – кандидат технических наук, доцент Томского политехнического университета.

Ю. И. Тюрин – доктор физико-математических наук, профессор Томского политехнического университета.

### References

1. P'in, A. A., Kolachev, B. A., Nosov, V. K. & Mamonov, A. M. (2002). Vodorodnaya tekhnologiya titanovykh splavov. M.: MISiS. P. 389. (In Russ.).
2. El-Galy, I. M., Saleh, B. I. & Ahmed, M. H. (2019). Functionally graded materials classifications and development trends from industrial point of view. *SN Appl. Sci.*, 1, 1378.
3. Bhattacharyya, A. & Maurice, D. (2019). Residual stresses in functionally graded thermal



15. Zvyagin, I. P. (1984). Kineticheskiye yavleniya v neuporyadochennykh poluprovodnikakh. M.: MGU. P. 325. (In Russ.).
16. Demishev, S. I., Kondrin, M. V. & Pirnin, A. A. i dr. (1998). Termoeds v oblasti pryzhkovoy provodimosti: perekhod ot formuly Motta k formule Zvyagina. *Pis'ma v ZHETF*, 68(11), 801–806.
17. Mott, N. F. & Davis, E. A. (2012). Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford University Press; 2nd ed. P. 590.
18. Yuan, B., Du, J., Zhang, X. & Chen, Q. et al. (2020). Microstructures and room-temperature compressive properties of Ti6Al4V alloy processed by continuous multistep hydrogenation treatment. *Int. J. Hydrogen Energy*, 45(46), 25567–25579.
19. Kolachev, B. A. (1985). Vodorodnaya khrupkost' metallov. M.: Metallurgiya. P. 216. (In Russ.).
20. An, X., Zhang, H. & Zhu, T. et al. (2022). Exploration of vacancy defect formation and evolution in low-energy ion implanted pure titanium. *Int. J. Hydrogen Energy*, 47(13), 8467.
21. Bugayev, A. A., Zakharchenya, B. P. & Chudnovskiy, F. A. (1979). Fazovyy perekhod metall-poluprovodnik i yego primeneniye. L.: Nauka. P. 183. (In Russ.).
22. Andreyev, V. N. & Klimov, V. A. (2007). Elektroprovodimost' poluprovodnikovoy fazy v monokristallakh dioksida vanadiya. *FTT*, 49(12), 2146–2150. (In Russ.).
23. Yastrebinsky, R. N., Pavlenko, V. I., Karnauhov, A. A., Cherkashina, N. I., Yastrebinskaya, A. V. & Gorodov, A. I. (2021). Radiation Resistance of a Structural Material Based on Modified Titanium Hydride. *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2021, 6658431.

### **Information about the authors**

*V. V. Larionov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Tomsk Polytechnic University.*

*E. N. Stepanova – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Tomsk Polytechnic University.*

*Yu. I. Tyurin – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Tomsk Polytechnic University.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 01.03.2024; одобрена после рецензирования 04.04.2024; принята к публикации 02.05.2024.

The article was received by the editorial board on 01 Mar. 24; approved after reviewing 04 Apr. 24; accepted for publication 02 May 24.