

03:05

## Влияние водорода на кристаллизацию аморфного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

© Л.В. Спивак, Н.Е. Скрябина, Д. Фрушар, А.В. Шеляков

Пермский государственный университет  
Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166,  
38042 Grenoble, Cedex 09, France  
Московский инженерно-физический институт (ГУ)  
E-mail: levspivak@permonline.ru

Поступило в Редакцию 18 марта 2004 г.

Сообщается об обнаружении двух неизвестных ранее в физике взаимодействия водорода с аморфными металлическими сплавами эффектов: увеличения температуры кристаллизации аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  при введении водорода; подавления обратного мартенситного превращения  $B19 \rightarrow B2$  в содержащем водород аморфном сплаве  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  после его кристаллизации.

**Введение.** В работе [1] были обнаружены существенное снижение модуля сдвига и рост электросопротивления аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  непосредственно в процессе введения водорода. Тем самым появились основания ожидать влияния водорода и на другие фундаментальные свойства аморфных сплавов, в частности температуру перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Проведению таких исследований должно способствовать также то обстоятельство, что сплавы на основе никелида титана, в частности аморфные сплавы квазибинарной системы  $TiNi-TiCu$ , при 300 К имеют достаточно высокий коэффициент диффузии в них водорода ( $\sim 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) и намного большую по сравнению с аморфными металлическими сплавами на основе железа сорбционную способность. Причем, что особенно важно, они способны

удерживать водород достаточно долгое время при 300 К, а полная эвакуация водорода из них наблюдается только при нагреве выше 900–1000 К [2].

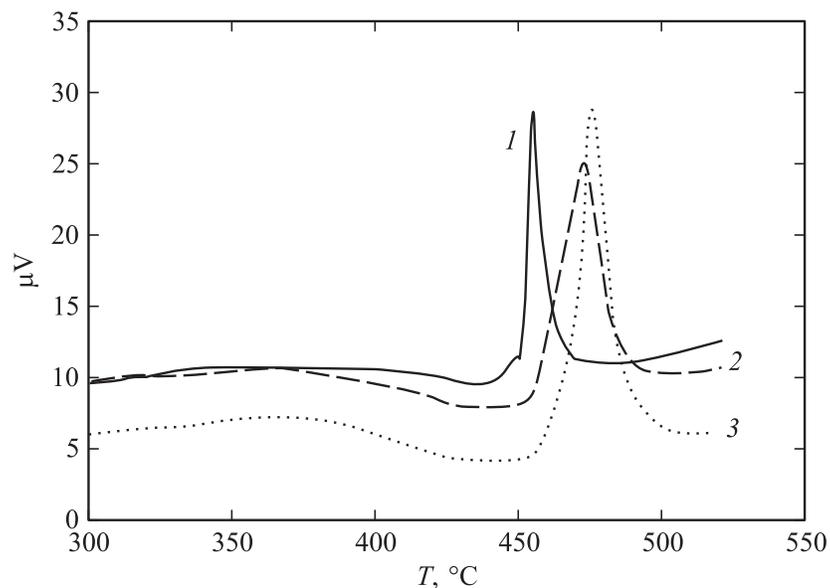
**Методика исследования.** В данной работе образцы сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  получали в виде ленты толщиной около 40  $\mu m$  быстрой закалкой из расплава (методом спиннингования расплава) со скоростью охлаждения  $\sim 10^6$  К/с. С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено [3–5], что в исходном состоянии после закалки сплав находится в аморфном состоянии.

Введение водорода в образцы осуществлялось с помощью термостатируемой электролитической ячейки с использованием электролита на основе  $H_2SO_4$ . Анодом служила платиновая проволока, катодом — образец. Плотность катодного тока составляла 50 А/м<sup>2</sup>.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился на высокочувствительном калориметре DTA 404 S/3/F (Perkin-Elmer) в атмосфере аргона. Скорость нагрева составляла 20 К/с. Магнитометрические измерения сплавов при нагреве (5 К/с) реализовали с использованием измерительного комплекса „BALMAG“ в вакууме.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометрах D5000 (SIMENS) и D8 ADVANCE (BRUKER) в медном излучении с монохроматором  $\alpha_1$ ; топография поверхности выполнена на сканирующем электронном микроскопе JSM-5600LV.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены данные по ДТА аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  до и после насыщения водородом. Они демонстрируют неизвестное ранее в физике твердого тела явление, заключающееся в повышении температуры кристаллизации аморфного сплава, насыщенного водородом. Хорошо видно, что экзотермический пик, обусловленный переходом сплава из аморфного состояния в кристаллическое, смещается в область более высоких температур. Причем введение водорода может влиять как на ширину кристаллизационного пика (интервал температур кристаллизации), так и на относительную интенсивность такого пика. Для всех исследованных нами времен насыщения водородом при нагреве сплава перед экзотермическим пиком наблюдается усиление эндотермических процессов в еще рентгеноаморфной матрице. Аналогичная картина наблюдается при насыщении водородом и последующем нагреве этого сплава, находящегося в аморфно-кристаллическом состоянии. Еще одна особенность кристаллизации аморфного сплава, предварительно



**Рис. 1.** Кривые ДТА: 1 — исходное аморфное состояние; 2 — после насыщения водородом в течение 20 min; 3 — после насыщения водородом в течение 60 min.

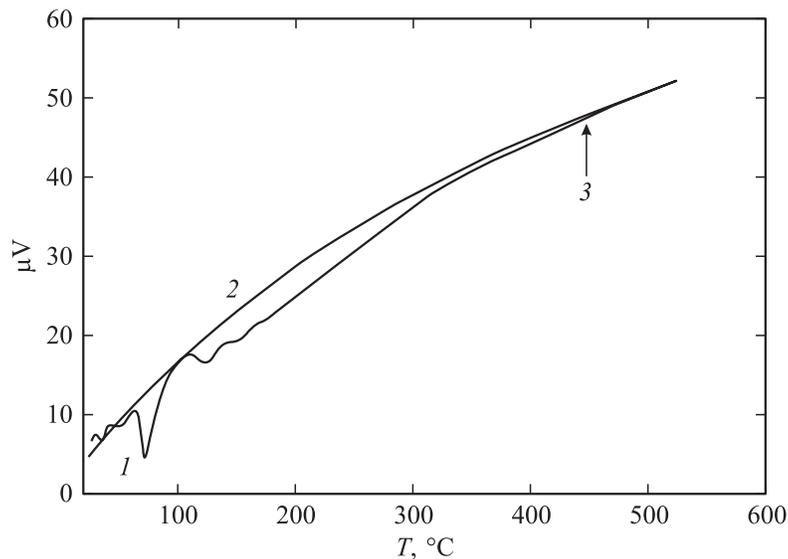
насыщенного водородом, связана с тем, что начало экзотермического процесса кристаллизации для предварительно насыщенных водородом образцов наблюдается при температуре, близкой к температуре максимума экзотермического пика в исходном, не насыщенном водородом, сплаве. Это может быть следствием наличия в насыщенном водородом сплаве локальных участков с различной аморфной структурой — результат расслоения первоначально относительно однородного твердого раствора.

Электронно-сканирующая микроскопия поверхности аморфной ленты фиксирует наличие небольшого количества кристаллических образований размером 300–500  $\mu\text{m}$ . Они имеют четко выраженный рельеф, характерный для структуры двойникового мартенсита. Введение водорода не привело при данных условиях насыщения к увеличению числа таких выделений или изменению их морфологии.

Данные рентгеновских исследований, как обычно в таких случаях (см. [6]), показывают, что материал сплава после водородного воздействия остается рентгеноаморфным, но отмечаются ослабление интенсивности основного гало ( $2\Theta \approx 41^\circ$ ) и общее снижение фона. Последнее можно считать следствием начала расслоения твердого раствора и возникновением несколько иного типа ближнего порядка. Это коррелирует с данными по ДТА и с утверждением о том, что введение водорода уменьшает свободный объем аморфной матрицы [7].

Поскольку сама по себе кристаллизация аморфных сплавов металл–металл и предшествующие ей процессы изучены недостаточно полно по сравнению с аналогичными явлениями в аморфных сплавах металл–металлоид, то в данном случае можно сделать только самые общие предположения о природе обнаруженного феномена. В отличие от аморфных сплавов на основе железа, водород, введенный в сплавы на основе интерметаллида титана TiNi, сохраняется в заметных количествах даже при нагреве таких сплавов выше  $600^\circ\text{C}$ . Поэтому можно полагать, что водород проявляет себя в данном случае как один из самых сильных аморфизаторов, смещая к более высоким температурам переход сплава от аморфного состояния к кристаллическому. Доказательством реализации такого перехода при нагреве выше температуры регистрации экзотермического пика являются: данные рентгеновских исследований, указывающие на возникновение дальнего порядка, и появление новых кристаллических фаз, а также отсутствие при повторном нагреве выше  $520^\circ\text{C}$  каких-либо эндотермических и экзотермических пиков на кривых ДТА в этом районе температур (рис. 2).

Если сравнить кривые ДТА при повторном нагреве сплавов, подвергавшихся и не подвергавшихся водородному воздействию (рис. 2), то виден еще один неожиданный феномен: в сплавах после водородного воздействия отсутствует эндотермический пик, связанный при нагреве с обратным мартенситным превращением B19  $\rightarrow$  B2. Структурное состояние, не проявляющее склонности к обратному мартенситному превращению в этом интервале температур, сохраняется и при последующих нагревах такого сплава вплоть до  $700^\circ\text{C}$ . В этом виден новый аспект влияния водородной обработки на фазовые превращения в уже закристаллизовавшемся сплаве. Если в сплавах с эффектом памяти формы, полученных по стандартной технологии, водород, как показано в [2,6], лишь изменяет интенсивность и последовательность



**Рис. 2.** Кривые ДТА при повторном нагреве образцов, прошедших нагрев выше температуры кристаллизации: 1 — исходное состояние; 2 — после насыщения водородом в течение 20 min; 3 — положение кристаллизационного экзотермического пика при первом нагреве исходного аморфного сплава.

мартенситных превращений (прямого и обратного), то в данном случае обнаружено подавление, или, скорее всего, значительное смещение интервала мартенситного превращения в область более низких температур. Следует отметить, что дифракционная картина при рентгеновских исследованиях сплавов, нагретых выше температуры кристаллизации, несколько отлична для ненаводороженных и ненасыщенных ранее водородом образцов как по интенсивности рентгеновских отражений, так и по положению некоторых линий относительно друг друга. Магнитометрические исследования не выявили каких-либо особенностей при нагреве сплавов в исследуемом интервале температур. Намагниченность заметно уменьшается при нагреве до  $\sim 200^\circ C$ , а выше  $360^\circ C$  мало меняется с температурой. Эта температура близка к температуре Кюри чистого никеля. Следовательно, никель в этом сплаве придает ему слабые ферромагнитные свойства. Влияние водорода на эту характеристику не установлено.

**Выводы.** В результате проведенного исследования обнаружены два новых физических явления, обусловленных введением водорода в быстрозакаленный аморфный сплав системы TiNi–TiCu: смещение в область более высоких температур перехода из аморфного состояния в кристаллическое сплава Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub>; подавление обратного мартенситного превращения в уже претерпевшем кристаллизацию ранее насыщенном водородом аморфном сплаве Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub>.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 03–02–16561) за поддержку исследований в этом направлении.

## Список литературы

- [1] Скрыбина Н.Е., Спивак Л.В., Шеляков А.В. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 7. С. 27–30.
- [2] Спивак Л.В., Скрыбина Н.Е., Хачин В.Н. // ФММ. 1995. М. 79. № 4. С. 138–147.
- [3] Shelyakov A.V., Matveeva N.M., Larin S.G.: Fundamentals, Modeling and Industrial Applications / Eds F. Trochu and V. Brailovski, Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1999. P. 295–303.
- [4] Rösner H., Schlossmacher P., Shelyakov A.V. et al. // Acta Materialia. 2001. V. 49. P. 1541–1548.
- [5] Potapov P.L., Shelyakov A.V., Schryvers D. // Scripta Materialia. 2001. V. 44. N 1. P. 1–7.
- [6] Скрыбина Н.Е., Спивак Л.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2003. М. 67. № 10. С. 1411–1416.
- [7] Skryabina N., Spivak L. // Journal of Alloys and Compounds. 2003. V. 356–357. P. 630–634.