

05

Влияние водорода на модуль сдвига квазибинарных сплавов системы TiNi–TiCu

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

Пермский государственный университет
Московский инженерно-физический институт (ГУ)
E-mail:levspivak@permonline.ru

Поступило в Редакцию 14 октября 2003 г.

Обнаружено катастрофическое снижение модуля сдвига в процессе насыщения водородом аморфных сплавов квазибинарной системы TiNi–TiCu. Наблюдаемый эффект не связан с возникновением новых фаз или структурных составляющих при введении водорода.

Введение. В 1996 г. было обнаружено необычное поведение аморфных металлических сплавов на основе железа, заключающееся в обратимой потере несущей способности материала и переходе его в так называемое „квазизжидкое“ состояние при насыщении сплава водородом или дейтерием [1–3]. Особенностью этого состояния является катастрофическое снижение сопротивления сдвигу при вполне ощутимом сопротивлении нормальным напряжениям. Однако осуществить измерение изменения модуля сдвига в этих сплавах непосредственно при введении водорода оказалось технически сложно по ряду причин, главная из которых связана с быстрой эвакуацией водорода из сплава после прекращения насыщения водородом (дейтерием).

Сплавы на основе никелида титана, в частности аморфные сплавы квазибинарной системы TiNi–TiCu, при 300 К имеют достаточно высокий коэффициент диффузии в них водорода ($\sim 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) и намного большую, по сравнению с аморфными металлическими сплавами на основе железа, сорбционную способность. Причем они способны удерживать водород достаточно долгое время при 300 К, а полная эвакуация водорода из них наблюдается только при нагреве выше 700–800 К [4]. С этой точки зрения такие сплавы представляют удобный модельный объект, на котором можно проверить правильность

сделанных ранее предположений относительно причин возникновения в аморфных сплавах „квазизидкого“ состояния.

Методика исследования. В данной работе быстрозакаленные сплавы $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ получали в виде ленты толщиной 40–60 μm методами спиннингования расплава и планарного литья со скоростью охлаждения 10^4 – 10^6 K/s.

С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено [5–7], что при охлаждении со скоростью 10^4 K/s сплавы при затвердевании кристаллизовались, при скорости 10^6 K/s — аморфизировались, а при скорости около 10^5 K/s формировалось аморфно-кристаллическое состояние.

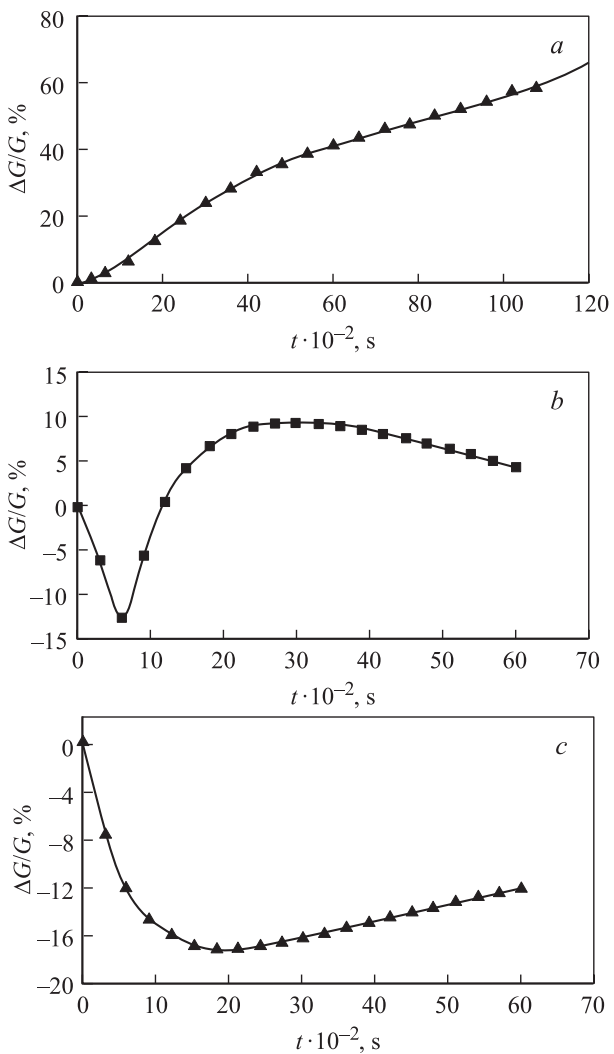
Измерение модуля сдвига производилось методом крутильных колебаний на частотах порядка 1 Hz. Период колебаний определяли с помощью системы фотодиодов и регистрирующего комплекса с точностью 0.01%.

Введение водорода в образцы осуществлялось с помощью термостабируемой электролитической установки с использованием электролита на основе H_2SO_4 и проводилось непосредственно в устройстве для измерения периода колебаний. Анодом служила платиновая проволока, катодом — образец. Плотность катодного тока варьировалась в диапазоне $50 \div 800$ A/m².

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рисунке показано влияние продолжительности насыщения водородом на изменение модуля сдвига исследуемых сплавов в трех структурных состояниях: кристаллическом, аморфно-кристаллическом и аморфном.

Увеличение модуля сдвига при введении водорода в сплав, находящийся в кристаллическом состоянии, наблюдалось нами ранее для никелида титана [4], но в значительно меньшей степени. Было установлено, что это явление связано с активизацией водородом фазовых переходов, сопровождающихся возникновением высокомодульной фазы.

При насыщении водородом сплава в аморфном состоянии обнаружено (см. рисунок, с) существенное уменьшение модуля сдвига уже на первых минутах начальной стадии насыщения. Как показали дифракционные рентгеновские исследования, этот эффект не связан с появлением новых фаз или переходом сплава из аморфного в кристаллическое состояние. Таким образом, наблюдаемое в этом случае снижение модуля сдвига может быть вызвано только с возникновением в



Влияние продолжительности насыщения водородом на изменение модуля сдвига сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в различном структурном состоянии: кристаллическом (*a*), аморфно-кристаллическом (*b*) и аморфном (*c*) (плотность катодного тока $50 A/m^2$).

сплаве сверхравновесной его концентрации, обусловленной электрохимическим способом насыщения при данных плотностях катодного тока.

Для сплава, находящегося в аморфно-кристаллическом состоянии, имеет место суперпозиция влияния водорода на кристаллическую и аморфную компоненты его структуры. Следовательно, влияние водорода на снижение модуля сдвига выражено в тем большей степени, чем дальше находится структура сплава от термодинамически равновесной.

Таким образом, обнаружено неизвестное ранее существенное снижение модуля сдвига в аморфных сплавах квазибинарной системы TiNi–TiCu при электролитическом насыщении водородом.

Этот факт, с одной стороны, может служить впервые полученным экспериментальным доказательством выдвинутых ранее предположений о природе обратимой потери формы [1–3], а с другой стороны, свидетельствует об изменении сил межатомного взаимодействия при высокой концентрации водорода в материале с неупорядоченной структурой. Это достаточно принципиальный результат, поскольку практически во всех теориях, описывающих деформацию и разрушение сплавов при взаимодействии с водородом (например, [8,9]), молчаливо априори полагается, что модуль сдвига, входящий во многие определяющие соотношения, остается постоянным. Как видно из полученных результатов, такие предположения нуждаются в серьезном обосновании.

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

Список литературы

- [1] Скрябина Н.Е., Спивак Л.В., Вылежнев В.П. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 23. С. 36–39.
- [2] Скрябина Н.Е., Спивак Л.В., Хоминский М.А. и др. // ФММ. 1997. Т. 83. № 3. С. 139–144.
- [3] Skryabina N.Ye., Spivak L.V. // Hydrogen Energy. 1999. V. 24. N 9. P. 795–799.
- [4] Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Хачин В.Н. // ФММ. 1995. Т. 79. № 4. С. 138–147.
- [5] 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.

- [6] *Rösner H., Schlossmacher P., Shelyakov A.V.* et al. // *Acta Materialia*. 2001. V. 49. P. 1541–1548.
- [7] *Potapov P.L., Shelyakov A.V., Schryvers D.* // *Scripta Materialia*. 2001. V. 44. N 1. P. 1–7.
- [8] *Колачев Б.А.* Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. 217 с.
- [9] *Zhang T.Y., Chu W.Y., Hsiao C.M.* // *Scr. Met.* 1986. V. 20. N 2. P. 225–230.