

05

Общие закономерности влияния водорода на процессы кристаллизации аморфных сплавов на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu

© Л.В. Спивак,¹ А.В. Шеляков,² Н.Е. Щепина³

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990 Пермь, Россия

² Московский инженерно-физический институт (Государственный университет), 115409 Москва, Россия

³ Естественнонаучный институт при Пермском государственном национальном исследовательском университете, 614990 Пермь, Россия
e-mail: lspivak@psu.ru

(Поступило в Редакцию 10 апреля 2013 г.)

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения исследованы процессы кристаллизации при нагреве содержащих водород быстрозакаленных сплавов на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu, легированных алюминием, железом, гафнием и цирконием. Установлены общие закономерности перехода содержащих водород сплавов из аморфного в кристаллическое состояние.

Введение

Относительно недавно было установлено (см. [1–3]), что при нагреве содержащих водород квазибинарных быстрозакаленных сплавов системы TiNi–TiCu одностадийный процесс расстеклования заменяется многостадийным. Более того, при нагреве до температур, существенно превышающих температурный интервал кристаллизации, регистрируется протекание процессов со значительным поглощением тепла.

Подобного типа эффекты были в дальнейшем обнаружены и на аморфных сплавах TiNiCuFe, TiNiCuAl, TiNiCuHf, TiNiCuZr и др. В связи с этим появилась возможность сформулировать некоторые общие закономерности влияния водорода на поведение при нагреве аморфных металлических сплавов класса „металл–металл“, содержащих сильные гидридообразующие элементы.

Методика исследования

Быстрозакаленные сплавы на основе псевдобинарных систем TiNi–TiCu получали в виде ленты толщиной 40–60 μm методами спиннингования расплава и планарного литья со скоростью охлаждения около 10^6 K/s. Для исследования были выбраны следующие композиции:

Ti_{40.5}Ni_{45.0}Hf_{9.5}Cu_{5.0}, Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0},
Ti_{40.8}Ni_{39.7}Hf_{9.5}Cu_{10.0}, Ti_{40.7}Ni_{34.8}Hf_{9.5}Cu_{15.0},
Ti_{39.2}Ni_{24.8}Hf_{10.0}Cu_{25.0}, Ti_{50.2}Ni_{24.8}Cu_{24.5}Fe_{0.7},
Ti_{50.0}Ni_{2.05}Cu_{25.0}, Ti_{50.2}Ni_{24.8}Cu_{24.4}Al_{0.6},
Ti_{40.0}Ni_{50.0}Hf_{10.0}, Ti_{30.2}Ni_{49.8}Hf_{20.0}.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре фирмы SHIMADZU XRD-6000 в медном излучении (α_1) с монохроматором. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что после охлажде-

ния с такой скоростью сплавы находятся в аморфном состоянии.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) осуществлена на высокочувствительном калориметре STA 449 „Jupiter“ фирмы Netzsch. Скорость нагрева образцов составляла 10 K/min. Атмосфера печи — высокочистый аргон. Обработка экспериментальных данных по DSC реализована с использованием программного обеспечения „Proteus Analyses“ и пакета „Fityk“.

Водород в образцы вводили с помощью термостатируемой электролитической ячейки с использованием электролита на основе 1N H₂SO₄. Анодом служила платиновая проволока, катодом — образец. Плотность катодного тока (i_c) варьировалась в диапазоне 50–150 A/m². Продолжительность (t) насыщения водородом составляла 5–30 min.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1–3 показаны DSC-кривые нагрева до и после насыщения водородом некоторых быстрозакаленных сплавов системы TiNi–TiCu. С теми или иными вариациями такие зависимости являются типичными и для других исследованных аморфных сплавов. Экзотермический пик P_0 на кривой DSC отвечает процессу кристаллизации аморфной матрицы и для этой группы сплавов характеризуется значениями энтальпии $\Delta H = 980–3230$ J/mol и энтропии $\Delta S = 1.3–4.0$ J/mol K. Высокие значения энтальпии и энтропии относятся к сплавам, содержащим цирконий и гафний.

Как видно из представленных данных, в сплавах без водорода переход из аморфного состояния в кристаллическое совершается в одну стадию (один экзотермиче-

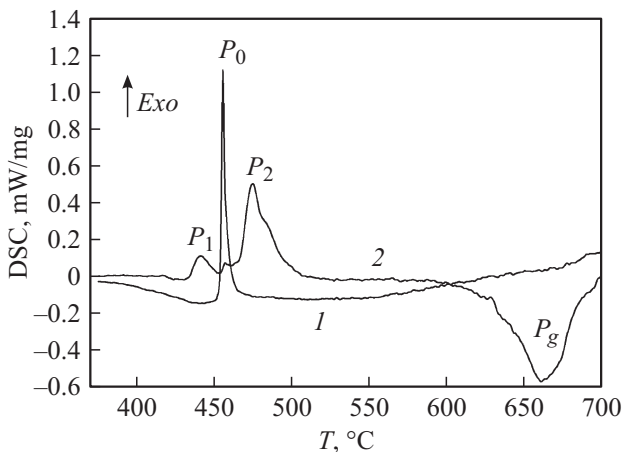


Рис. 1. DSC-кривые нагрева сплава $Ti_{50.2}Ni_{24.8}Cu_{24.6}Al_{0.6}$ до (1) и после (2) насыщения водородом ($i_c = 150 A/m^2$, $t = 15 min$). P_0 , P_1 , P_2 — экзотермические пики, P_g — эндотермический пик.

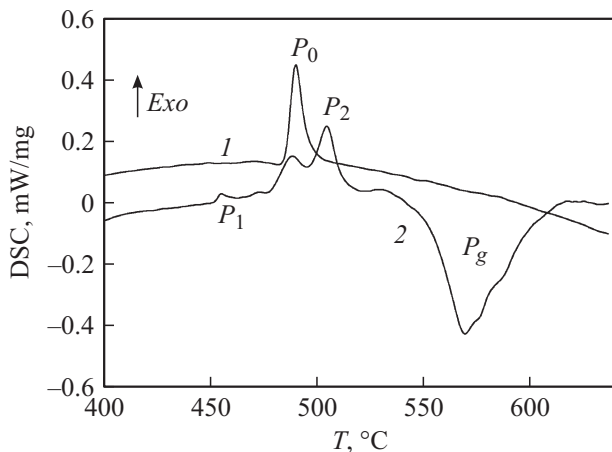


Рис. 2. DSC-кривые нагрева сплава $Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0}$ до (1) и после (2) насыщения водородом ($i_c = 150 A/m^2$, $t = 30 min$). P_0 , P_1 , P_2 — экзотермические пики, P_g — эндотермический пик.

ский пик P_0), что типично для процессов расстеклования аморфных сплавов типа „металл–металл“ [4].

В настоящее время не существует экспериментальной возможности непосредственной оценки количества вводимого в сплав водорода. Поэтому при прочих равных условиях управляемыми параметрами процесса являются продолжительность насыщения сплавов водородом и плотность катодного тока.

По мере увеличения в сплаве концентрации водорода (увеличение времени или интенсивности процесса насыщения водородом) наблюдается уширение экзотермического пика, а затем и появление новых экзотермических пиков, один из которых (рис. 1 и 3, пик P_1) расположен при более низкой, а другой (пик P_2) — при более высокой температуре по сравнению с температурой расположения экзотермического пика P_0 при нагреве

сплавов без водорода. При этом (рис. 1–3) в насыщенных водородом сплавах еще может сохраняться аморфная компонента (пик P_0), процесс перехода которой в кристаллическое состояние совершается по механизму, типичному для не содержащих водород сплавов. При дальнейшем повышении концентрации водорода пик P_0 на DSC-кривых вырождается, а интенсивность пиков P_1 и P_2 возрастает. Наблюдается усложнение структуры пика P_2 . Нагрев насыщенных водородом сплавов выше температуры кристаллизации (рис. 1–3) фиксирует появление еще одного, но уже эндотермического пика P_g в районе температур 520–700°C.

Отмеченные выше закономерности характерны и для других быстро закаленных сплавов этого ряда. Это позволяет считать обнаруженный феномен общим для данной группы функциональных материалов. Естественно, для каждого конкретного сплава имеются свои режимы продолжительности насыщения водородом и плотности катодного тока, обеспечивающие при последующем нагреве регистрацию всех отмеченных эффектов.

Исследование методами PCA обычно не выявляет в структуре насыщенных водородом аморфных сплавов новых кристаллических фаз. Наблюдаются лишь некоторое уширение гало и снижение общего фона. Это типично при насыщении водородом широкой гаммы аморфных металлических сплавов систем „металл–металл“ и „металл–металлоид“ [5].

Более детальный анализ и вид второй производной сигнала DSC в содержащих водород сплавах показали, что DSC-кривую в районе температур перехода из аморфного состояния в кристаллическое можно представить как суперпозицию нескольких экзотермических пиков выделения (рис. 4). Таким образом, в содержащих водород сплавах переход из аморфного состояния в кристаллическое обычно совершается в несколько стадий. При этом стадии P_0 , P'_1 и P'_2 частично перекрывают друг друга.

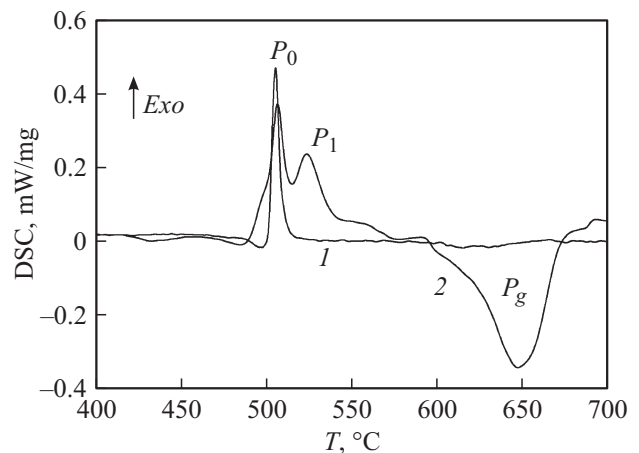


Рис. 3. DSC-кривые нагрева сплава $Ti_{50}Ni_{40}Hf_{10}$ до (1) и после (2) насыщения водородом ($i_c = 150 A/m^2$, $t = 30 min$). P_0 , P_1 — экзотермические пики, P_g — эндотермический пик.

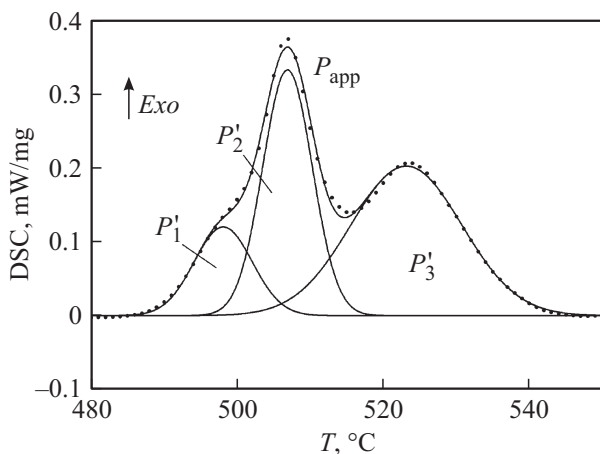


Рис. 4. Структура экзотермических пиков на DSC-кривой нагрева сплава $Ti_{50.0}Ni_{40.0}Hf_{10.0}$ после насыщения водородом ($i_c = 150 \text{ A/m}^2$, $t = 30 \text{ min}$). Точки — экспериментальные данные. P_{app} — аппроксимирующая кривая, P'_1 , P'_2 , P'_3 — экзотермические подпики.

С увеличением продолжительности насыщения сплавов водородом увеличивается тепловой эффект экзотермического процесса. Существенно, что общее количество выделенной при расстекловании энергии в содержащих водород сплавах может быть в несколько раз больше, чем при кристаллизации сплавов без водорода. Например, для сплава $Ti_{50.2}Ni_{24.6}Cu_{24.6}Al_{0.6}$ соответственно $\sim 66.4 \text{ J/g}$ и 21.5 J/g . Для сплава $Ti_{50.0}Ni_{25.0}Cu_{25.0}$ получены значения $\sim 70 \text{ J/g}$ и $\sim 16.5 \text{ J/g}$; для сплава $Ti_{50.2}Ni_{24.6}Cu_{24.5}Fe_{0.7}$ $\sim 65 \text{ J/g}$ и $\sim 24.3 \text{ J/g}$; для сплава $Ti_{50.0}Ni_{40.0}Hf_{10.0}$ $\sim 60 \text{ J/g}$ и $\sim 16 \text{ J/g}$. Это свидетельствует о том, что в структуре насыщенного водородом сплава существуют аморфные композиции, кристаллизация которых при нагреве сопровождается более существенными тепловыми эффектами, чем при отсутствии в сплавах водорода. Следовательно, введение водорода в быстрозакаленные сплавы на основе квазибинарной системы $TiNi-TiCu$ ведет к увеличению запаса внутренней энергии системы, избыток которой выделяется в виде тепла при кристаллизации.

Основное количество тепла, обусловленного расстеклованием в содержащих водород сплавах, обычно выделяется на стадии P'_2 , расположенной при более высокой температуре, чем положение экзотермического пика P_0 , характеризующего переход сплавов без водорода из аморфного в кристаллическое состояние. Введение водорода не только усложняет механизмы кристаллизации, но и приводит к смещению некоторых экзотермических пиков в область как более низких, так и более высоких по сравнению с пиком P_0 температур. По-видимому, введение водорода способствует расщеплению исходной аморфной матрицы с образованием в ней областей с различной конфигурацией ближнего порядка и некоторой преимущественной координацией водородных атомов (ближний топологический и хими-

ческий порядки). В частности, можно предположить существование кластеров металл-водород или, скорее всего, локальных областей, структура которых при наличии такого сильного гидридообразующего элемента, как титан, может рассматриваться как находящиеся в аморфном состоянии гидриды. Эти конфигурации достаточно дифференцированы по структуре, и переход их в кристаллическое состояние реализуется при различных, хотя и перекрывающихся друг друга температурах.

Термогравиметрия, проведенная на тех же самых образцах одновременно с получением данных DSC-анализа, свидетельствует об отсутствии потери массы образцов при нагреве до и в области температур завершения перехода содержащих водород сплавов из аморфного состояния в кристаллическое. Если нагреть содержащий водород сплав выше температуры завершения экзотермических процессов, но ниже температуры начала эндотермических процессов, то на полученных при комнатной температуре рентгенограммах помимо рефлексов, отвечающих наличию в сплаве фаз $B2$, R и $B19'$, появляются рефлексы, которые можно интерпретировать как относящиеся к гидридной фазе TiH_x [6,7]. При повторном нагреве этого образца экзотермические эффекты отсутствуют, а эндотермический пик наблюдается в том же температурном интервале и с близким, как и при первом нагреве сплава, калориметрическим эффектом.

В случае небольшого времени наводороживания (относительно низкая концентрация водорода) эндотермический пик можно аппроксимировать одним гауссовским пиком. С увеличением концентрации водорода эндотермический пик уширяется, тепловой эффект увеличивается, и его удается аппроксимировать только наложением нескольких подпиков (рис. 5).

В районе температур расположения эндотермического пика P_g (рис. 6) наблюдается потеря массы образца. Естественно связать природу такого эндотермического

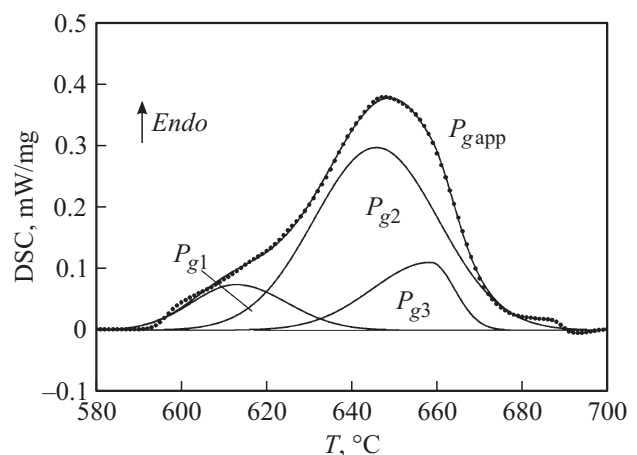


Рис. 5. Структура эндотермического пика при нагреве наводороженного сплава $Ti_{50.0}Ni_{40.0}Hf_{10.0}$ ($i_c = 150 \text{ A/m}^2$, $t = 30 \text{ min}$). Точки — экспериментальные данные. P_{gapp} — аппроксимирующая кривая, P_{g1} , P_{g2} , P_{g3} — эндотермические подпики.

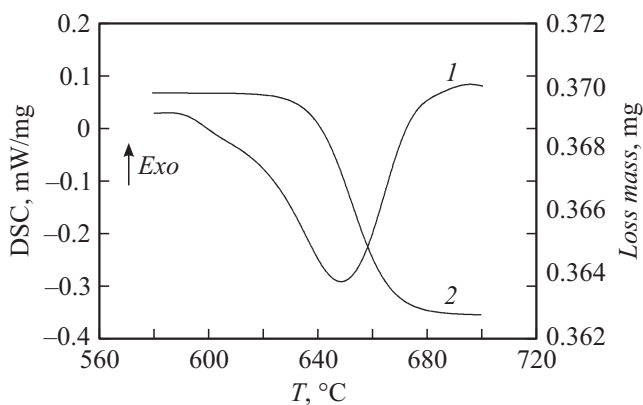


Рис. 6. DSC (1) и TG (2)-кривые нагрева в области температур эндотермического пика в сплаве $Ti_{50.0}Ni_{25.0}Cu_{25.0}$ после насыщения водородом ($i_c = 150 \text{ A/m}^2$, $t = 15 \text{ min}$).

пика P_g с декомпозицией гидридной фазы или, точнее, нескольких гидридных фаз, поскольку в интервале температур нахождения пика P_g на второй производной DSC-сигнала фиксируется несколько четко выраженных максимумов, свидетельствующих о реализации в этом интервале температур нескольких эндотермических процессов. Имеется вполне хорошее соответствие полученных результатов с данными ряда работ, в которых методами DSC и TG рассматривалось поведение при нагреве изолированных порошков гидридов титана (например, [8–12]). Близкие кинетические особенности присущи и декомпозиции гидрида палладия [13].

После нагрева выше температур завершения эндотермического процесса и охлаждения гидридная фаза в сплавах рентгенографически не фиксируется. Повторение цикла нагрев–охлаждение не фиксирует на DSC-зависимостях каких-либо особенностей в исследованном интервале температур. Лишь ниже $100 \text{ }^\circ\text{C}$ регистрируются тепловые эффекты, связанные с прямым и обратным мартенситными превращениями [14].

Можно предложить следующую последовательность процессов, происходящих при нагреве содержащих водород квазибинарных сплавов системы TiNi–TiCu. При насыщении водородом этих сплавов в аморфной матрице возникают гидридные образования с аморфной или близкой к ней структурой — новый топологический и химический ближний порядок, отсутствующий в сплавах без водорода. При нагреве содержащего водород сплава в общем случае может иметь место кристаллизация по механизму P_1 , кристаллизация остатков исходной по структуре аморфной фазы (P_0) и кристаллизация сложных гидридов (пик P_2). Поэтому общее количество выделяющегося при кристаллизации тепла много больше, чем при нагреве сплава без водорода.

При дальнейшем нагреве в таких сплавах наблюдаются значимые по величине эндотермические процессы, обусловленные декомпозицией сохранившихся до этих температур гидридных фаз.

Результаты исследования квазибинарных сплавов с гафнием позволяют считать, что отсутствие в сплавах меди принципиально не влияет на структуру экзотермической области на кривых DSC и эндотермические эффекты при нагреве содержащих водород сплавов.

Заключение

Введение водорода в аморфные металлические сплавы на базе системы TiNi–TiCu приводит к существенной трансформации кривых DSC. Для многих сплавов этого ряда типичными являются мультиплетный характер экзотермических процессов в районе температур расстеклования, многократное увеличение теплового эффекта расстеклования в содержащих водород композициях и протекание в высокотемпературной области значимых по величине эндотермических процессов.

Предполагается, что усложнение спектра сигналов DSC при нагреве содержащих водород сплавов связано с расслоением первоначальной аморфной фазы на локальные области с различным топологическим и композиционным строением, возникновением гидридоподобных аморфных композиций. Образующиеся выше температуры расстеклования кристаллические формы гидридных фаз при дальнейшем нагреве распадаются со значительным эндотермическим эффектом. Кинетические особенности этого процесса во многом подобны тем, которые наблюдаются при декомпозиции изолированных гидридов типа TiH_x .

Вызванные введением водорода изменения структуры данного класса аморфных металлических сплавов достаточно устойчивы, и после длительной (несколько лет) выдержки при комнатной температуре на кривых DSC сохраняются многие особенности, присущие поведению при нагреве таких сплавов непосредственно после насыщения водородом.

Общей тенденцией является также снижение температур прямого и обратного мартенситных превращений в содержащих водород и прошедших кристаллизацию сплавах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, № 10-03-00685 и в рамках Гос. задания Минобрнауки РФ № 3.2976.2011.

Список литературы

- [1] Спивак Л.В., Шеляков А. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 24. С. 28–34.
- [2] Спивак Л.В., Шеляков А.В. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2009. № 7. С. 8–12.
- [3] Спивак Л.В., Сидоров Д.И., Шеляков А.В. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2010. С. 110.
- [4] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия. 1987. 328 с. (Suzuki K. Fujimori H. and Hashimoto K. Amorphous Metals. Butterworths, London, 1983. 300 p).

- [5] Спивак Л.В. // УФН. 2008. Т. 178. № 9. С. 897–922.
- [6] Долуханян А.Г., Алексанян А.Г., Тер-Галастьян О.П. и др. // Химическая физика. 2007. Т. 25. № 11. С. 36–43.
- [7] Зырянов Г.Г., Могутнов Б.М., Шварцман Л.А. // Доклады АН СССР. 1973. Т. 208. № 4. С. 888–891.
- [8] Бережко П.Г., Тарасова А.И., Кузнецов А.А. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2006. № 11. С. 47–56.
- [9] Vac J. // Sci. Technol. A. 1984. Vol. 2. N 1. P. 16–21.
- [10] Stepura E., Rosenband V., Gany A. // Third European Combustion Meeting; ECM 2007. 9. China, Crete, Greece, 2007. P. 1–6.
- [11] Metjasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. et al. // Acta Materialia. 2006. Vol. 54. P. 1887–1900.
- [12] Lindler D.L. // Inorganic Chemistry. 1978. Vol. 12. N 12. P. 3721–3722.
- [13] Спивак Л.В. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2010. № 7. С. 103–110.
- [14] Rösner H., Schlossmacher P., Shelyakov A.V. et al. // Acta Materialia. 2001. Vol. 49. P. 1541–1548.