

05

## Аномальные тепловые эффекты при кристаллизации аморфных сплавов системы TiNi—TiCu с водородом

© Л.В. Спивак, А.В. Шеляков

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

Поступило в Редакцию 26 июня 2009 г.

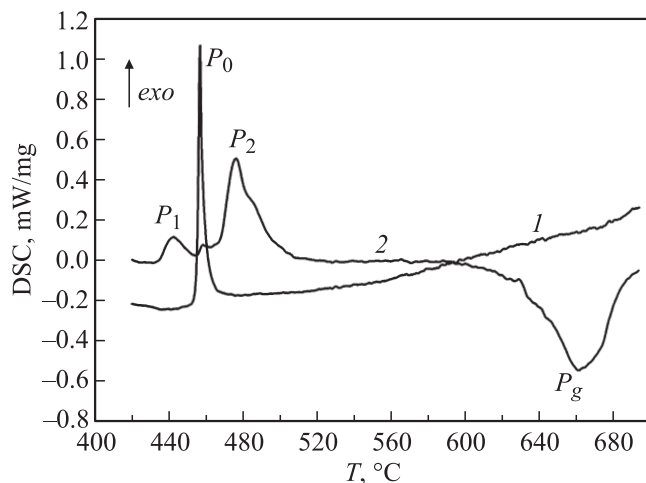
Обнаружены неизвестные ранее в физике взаимодействия водорода с аморфными сплавами системы TiNi—TiCu эффекты: замена одностадийного механизма перехода от аморфного состояния к кристаллическому многостадийным в содержащих водород сплавах; многократное увеличение теплового эффекта расстеклования в насыщенных водородом композициях; существование обусловленного декомпозицией высокодисперсных гидридных фаз эндотермического пика кривых дифференциальной сканирующей калориметрии.

PACS: 64.70.D-

В процессе электролитического насыщения водородом квазибинарных сплавов системы TiNi—TiCu, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава в рентгеноаморфном состоянии, наблюдается [1–4] заметное уменьшение модуля сдвига, роста электросопротивления, ускорение ползучести и т.п. Экзотермический пик при нагреве насыщенных водородом сплавов уширяется и смещается в область более высоких температур (см. [5]). После завершения процессов кристаллизации в структуре сплавов фиксируется наличие типичных для них фаз — B2, B19 и B19', R — фаза не обнаружена.

С появлением нового поколения аппаратуры высокоразрешающей дифференциальной калориметрии и термогравиметрического анализа осуществлено более детальное исследование особенностей перехода от аморфного состояния к кристаллическому при нагреве содержащих водород сплавов этого класса.

Быстрозакаленные сплавы  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ,  $Ti_{50.2}Ni_{24.8}Cu_{24.3}Fe_{0.7}$  и  $Ti_{50.2}Ni_{24.6}Cu_{24.6}Al_{0.6}$  получены в виде ленты толщиной  $40 \div 60 \mu m$



**Рис. 1.** DSC кривые нагрева сплава  $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{24.6}\text{Al}_{0.6}$  до (1) и после (2) насыщения водородом ( $i_c = 150 \text{ A/m}^2$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ).  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  — экзотермические пики,  $P_g$  — эндотермический пик.

методами спиннингования расплава и планарного литья. После охлаждения со скоростью  $10^6 \text{ K/s}$  сплавы находились в рентгеноаморфном состоянии.

Рентгеноструктурные исследования (РСА) проведены на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении с монохроматором. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) и термогравиметрия (TG) осуществлены на высокочувствительном калориметре STA 449 C „Jupiter“ фирмы Netzsch. Атмосфера печи — высокочистый аргон. Обработка экспериментальных данных по DSC реализована с использованием программного обеспечения „Netzsch Proteus Analyses“ и пакета „Fityk“.

Введение водорода в образцы осуществляли с помощью термостабируемой электролитической ячейки с использованием электролита на основе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Анодом служила платиновая проволока, катодом — образец. Плотность катодного тока  $i_c$  варьировалась в диапазоне  $50\text{--}150 \text{ A/m}^2$ . Продолжительность насыщения водородом  $t$  составляла  $5\text{--}15 \text{ min}$ .

На рис. 1 показаны DSC кривые нагрева до и после насыщения водородом сплава  $\text{TiNiCuAl}$  в области температур перехода из аморфного

состояния в кристаллическое. Как видно из представленных данных, в сплаве без водорода такой переход совершается в одну стадию (один экзотермический пик  $P_0$ ), что типично для процессов расстеклования в аморфных сплавах типа „металл–металл“ [6].

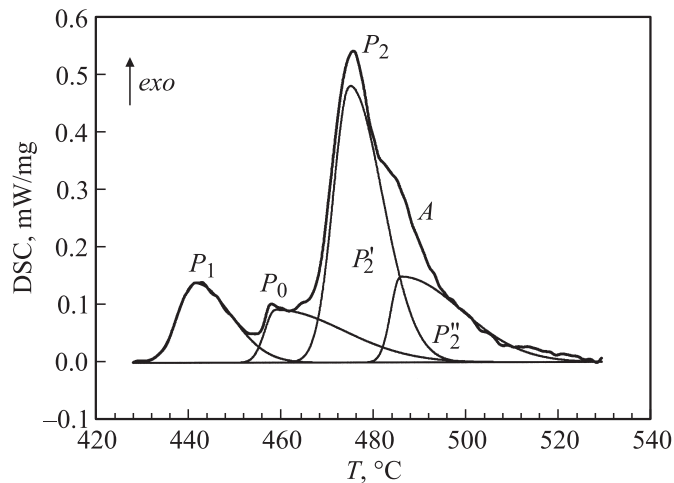
Введение водорода по мере увеличения в сплаве его концентрации (увеличение времени или интенсивности процесса насыщения водородом) сначала приводит к уширению экзотермического пика, а затем к появлению двух новых экзотермических пиков, один из которых ( $P_1$ ) расположен при более низкой, а другой ( $P_2$ ) — при более высокой температурах по сравнению с температурой расположения экзотермического пика  $P_0$ . При этом (см. рис. 1) в насыщенном водородом сплаве еще сохраняется аморфная компонента, 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.

Нагрев насыщенного водородом сплава выше температуры кристаллизации (см. рис. 1) привел к обнаружению еще одного, но уже эндотермического пика  $P_g$  в районе температуры  $600 \div 700^\circ\text{C}$ .

Показано, что отмеченные выше закономерности, типичны и для других быстро закаленных сплавов этого ряда, таких как  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ,  $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.6}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{0.7}$  и других. Это позволяет считать обнаруженный феномен общим для данной группы функциональных материалов.

Исследование методами PCA не выявило в структуре насыщенных водородом сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ,  $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{24.3}\text{Fe}_{0.7}$  и  $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.6}\text{Cu}_{24.6}\text{Al}_{0.6}$  новых кристаллических фаз. Наблюдается лишь некоторое уширение гало и снижение общего фона. Это типично при насыщении водородом широкой гаммы аморфных металлических сплавов систем „металл–металл“ и „металл–металлоид“ [7].

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 (см. рис. 2). Причем пик  $P_2$  в свою очередь состоит из двух подпиков  $P'_2$  ( $474^\circ\text{C}$ ) и  $P''_2$  ( $486^\circ\text{C}$ ). Таким образом, в содержащих водород сплавах переход из аморфного состояния в кристаллическое совершается в несколько (в данном случае четыре) стадий. При этом стадии  $P_0$ ,  $P'_2$  и  $P''_2$  частично перекрывают друг друга.



**Рис. 2.** Структура экзотермических пиков на DSC кривой нагрева сплава  $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{24.6}\text{Al}_{0.6}$  после насыщения водородом ( $i_c = 150 \text{ A/m}^2$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ). *A* — экспериментальные данные.

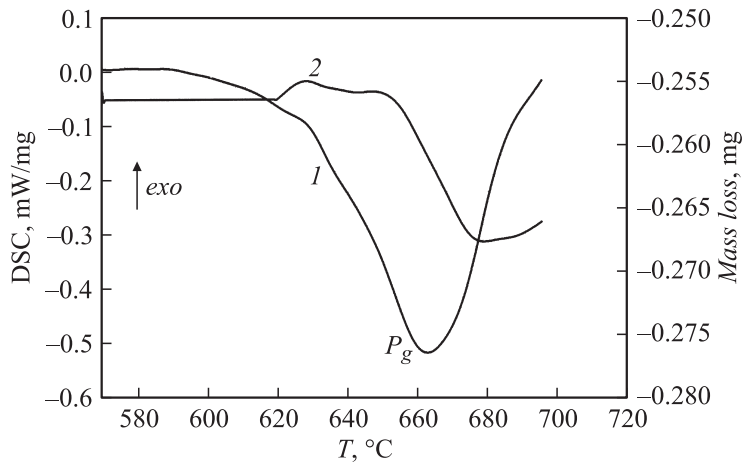
Существенно, что общее количество выделенной при расстекловании энергии в содержащих водород сплавах может быть в несколько раз больше, чем при кристаллизации сплавов без водорода. Для сплава  $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.6}\text{Cu}_{24.6}\text{Al}_{0.6}$  соответственно 66.4 и 21.5 J/g. Для сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  получены значения 70 и 16.5 J/g, для сплава  $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.6}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{0.7}$  — 65 и 24.3 J/g.

Основное количество обусловленного расстеклованием тепла в содержащих водород сплавах выделяется на стадии  $P'_2$ , расположенной при более высокой температуре, чем положение экзотермического пика  $P_0$  при переходе из аморфного в кристаллическое состояние сплавов без водорода. Введение водорода не только усложняет механизмы кристаллизации, но и приводит к смещению некоторых экзотермических пиков в область более высоких температур. Это может быть связано с высокой аморфизирующей способностью водорода [7]. С другой стороны, появление при больших концентрациях водорода экзотермического пика  $P_1$  при температурах, заметно более низких, чем температура экзотермического пика  $P_0$ , свидетельствует об обратной тенденции. По-видимому, введение водорода приводит к расслоению

аморфной матрицы, образованию в ней областей с различной конфигурацией ближнего порядка и некоторой преимущественной координацией водородных атомов (ближний топологический и химический порядок). 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, и переход их в кристаллическое состояние реализуется при различных, хотя и накладывающихся друг на друга, температурах. В этом случае после растеклования в кристаллической структуре сплава должна фиксироваться гидридная фаза, однако этого обнаружить не удалось. Предположение о том, что в процессе кристаллизации гидридной фазы одновременно происходит ее декомпозиция с выделением водорода, также экспериментально не наблюдается. Действительно, термогравиметрия, реализуемая 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.

Только при нагреве выше  $580^{\circ}\text{C}$  в районе температур расположения эндотермического пика  $P_g$  (см. рис. 3) наблюдается потеря массы образца. Естественно поэтому связать природу эндотермического 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 наблюдается как минимум два четко выраженных максимума, свидетельствующих о том, что в этом интервале температур реализуются несколько близких по температурам эндотермических процессов. Имеется вполне хорошее соответствие полученных результатов с данными ряда работ, в которых методами DSC и TG рассматривалось поведение порошков гидридов титана при нагреве (см., например [8,9]).

Можно предположить следующую последовательность процессов, проходящих при нагреве 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



**Рис. 3.** DSC (1) и TG (2) кривые нагрева сплава  $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{24.6}\text{Al}_{0.6}$  после насыщения водородом ( $i_c = 150 \text{ A/m}^2$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ).  $P_g$  — эндотермический пик.

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. Возникшие после кристаллизации гидридные фазы могут иметь ультрамелкодисперсную структуру, и их присутствие не фиксируется традиционными методами рентгеноструктурного анализа. При дальнейшем нагреве в таких сплавах наблюдаются значимые по величине эндотермические процессы, обусловленные декомпозицией сохранившихся до этих температур гидридных фаз.

Таким образом, в результате проведенного исследования обнаружено, что введение водорода в быстрозакаленные аморфные сплавы системы TiNi–TiCu ( $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ,  $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{24.3}\text{Fe}_{0.7}$ ,  $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.6}\text{Cu}_{24.6}\text{Al}_{0.6}$ ) приводит: к замене одностадийного механизма перехода от аморфного состояния к кристаллическому многостадийным; к многократному увеличению теплового эффекта расстеклования в содержащих водород композициях; к появлению эндотермических процессов, связанных с декомпозицией гидридных или гидридоподобных фаз.

## Список литературы

- [1] *Скрябина Н.Е., Спивак Л.В., Шеляков А.В.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 7. С. 25–29.
- [2] *Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Шеляков А.В.* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2. № 2. С. 105–107.
- [3] *Скрябина Н.Е., Спивак Л.В.* // Известия АН. Серия физическая. 2003. Т. 67. № 10. С. 1411–1416.
- [4] *Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Фрушар Д., Шеляков А.В.* // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69. № 9. С. 1302–1306.
- [5] *Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Фрушар Д., Шеляков А.В.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 19. С. 1–6.
- [6] *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- [7] *Спивак Л.В.* // УФН. 2008. Т. 178. № 4. С. 897–922.
- [8] *Metijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. et al.* // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 1887–1900.
- [9] *Stepura E., Rosenband V., Gany A.* // Third European Combustion Meeting; ECM 2007. Chino. Crete. Greece. P. 1–6.