

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПРОЧНОСТИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИФПМ СО РАН)

ЛАБОРАТОРИЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ



Допустить к представлению
научного доклада об основных
результатах подготовленной
научно-квалификационной
работы (диссертации) в ГЭК
зав. лабораторией МСсПФ
А. И. Лотков
июня 2018


**ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИОННОГО ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА
МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, НЕУПРУГИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА**

Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационной работы (диссертации)
по направлению подготовки 03.06.01 Физика и астрономия

Научный доклад об основных результатах
подготовленной научно-квалификационной
работы (диссертации) представлен

« 13 » июня 2018

Научный руководитель
д.ф.-м.н., профессор,
зав. ЛМСсПФ

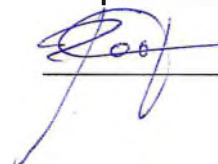
 А. И. Лотков

Председатель ГЭК

д.ф.-м.н., профессор, заместитель проректора по
научной работе Томского государственного
университета

 Кистенёв Ю.В.

Автор работы
аспирант лаборатории МСсПФ

 И. С. Родионов

ТОМСК 2018

В настоящее время титан и его сплавы занимают лидирующие позиции по применению в медицине среди других металлических материалов. Среди сплавов титана особая роль принадлежит сплавам на основе никелида титана с особыми функциональными свойствами (эффект памяти формы и сверхэластичность). Для медицины важными свойствами сплавов титана являются его высокая удельная прочность, высокая биосовместимость, отсутствие токсичности и аллергических реакций организма, а также высокая коррозионная стойкость в физиологической среде. Однако в последние годы появились исследования о негативном влиянии водорода на механические и функциональные свойства никелида титана. В настоящее время все большее внимание уделяется фундаментальным исследованиям влияния диффузионного перераспределения водорода на свойства сплавов на основе никелида титана (TiNi). Актуальность задачи изучения влияния водорода на свойства сплавов на основе TiNi определяется тем, что наводороживание имплантатов может происходить либо при подготовке их в процессе химической полировки, либо в процессе взаимодействия с физиологической средой. Из-за низкой диффузионной подвижности при температурах вблизи комнатной водород накапливается в значительной концентрации в приповерхностном слое. В дальнейшем происходит его диффузия вглубь материала и, в зависимости от концентрации атомов водорода, может происходить деградация сверхэластичности и хрупкое разрушение материалов. Поэтому в исследованиях, ведущихся в настоящее время, основное внимание уделяется влиянию водорода на сверхэластичные и механические свойства. Но при этом упускается возможное влияние водорода на структурно-фазовые превращения, которые и определяют основные функциональные свойства данных сплавов.

Поэтому **целью работы** является выявление закономерностей влияния водорода при электролитическом наводороживании и последующем его перераспределении при комнатной температуре на мартенситные превращения и неупругие свойства в двойных сплавах на основе никелида титана.

Для достижения поставленной цели в работе были сформулированы и решены следующие **научные задачи**:

1. Определить закономерности влияния времени прошедшего после электролитического наводороживания в физиологическом растворе на температуры мартенситных превращений в двойных сплавах на основе никелида титана.

2. Исследовать диффузионные характеристики водорода в двойных сплавах на основе TiNi.

3. Исследовать влияние водорода на свойства сверхэластичности в двойных сплавах на основе никелида титана.

Для исследований влияния водорода на мартенситные превращения и свойства сплавов были выбраны двойные сплавы на основе никелида титана состава $Ti_{50,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) и $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ (ат.%), изготовленные в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Исследование микроструктуры выполняли с помощью методов оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ), а также просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Исследования образцов с крупнозернистой микроструктурой проводили на оптическом микроскопе Axiovert 200 MAT, Zeiss (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН).

Исследования микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на JEM-2100, JEOL (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН). Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ. Образцы исследовали в как в светлом, так и в темном полях, а также для анализа кристаллической структуры были получены картины микродифракции.

Исследование на сплаве $Ti_{50,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) выполнено на проволочных образцах диаметром 1,1 мм. Исходное состояние образцов после вытяжки - нанокристаллическая структура (НК) со средним размером зёрен/субзёрен 89 нм, рисунок 1.

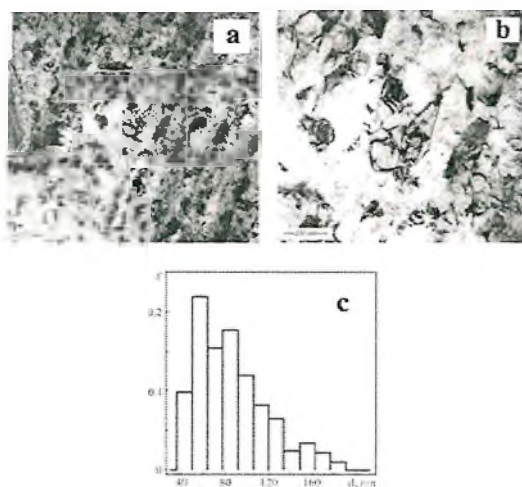


Рисунок 1. Микроструктура образцов сплава $Ti_{50,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) с нанокристаллической структурой.

Проволочные образцы с крупнокристаллической структурой были получены отжигом исходной проволоки при 923К в течение 30 мин с последующей закалкой в воде, рисунок 2. Зёрна имели примерно равноосную форму со средним размером равным 10 мкм.

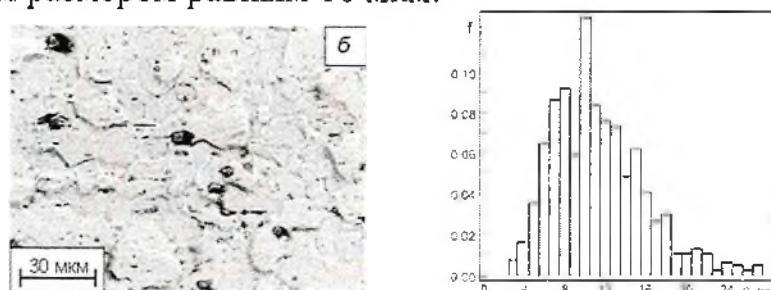


Рисунок 2. Микроструктура образцов сплава $Ti_{50,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) с крупнозернистой структурой.

Образцы сплава $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ (ат.%) приготовлены как из проволоки диаметром 1 мм, так из пластин толщиной 0,3 мм.

Исследования микроструктуры показали, что структура в образцах $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.) была крупнозернистой, рисунок 3. Средний размер зёрен составил 43мкм.

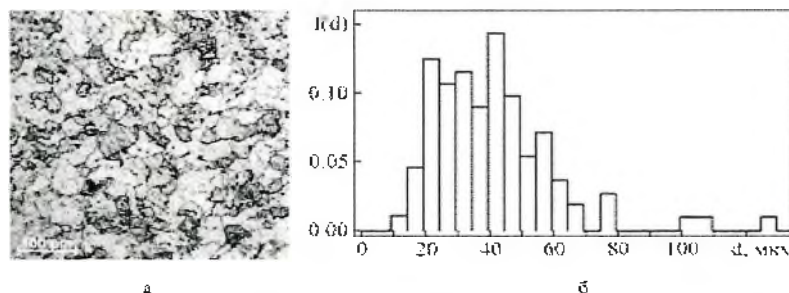


Рисунок 3. Микроструктура образцов сплава $Ti_{50.8}Ni_{50.2}$ (ат.%) с крупнозернистой структурой.

Поскольку задачи, поставленные в данной работе, носят комплексный характер, их решение требует, как исследования кристаллической структуры, так и микроструктуры, физических, неупругих (сверхэластичность) и механических свойств. Необходимо также специальное оборудование для анализа водорода

Исходный фазовый состав образцов, а также его изменение после наводороживания в сплавах $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.%) и $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ (ат.%) определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН).

Фрактографический анализ поверхностей разрушения образцов после наводороживания и последующих механических испытаний выполнялся на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН,

Исследование зависимости температур и последовательности МП проводили методом температурной резистометрии. По полученным этим методом температурным зависимостям электросопротивления $\rho(T)$ можно определить температуры прямых и обратных МП, а также проследить за изменением последовательности МП, см. схему установки.

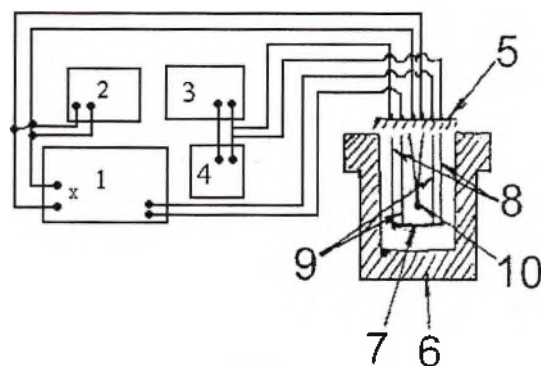


Рисунок.4. Схема установки для измерения температурной зависимости электросопротивления

Кроме температурной зависимости электросопротивления для определения температур и последовательности мартенситных превращений для сплава $Ti_{50,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данный метод основан на том, что фазовые переходы первого рода сопровождаются выделением тепла при переходе через температуру мартенситных превращений при охлаждении и поглощении тепла при нагреве. В данной работе использовался дифференциальный сканирующий калориметр Mettler Toledo 822e установленный в СПбГУ. Образцы имели массу 5 мг, скорость охлаждения и нагрева составляла $10^{\circ}C$ /мин.

Важное значение в работе имеет *определение концентрации водорода* в образцах сплавов. Это исследование выполнялось на анализаторе RHEN 602 фирмы LECO.



Рисунок. 5. Газоанализатор RHEN 602 для измерения абсолютной концентрации водорода

Распределение элементов (в первую очередь водорода) в образцах исследуемых сплавов исследовалось *методом оптической спектрометрии радиочастотного тлеющего разряда*. Данный метод позволяет осуществлять быстрый анализ поверхности и профиля глубины распределения элементов покрытий толщиной от нескольких нанометров до десятков микрометров.



Рисунок 6. Установка Profiler 2 для измерения оптических спектров методом радиочастотного тлеющего разряда.

Исследования механических свойств и сверхэластичности при комнатной температуре проводили на установке типа «обратный крутильный маятник». Принципиальная схема данной установки приведена на рисунке 7.

Величину деформации при нагружении и после разгрузки, рассчитывали по формуле:

$$\gamma = \arctg\left(\frac{r}{l}\Delta\varphi\right), \quad (1)$$

где γ – величина деформации, накопленной образцами при нагружении и разгрузке, %; r - радиус образца, мм; l - длина образца, мм; $\Delta\varphi$ – угол закручивания, рад.

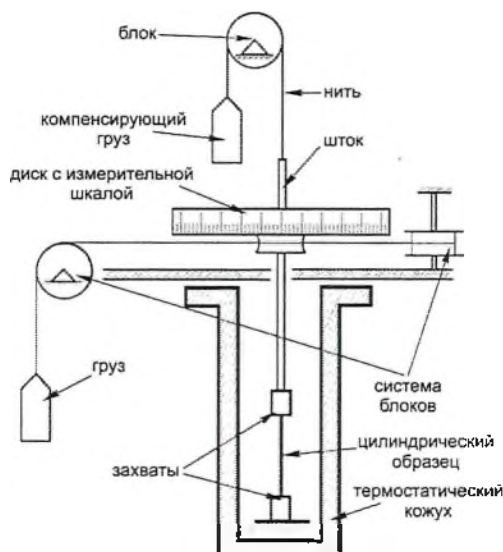


Рисунок 7. Принципиальная схема установки типа «обратный крутильный маятник».

Величину напряжения вычисляли по формуле:

$$\tau = \frac{2M}{\pi r^3}, \quad (2)$$

где τ – напряжение, Па; M – закручивающий момент, Н; r – радиус образца, мм.

Перед наводороживанием были определены температуры и последовательность МП. На рисунке 8 представлена температурная зависимость электросопротивления для исходного образца с нанокристаллической структурой. Такой вид характерен для МП В2↔R↔В19' в двойных сплавах на основе TiNi с избытком атомов Ni относительно эквиатомного состава. Температуры МП показаны стрелками (M_n и M_k – температуры начала и конца прямого МП, A_n и A_k – температуры начала и конца обратного МП).

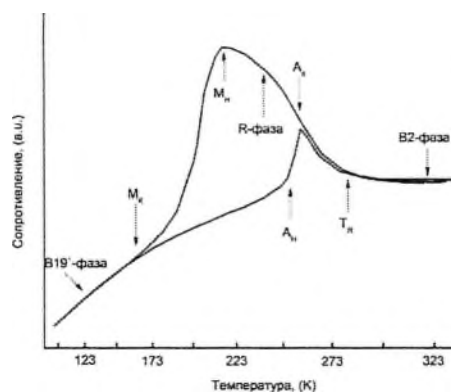


Рисунок 8. Температурная зависимость электросопротивления в исходных ненаводороженных образцах $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) с нанокристаллической структурой.

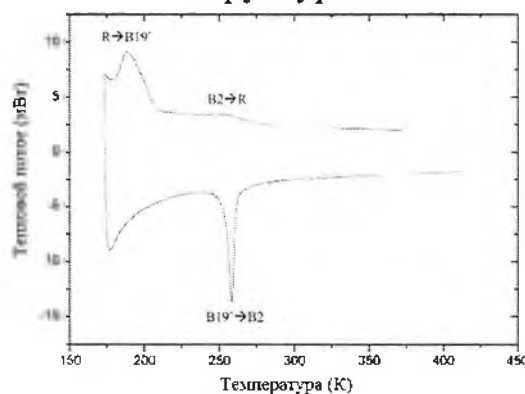


Рисунок 9. Температурная зависимость тепловыделения (ДСК) в исходных ненаводороженных образцах $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) с нанокристаллической структурой.

Таблица.1. Температуры мартенситных превращений при охлаждении и нагреве образцов по данным разных методов

Состав, ат.%,	T_R , К	M_H , К	M_K , К	A_H , К	A_K , К
$Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ $\rho(T)$	264	212	182	236	252
$Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ ДСК	274,2	207,3	181,23	252,5	262,4

Данные двух методов показывают одинаковую последовательность МП, а температуры МП совпадают с точностью $\pm 5^0$.

Насыщение образцов водородом производили электрохимическим методом в физиологическом растворе (0,9% NaCl) при плотности тока $20 A/m^2$, время наводороживания составляло 1, 3 и 6 часов. Исходное содержание водорода составляло (270 ± 50) вес. ppm 400 ± 50 вес.ppm и 500 ± 50 вес.ppm после 1,3 и 6 часов наводороживания, соответственно.

Исследование влияния времени вылёживания на МП проводили из анализа $\rho(T)$. Для того, чтобы выбрать оптимальное время для наводороживания, первый эксперимент был проведён на проволочных

образцах $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) с нанокристаллической структурой с разным временем наводороживания и 6 месячным вылёживанием при комнатной температуре. На рисунках 10 и 11 показаны соответствующие кривые $\rho(T)$.

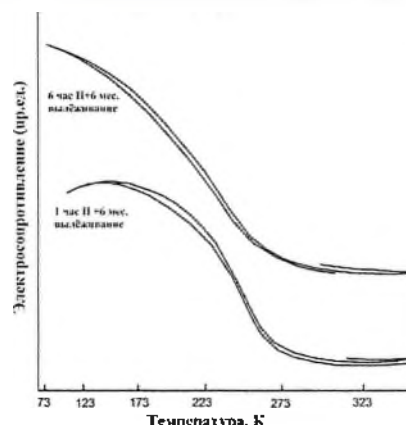


Рисунок 10. Влияние длительного (6 месяцев) вылёживания наводороженных образцов сплава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) с нанокристаллической структурой на температурную зависимость электросопротивления.

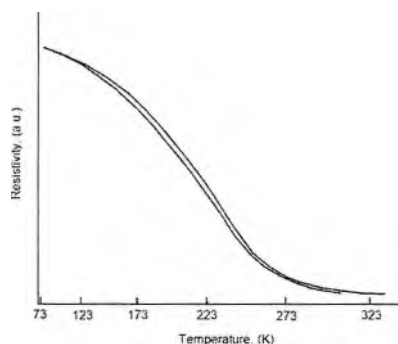


Рисунок 11. Влияние длительного (6 месяцев) вылёживания наводороженных образцов сплава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) с нанокристаллической структурой на температурную зависимость электросопротивления.

При охлаждении образцов наблюдается только зависимость $\rho(T)$ с отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления, характерная для области предпереходных явлений. При нагреве $\rho(T)$ изменяется почти по тому же пути, что и при охлаждении, но с небольшим гистерезисом в области существования R фазы. Но в образце после наводороживания в течение 1 часа проявляется уменьшение $\rho(T)$ в низкотемпературной области, то есть видимо существует минимальная концентрация водорода, при которой происходит подавление МП. Для дальнейших экспериментов было выбрано время равное трём часам.

Измерения методом ДСК на образце после наводороживания в течении трёх часов, рисунок 12, показали, что действительно, пики тепловыделения и теплопоглощения, связанные с МП $R \leftrightarrow B19'$ не наблюдаются вплоть до 173К, то есть M_d по крайней мере стала ниже 173К, а по $\rho(T)$ ниже 83К.

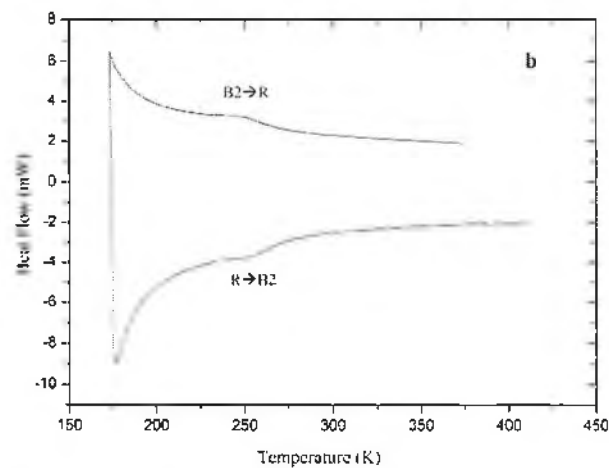


Рисунок 12. Влияние длительного (6 месяцев) вылёживания наводороженных образцов с нанокристаллической структурой на температурную зависимость тепловыделения (ДСК) образцов сплава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%).

Пики же тепловыделения и теплопоглощения, связанные с МП $B2 \leftrightarrow R$ после длительного вылёживания наводороженных образцов сохранились практически при тех же температурах.

Для того чтобы проследить за эволюцией изменения температур и последовательности МП при вылёживании образцов были изучены $\rho(T)$ при последовательно увеличивающемся времени вылёживания как наводороженного образца, так и исходного ненаводороженного образца. Результаты исследований эволюции $\rho(T)$ при вылёживании для наводороженного образца показаны на рисунке 13.

Как и ожидалось, через три часа после наводороживания образцов каких-либо заметных изменений $\rho(T)$ не происходит. Однако дальнейшее вылёживание до ~ 100 часов приводит к тому, что уменьшается площадь под кривой $\rho(T)$ и уменьшается наклон $\rho(T)$ при нагреве. После 100 часов вылёживания становится заметным сдвиг максимума на $\rho(T)$ при охлаждении, связанного с МП $R \rightarrow B19'$ в сторону понижения температуры и наклон $\rho(T)$ при нагреве изменяет знак на противоположный. При приближении ко времени вылёживания ~ 350 часов особенности на $\rho(T)$, связанные с МП практически уже незаметны, хотя небольшой гистерезис между поведением $\rho(T)$ при нагреве и охлаждении ещё сохраняется. При времени вылёживания более 400 часов кривые $\rho(T)$ практически не отличаются от аналогичных кривых образцов, вылежанных 6 месяцев.

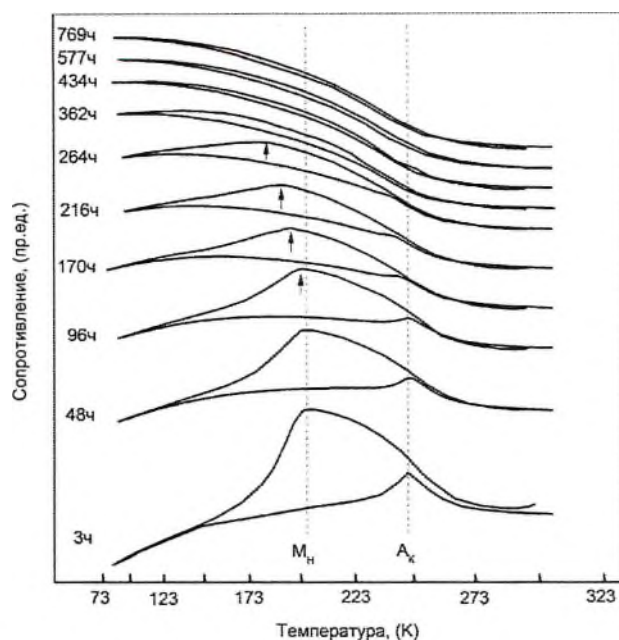


Рисунок 13. Влияние времени прожедшего после наводороживания образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ (ат.%) с нанокристаллической структурой на эволюцию температурных зависимостей электросопротивления

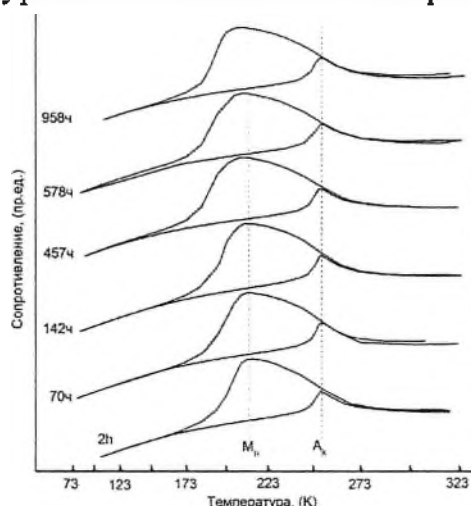


Рисунок 14. Влияние длительного вылёживания исходных ненаводороженных образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ (ат.%) с нанокристаллической структурой на эволюцию температурных зависимостей электросопротивления с нанокристаллической структурой.

Видно, что вылёживание ненаводороженного образца практически не влияет на вид кривых $\rho(T)$. Все особенности, связанные с МП сохраняются.

На рисунке 15 показана $\rho(T)$ для образцов с крупнозернистой структурой. Такой вид характерен для последовательности МП $B2 \leftrightarrow B19'$ в сплавах $TiNi$ с избытком никеля. Температуры МП показаны стрелками. При комнатной температуре образцы имели $B2$ структуру.

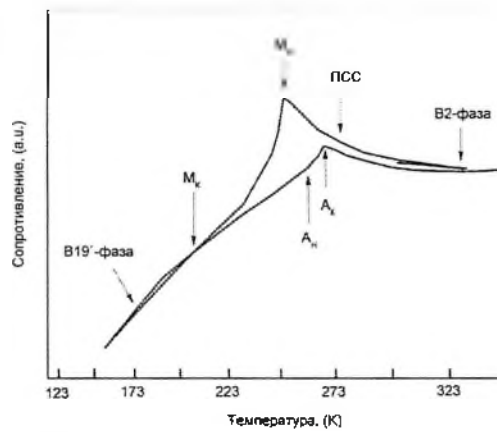


Рисунок 15. Температурная зависимость электросопротивления в исходных ненаводороженных образцах сплава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) с крупнозернистой структурой.

Таблица 2. Температуры мартенситных превращений

Состав, ат. %	M_s , К	M_s' , К	A_c , К	A_c' , К
$Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ КЗ	241	221	252	263

Крупнозернистые образцы были наводорожены в тех же условиях, что и ранее. Концентрация водорода составляет 200 ± 30 ppm, то есть в два раза меньше, чем в нанокристаллических образцах того же состава. Структура при комнатной температуре одинакова для этих образцов (B2). Разница в поглощательной способности может быть отнесена к разнице в размере зёрен. Протяжённость границ в нанокристаллическом материале значительно выше, чем в крупнозернистых, поэтому факт более высокой концентрации водорода в нанокристаллических образцах вполне закономерен.

Рассмотрим теперь эволюцию кривых $\rho(T)$ в образцах сплава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) с крупнозернистой структурой со средним размером зёрен 10 мкм при длительном вылёживании при комнатной температуре. На рисунке 16 показаны соответствующие кривые.

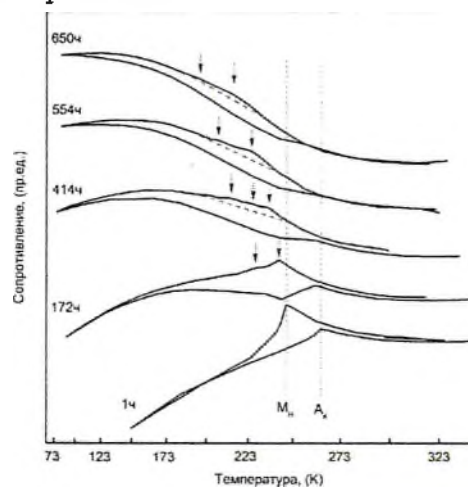


Рисунок 16. Температурная зависимость электросопротивления в крупнозернистых наводороженных образцах сплава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) в зависимости от времени вылёживания при комнатной температуре.

Можно отметить, что также как в нанокристаллических образцах влияние водорода на кривые $\rho(T)$ практически незаметно в свеженаводороженных образцах. После вылёживания в течение 172 часов острый максимум на $\rho(T)$ начинает размываться. Но в нанокристаллических образцах максимум практически при всех временах вылёживания остаётся одиночным, а в образцах с крупными зёрнами появляются дополнительные максимумы. Кроме того, с увеличением времени вылёживания все эти максимумы, отражающие МП наблюдаются при более низких температурах. То есть проявляется тенденция к стабилизации В2 фазы. Ко времени вылёживания 650 часов особенности на кривых $\rho(T)$, связанные с МП, уже почти незаметны. Однако полная эволюция к данному времени вылёживания ещё не завершена.

Разница в поведении $\rho(T)$ в нанокристаллических образцах и в крупнозернистых может быть связана с распределением зерен по размерам. В нанокристаллических материалах это распределение узкое, в отличие от крупнозернистых образцов. Если водород в первую очередь проникает в материал по границам зёрен и затем диффундирует в тело зерна, то в наноматериалах этот процесс будет занимать для всех зерен примерно одинаковое время и на кривых $\rho(T)$ мы увидим один максимум. В крупнозернистом материале в первую очередь водород «насытит» водородом маленькие зёрна, а затем большие. Поэтому будут наблюдаться несколько максимумов.

Также как и в нанокристаллических образцах мы можем видеть, что величина электросопротивления при низких температурах существенно возрастает от времени вылёживания.

Анализ литературы показал, что влияние водорода на температуры МП сплавов TiNi с составом вблизи эквиатомного отсутствует или оказывается очень слабым. В литературе этот факт не комментируется. При комнатной температуре образцы имели мартенситную структуру, в отличие от образцов с избытком Ni относительно эквиатомного состава, которые при комнатной температуре находились в В2 фазе. Это позволило предположить, что влияние водорода на МП определяется структурой, в которой происходит наводороживание. Были подготовлены образцы состава $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ (ат.%) из пластин толщиной 0,3 мм, которые при комнатной температуре находились в структуре В19'. На рисунке 17 показаны кривые $\rho(T)$ для этого сплава.

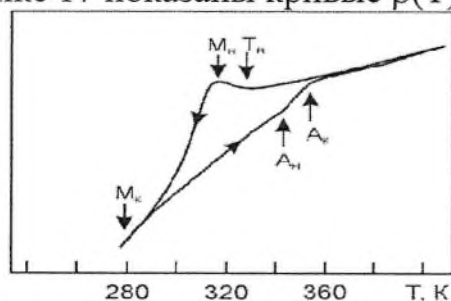


Рисунок 17. Температурная зависимость электросопротивления при охлаждении и нагреве образцов сплава $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ (ат.%).

Таблица 3. Температуры мартенситных превращений

Состав, ат, %	T_R , К	M_H , К	M_K , К	A_K , К	A_{K_2} , К
$Ti_{49.8}Ni_{50.2}$	328	317	279	343	354

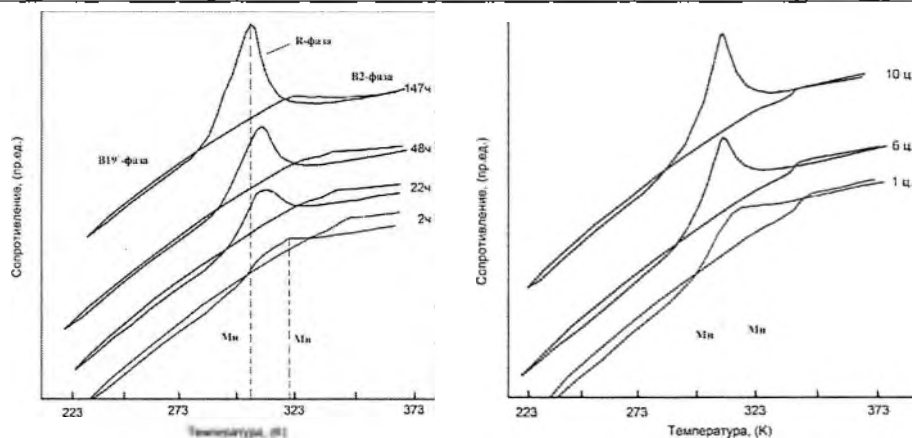


Рисунок 18. Температурная зависимость электросопротивления в интервалах мартенситных превращений при охлаждении и нагреве наводороженных образцов и вылежанных при комнатной температуре сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.%). Рисунок 19. Температурная зависимость электросопротивления в интервалах мартенситных превращений при охлаждении и нагреве наводороженных образцов и вылежанных при комнатной температуре сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.%).

Сравнение рисунков 18 и 19 приводит к выводу, что основной эффект, наблюдаемый на рисунке 18 связан с фазовым наклёпом. Снижение температур МП в циклированных и наводороженных образцах несколько более сильное, чем в ненаводороженных, но эффект очень слабый.

Последний эксперимент из этой серии поставлен с целью проследить возможное влияние времени вылёживанья на МП сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.%) по следующей схеме. Наводороженный образец выдерживался 352 часа без промежуточного циклирования и затем определялись температуры фазовых переходов, рисунок 20.

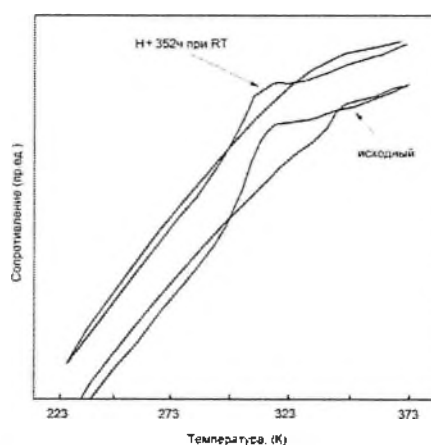


Рисунок 20. Температурная зависимость электросопротивления в интервалах мартенситных превращений при охлаждении и нагреве наводороженных образцов и вылежанных при комнатной температуре сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.%) без промежуточного циклирования.

Температуры МП при такой схеме практически не изменились, хотя для сплава состава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) уже наблюдались очень заметные изменения. Таким образом гипотеза о том, что эффект влияния водорода зависит от того в каком структурном состоянии проводится наводороживание нашла экспериментальное подтверждение. Возможной причиной такого поведения может быть состояния, которое атомы водорода занимают в структуре $B19'$. От этого зависит, в каком ближайшем окружении находятся атомы водорода и как водород может взаимодействовать с этим окружением. Однако это требует серьёзных теоретических расчётов и в задачу данной работы не входило.

Наблюдаемые закономерности изменения $\rho(T)$ и температур МП в наводороженных и вылежанных образцах $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) могут быть связаны с влиянием водорода на МП при его диффузионном перераспределении в объёме образца в процессе длительного вылёживания образцов. Известно, что водород при внедрении в решетку занимает межузельные позиции. Расчёты (А. Мойра и др., 2011) показывают, что атомы водорода в $B2$ структуре $TiNi$ занимают преимущественно октаэдрические пустоты, которые имеют в ближайшем окружении четыре атома титана и два атома никеля по котором в дальнейшем он и диффундирует. То есть при вылёживании должно происходить постепенное заполнение октаэдрических пустот $B2$ решётки $TiNi$ атомами водорода. Расчёты (Д. Холек и др., 2014), выполненные из первых принципов, показали, что внедрение атомов водорода в $B2$ решётку $TiNi$ приводит к заметному уменьшению полной энергии $B2$ фазы, в отличие от $B19'$ фазы полная энергия которой слабо зависит от концентрации атомов водорода. В результате при увеличении концентрации атомов водорода разница между полными энергиями структур $B2$ и $B19'$ становится незначительной.

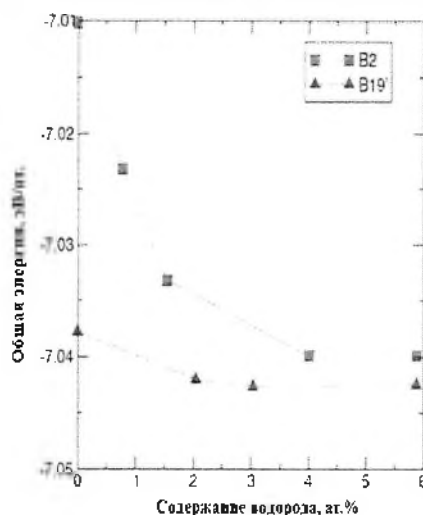


Рисунок 21. Зависимость полной энергии $B2$ и $B19'$ фаз от концентрации водорода (теоретические расчёты Д. Холек и др., 2014).

То есть водород, согласно теоретическим расчётам, стабилизирует $B2$ фазу в $TiNi$, а это означает, что температура начала МП $B2 \rightarrow B19'$ должна уменьшаться с увеличением концентрации атомов водорода в межузельных

позициях и становится возможной ситуация, когда полная энергия В2 структуры с водородом может стать ниже, чем полная энергия В19' ; тогда МП В2→В19' будет полностью подавлено. Эти представления в целом соответствуют нашим экспериментальным результатам.

Как следует из результатов по температурной резистометрии сплава $Ti_{50,1}Ni_{50,9}$, полученных в предыдущей главе на образцах с разным диаметром и с разным размером зерна эволюция кривых $\rho(T)$ при вылёживании наиболее вероятно обусловлена диффузионным перераспределением водорода. По мере диффузионного насыщения водородом объёма образца всё большая часть материала перестаёт испытывать МП, но при этом расширяется область предпереходных изменений, вызывающих рост электросопротивления при температуре 83К. При этом мы имеем случай, который в диффузии называется случаем с отражающей границей, поскольку барьерный слой TiO_2 на поверхности образцов коэффициент диффузии водорода, в котором на два-три порядка ниже, чем в $TiNi$, приводит к тому, что диффузия идет только в одну сторону – от поверхности вглубь образца.

Величина возрастания $\rho(T)$ при 83К при вылёживании при комнатной температуре прямо пропорциональна доли материала «пропитавшегося» водородом и эта доля определяется коэффициентом диффузии водорода.

Фактически это случай роста диффузионного слоя в процессе так называемой реактивной диффузии. Тогда относительное изменение электросопротивления со временем вылёживания t ($\rho_{t(83K)} / \rho_{0(83K)}$) должно спрямляться в зависимости от $t^{1/2}$, рисунок 22.

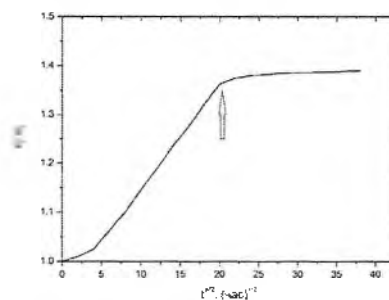


Рисунок 22. Зависимость от времени вылёживания относительного изменения электросопротивления при 83К для образцов $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ с нанокристаллической структурой с диаметром образцов 1,1 мм.

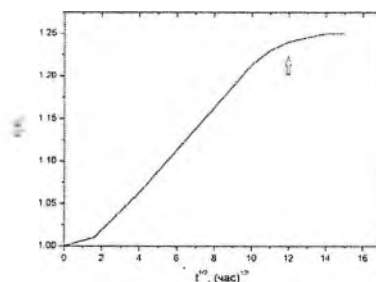


Рисунок 23. Зависимость от времени вылёживания относительного изменения электросопротивления при 83К для образцов $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ с нанокристаллической структурой с диаметром образцов 0,55 мм.

Выход на насыщение ($\rho_{\text{Ti}(83\text{K})} / \rho_{\text{O}(83\text{K})}$) связан с тем, что реактивная диффузия завершилась, то есть весь водород достиг центра образца, и он примерно равномерно распределился по объёму образца. Тогда время выхода на насыщение $t_{\text{нас}}$ можно использовать для оценки коэффициента диффузии согласно уравнению

$$D = r^2 / 2t_{\text{нас}}, \quad (3)$$

где $r = 0,55$ мм – радиус проволочного образца. Время $t_{\text{нас}} = (420 \pm 10)$ часов. С этими значениями получаем $D \approx (9 \pm 1) \cdot 10^{-14}$ м²/с. Эта величина примерно на порядок ниже по сравнению со значением $3,6 \cdot 10^{-15}$ м²/с полученной, если данные Шмидта, 1989, для В2 фазы при высоких температурах экстраполировать на комнатную температуру.

Следует ожидать, что достижение равномерного распределения водорода будет достигнуто за меньшее время для образцов с диаметром 0,55 мм и, следовательно, выход на насыщение зависимости $\rho_{\text{Ti}(83\text{K})} / \rho_{\text{O}(83\text{K})}$ от $t^{1/2}$ произойдет раньше, рисунок 23.

Действительно как видно из рисунка 23 выход на насыщении для этой серии образцов достигается при времени 140 часов, которое значительно меньше, чем для образцов с диаметром 1,1 мм. Оценки показывают, что в данном случае $D \approx (9 \pm 1) \cdot 10^{-14}$ м²/с то есть совпадает с предыдущей оценкой D .

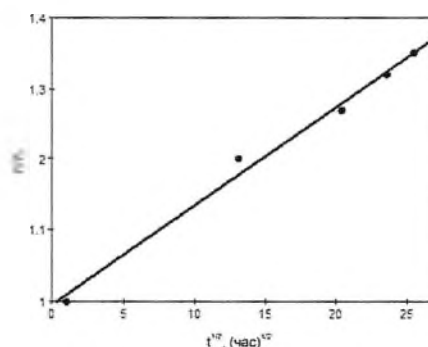


Рисунок 24. Зависимость от времени вылёживания относительного изменения электросопротивления при 83 К для образцов $\text{Ti}_{49.1}\text{Ni}_{50.9}$ (ат. %) с размером зерна 10 мкм с диаметром образцов 1.1 мм.

Видно, что в отличие от нанокристаллических образцов, в случае крупнокристаллических отсутствует выход на насыщение, по крайней мере, до 650 часов вылёживания. Используя данные Шмидта для крупнозернистых образцов и экстраполяцию D на комнатную температуру можно вычислить время, за которое водород достигнет середины образца. Это время составляет ~486 суток, что значительно меньше времени эксперимента (~ 27 суток). Из этих результатов можно сделать вывод, что в крупнозернистых образцах В2 фазы TiNi водород диффундирует значительно медленней, чем в нанокристаллических. Поскольку в крупнозернистых образцах преобладает диффузия в объёме зерен по межзельному механизму, можно предположить, что в нанокристаллических образцах изменяется механизм диффузии водорода. Наиболее логично предположить, что в данном случае будет преобладать диффузия по границам зёрен.

Вышеприведенные исследования были проведены на проволочных образцах сплава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (ат.%) которые при комнатной температуре находились в В2 фазе. Слабое влияние водорода на МП в сплаве $Ti_{50,8}Ni_{50,2}$ (ат.%) может быть связано, в частности, с низкой диффузионной подвижностью водорода.

Исследование профилей распределения водорода показало, что если в исходном образце водород сосредоточен в слое, характеризуемом временем распыления ~ 100 с, то в наводороженном образце в слое, соответствующем времени распыления ~ 400 с. Качественный профиль распределения водорода представлен на рисунке 25. На этом же рисунке представлен профиль распределения водорода для образца вылежанного в течении 8 месяцев после наводороживания при комнатной температуре.

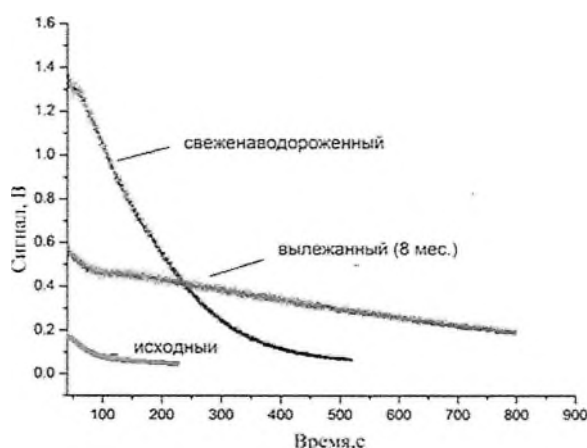


Рисунок 25. Качественный профиль распределения водорода в образцах сплава $Ti_{50,8}Ni_{50,2}$ для исходного образца, свеженаводороженного и вылежанного при комнатной температуре восемь месяцев.

Измерения концентрации водорода показали, что даже после такого длительного вылёживания концентрация водорода в пределах ошибки измерения остаётся на уровне свеженаводороженного образца, то есть окисел создаёт барьерный слой из-за того, что коэффициент диффузии водорода на два порядка ниже, чем в объёме никелида титана. Вследствие этого водород вынужден перераспределяться по объёму образца.

Промоделируем распределение водорода нашем образце. Рассмотрим случай, который соответствует поступлению диффундирующего вещества (в нашем случае водорода из электролита) в полубесконечное тело через плоскость (Кренк, 1976). В полубесконечное тело поступает вещество в через плоскость $x=0$ так, что его поверхностная концентрация C_0 остается постоянной. Граничные условия выглядят следующим образом :

$$C(x,t) = C_0 \text{ при } x = 0 \text{ для всех } t; \quad (4)$$

$$C(x,t) = 0 \text{ при } x > 0 \text{ для } t=0; \quad (5)$$

$$C(x,t) = C \text{ при } x > 0 \text{ для } t > 0; \quad (6)$$

Из этих условий решения второго закона Фика таково:

$$C(x,t) = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-z^2) dz \right] \quad (7)$$

z – постоянная интегрирования. В уравнение 1 находится интеграл, который называют функцией ошибок. Функция ошибок обозначают как $\text{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$. А уравнение 1 записывается в следующей форме

$$C(x,t) = C_0 \left[1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] = C_0 \text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (8)$$

Используя это уравнение можно рассчитать профиль распределения водорода и путем сравнения его с экспериментальным определить коэффициент диффузии водорода соответствующим данным условиям.

На рисунке 26 показан рассчитанный профиль распределения водорода для $D=3.0 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$, который максимально близко соответствует экспериментальному. Поскольку спектрометр не откалиброван для измерения точной концентрации водорода, экспериментальный профиль был нормирован на единицу. При этом фоновое значение водорода было вычтено.

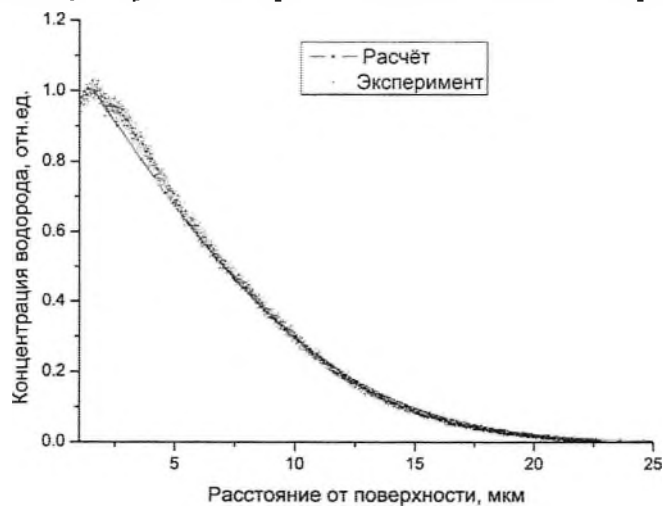


Рисунок 26. Сравнение рассчитанных для $D=3,0 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ и экспериментальных профилей распределения водорода при комнатной температуре для свеженаводороженных образцов сплава $\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7}$.

Таким образом, водород в процессе вылёживания диффундирует вглубь образца. При этом постепенно, во все большем объеме материала, происходит существенное подавление основного МП, которое отвечает за неупругие свойства никелида титана. Как при этом изменятся неупругие свойства, остаётся неясным. Литературные данные показывают, что при вылёживании образцов может происходить только частичный возврат свойств. Это связывается с взаимодействием подвижных доменов

мартенситной фазы и межфазной границы с неравновесными дефектами кристаллического строения, индуцированными водородом.

Сразу после наводороживания водород очень слабо влияет на сверхэластичные свойства, рисунок 27.

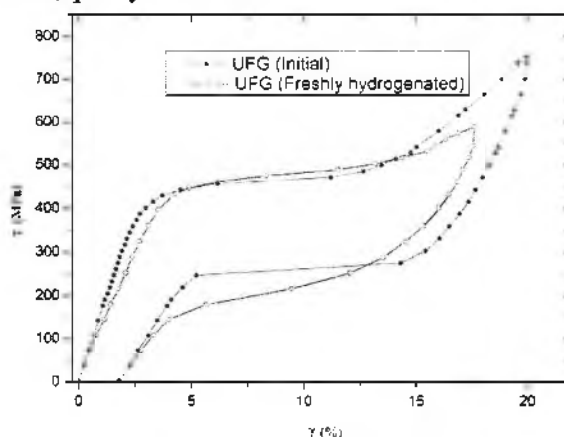


Рисунок 27. Накопление и возврат неупругой деформации на первом цикле «нагрузка-разгрузка»: (a) - в исходном наноструктурном образце сплава Ti_{49,1}Ni_{50,9} ат.% (●) и сразу после наводороживания (○). (b)- в исходном наноструктурном образце Ti_{49,1}Ni_{50,9} (ат.%) до (○) и после наводороживания и вылёживания в течение 456 часов (●). Температура испытаний 296К.

Однако очевидно, что сильное смещение температур МП не может не сказаться на сверхэластичных свойствах в окрестности комнатной температуры, так как температурная область максимального их проявления зависит от разницы между температурой, при которой выполняется нагружение образца, чтобы вызвать МП под нагрузкой, и температурами МП. Чтобы проверить это был поставлен эксперимент на нанокристаллических образцах после длительного старения, когда температуры МП понизились ниже температуры жидкого азота. Кривые накопления и возврата деформации для исходных и наводороженных и вылежавших 456 часов приведены на рисунке 28.

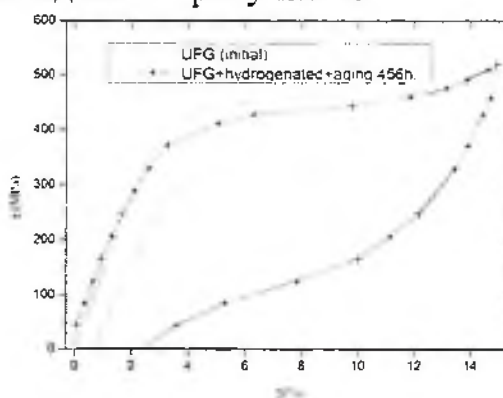


Рисунок 28. Накопление и возврат неупругой деформации на первом цикле «нагрузка-разгрузка»: (a) - в исходном наноструктурном образце сплава Ti_{49,1}Ni_{50,9} ат.% (●) и сразу после наводороживания (○). (b)- в исходном наноструктурном образце Ti_{49,1}Ni_{50,9} (ат.%) до (○) и после наводороживания и вылёживания в течение 456 часов (●). Температура испытаний 296К.

Сравнение свеженаводороженных и наводороженных и вылежавших образцов показало:

1. Напряжение, вызывающее прямое мартенситное превращение под нагрузкой в наводороженных и вылежавших образцах значительно уменьшилось (примерно на 20%).
2. Протяжённость плато, соответствующего мартенситному превращению под нагрузкой также уменьшилась (примерно на 20-30%).
3. Наблюдается частичная стабилизация мартенсита при разгрузке.
4. Величина остаточной деформации при разгрузке увеличивается от 0,6% в исходных ненаводороженных образцах до 2,2% в наводороженных и вылежавших образцах.

ВЫВОДЫ

По результатам научно-квалификационной работы можно сформулировать следующие выводы:

1. После длительного вылёживания электролитически наводороженных в В2 фазе образцов сплава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ ат.% с нанокристаллической и крупнозернистой структурой при комнатной температуре, происходит подавление основных мартенситных превращений $B2 \leftrightarrow B19'$ и $R \leftrightarrow B19'$, обуславливающих функциональные свойства сплавов на основе TiNi и расширение предмартенситной температурной области. Размер зерна и диаметр образца влияют только на кинетику процесса, но эффект подавления МП сохраняется.
2. Обнаружено, что наводороживание в В19' фазе крупнозернистых образцов сплава $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ ат.% с последующим вылёживанием не приводит изменению температур и последовательности МП.
3. Показано, что в нанокристаллических образцах водород диффундирует быстрее, чем в крупнозернистых того же состава, что связано с большей протяжённостью большеугловых границ зёрен в нанокристаллических образцах. Спектроскопией тлеющего разряда измерен профиль распределения водорода в В19' фазе как в свеженаводороженных образцах $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ ат.% так и после вылёживания. Сравнением с модельными профилями распределения водорода определён коэффициент диффузии водорода в образцах $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ ат.% в фазе В19'.
4. В образцах $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ ат.% с нанокристаллической структурой после длительного вылёживания наводороженных образцов наблюдается ухудшение сверхэластичных свойств, проявляющегося в уменьшении ширины площадки сверхэластичности, частичной стабилизации деформационного мартенсита, увеличением величины остаточной деформации, что согласуется со стабилизацией В2 фазы при вылёживании.