

УДК 539.32:539.893:669.017.3

©1993

УПРУГИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А.И.Лотков, В.А.Гончарова, В.П.Лапшин, В.Н.Гришков, М.Н.Подлевский

Импульсно-фазовым методом на частотах 3–5 МГц впервые измерены времена пробега продольных и поперечных ультразвуковых волн на монокристаллическом 110 образце $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ в условиях гидростатического сжатия до 0.6 ГПа при комнатной температуре. Рассчитаны зависимости от давления плотности, скоростей звука, эффективных упругих постоянных c_{ij}^* , дебаевской температуры и микроскопических параметров Грюнайзена γ_i . Меньшая из двух сдвиговых упругих постоянных c^* уменьшается с ростом давления, а соответствующий ей микроскопический параметр Грюнайзена γ_{TA1} отрицателен уже при атмосферном давлении. Это свидетельствует о наличии мягких сдвиговых мод и нарастающей податливости ОПК-решетки сплава к однородному механическому сдвигу (110) $[1\bar{1}0]$ задолго до ожидаемого фазового превращения.

Известно [1], что при охлаждении двойных сплавов никелида титана эквиатомного состава, обладающих эффектом памяти формы, высокотемпературная $B2$ -фаза становится неустойчивой вследствие образования волн зарядовой плотности (ВЗП). При этом образуется несоизмеримая IC -фаза, характеризующаяся экстрарефлексами дифракционного рассеяния в слабо несоизмеримых положениях типа $q_I \sim 2/3 \langle 110 \rangle$ и $q_{II} \sim 2/3 \langle 111 \rangle$ (в ед. n/a , где a — ребро элементарного куба) [1,2]. Строго говоря, IC -фаза не является кристаллической, так как решетка теряет свою трансляционную периодичность. При дальнейшем охлаждении IC -фаза переходит в соразмерную R -фазу. Исходная кубическая решетка претерпевает ромбоэдрическую дисторсию, в результате которой часть расщепленных брэгговских рефлексов становится соизмеримой с векторами типа q_I и q_{II} [1].

Область существования несоизмеримой IC - и R -фаз принято называть предмартенситной, поскольку дальнейшее снижение температуры приводит к появлению низкотемпературной $B19'$ (моноклинной) фазы в результате мартенситного превращения. Появление так называемых предмартенситных IC - и R -фаз чувствительно к составу. Известно, что добавка к никелиду титана небольших количеств таких элементов, как железо или алюминий, расширяет температурный интервал предмартенситных состояний [3,4]. Эти добавки стабилизируют промежуточные фазы и тем самым позволяют более тщательно изучать их физические свойства и механизмы взаимных превращений.

Появление сверхрефлексов совпадает с аномальным возрастанием электросопротивления при охлаждении сплава и соответствует началу

предмартенситных явлений [5]. Скачкообразное изменение магнитной восприимчивости при этом [6] указывает на фазовый переход II рода. Также ведут себя электросопротивление и магнитная восприимчивость в квазидвумерных слоистых соединениях при образовании ВЗП [7], т.е. IC-фазы. Присутствие IC-фазы в $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ подтвердилось прецизионными экспериментами по дифракции электронов и трансмиссионной электронной микроскопии [5]: Следует отметить, что сплавы на основе никелида титана — первый случай, когда нормальная фаза переходит в IC-фазу в трехмерном металле.

Одним из условий образования ВЗП является сильное электрон-фононное взаимодействие. Смягчение же фононов способствует их неустойчивости [8], что должно привести к появлению мартенситной фазы. Смягчение обоих сдвиговых модулей упругости c_{44} и $(c_{11}-c_{12})/2 = c'$ наблюдалось задолго до появления признаков предмартенситных состояний [9,10] и существенно усиливалось в области существования IC- и R-фаз [10] при охлаждении титан-никелевых сплавов состава, близкого к эквивалентному.

До сих пор мы рассматривали влияние температуры на фазовые изменения в системе Ti-Ni. Влияние другого внешнего параметра — давления — изучалось лишь методом измерения электросопротивления в $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ [11]. Оказалось, что гидростатическое давление, так же как и легирование железом и алюминием, расширяет область предмартенситных состояний. Кроме того, в работе [12] показано, что растягивающие напряжения способствуют образованию мягких мод, а сжимающие — наоборот, т.е. негидростатичность сжатия материала может затруднить интерпретацию результатов измерений.

Использование гидростатического давления в сочетании с ультразвуковыми методами исследования позволяет более детально изучать особенности появления и поведения мягких длинноволновых акустических мод, которые способствуют превращению высокотемпературной фазы типа CsCl в низкотемпературную моноклинную в этих сплавах.

1. Материал и методика эксперимента

Сплав $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ (ат.%) приготовлен из высокочистых исходных компонентов (иодидный титан; электролитический никель марки Н-О; железо, очищенное в водороде) в электродуговой печи с нерасходуемым анодом в атмосфере аргона шестикратным переплавом. Контроль состава осуществляли гравиметрически: отклонение веса слитка от веса исходной шихты не превышало 0.02% при весе слитка 500 г.

Монокристалл этого сплава выращивали методом Бриджмена на установке «Редмет-7» в тиглях из графита марки МПГ-7 в атмосфере аргона. Качество выращенного монокристалла определяли визуально по линиям травления в растворе $3HNO_3 + 1HF + 1H_2O$ и рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-2.0. Разориентация блоков не превышала 1.5° .

Образец для исследования упругих свойств при атмосферном давлении и под действием высокого давления имел форму усеченного конуса высотой 3.2 мм и средним диаметром ~ 13 мм. Он вырезался из большого монокристаллического блока электроискровым методом. Нормаль к плоскости акустического контакта образца и пьезодатчика совпадала

направлением 110. Непараллельность торцов образца не превышала 0.001 мм. Гомогенизацию образца и снятие напряжений проводили путем его отжига при температуре 1073 К в течение 1 ч в вакууме не хуже $133.32 \cdot 10^{-3}$ Па и последующего охлаждения с печью. После термообработки для устранения следов окисной пленки образец шлифовали, а наклепанный слой удаляли травлением в растворе указанного выше состава.

Температуру начала превращения $B2 \rightarrow R$ ($T_R = 281$ К) в исследуемом образце определяли из измерений электросопротивления по началу крутого подъема кривой $R(T)$ при охлаждении. Зависимости $R(T)$ получали стандартным четырехточечным методом в интервале температур 77–673 К в цикле «охлаждение–нагрев». Образцы размером $1 \times 1 \times 15$ мм были вырезаны из того же монокристалла и подвергнуты той же процедуре подготовки, что и образцы для исследования упругих свойств.

При атмосферном давлении и комнатной температуре (298 К) определялась плотность образца методом гидростатического взвешивания: $\rho_0 = 6.52$ г/см³. При этих же условиях определены начальные значения скоростей распространения одной продольной $v_{l1,0}$ и двух поперечных $v_{t2,0}$ и $v_{t3,0}$ упругих волн путем измерения времен их пробега в образце

$$v_{l1,0}[110][110] = 5.359 \pm 0.030 \text{ км/с,}$$

$$v_{t2,0}[110][001] = 2.283 \pm 0.015 \text{ км/с,}$$

$$v_{t3,0}[110][\bar{1}\bar{1}0] = 1.623 \pm 0.008 \text{ км/с.}$$

Здесь первый индекс Миллера указывает направление распространения волны, второй — направление смещения частиц.

Измерение времен пробега продольных $t_{l,i}$ и поперечных $t_{t,i}$ упругих волн как при атмосферном давлении, так и под давлением осуществлялось импульсно-фазовым методом на частотах 3 и 5 МГц [13].

При исследованиях под давлением образец $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ помещался в камеру высокого гидростатического давления [14]. Средой передающей давление на образец, служил керосин. Давление определялось по манганиновому манометру с точностью не хуже 0.5%.

Для возбуждения ультразвуковых колебаний использовались пьезокварцевые пластины, которые наклеивались на образец с помощью меда. Место склейки покрывалось папон-лаком для предотвращения ее разрушения в зоне гидростатического давления. Измерения времен пробега упругих волн в образце проводились по схеме «на отражение», т.е. когда один и тот же пьезодатчик служил и излучателем, и приемником ультразвуковых колебаний. Точность единичного отсчета времени составляла $\sim 1-2$ нс.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Полученные в ходе экспериментов зависимости от давления времен пробега упругих волн трех типов использовались прежде всего для внесения поправок на изменение длины и плотности образца при изменении давления в соответствии с методикой [15]. Это в свою очередь позволило рассчитать зависимости от давления скоростей звука $v_i(p)$ и эффективных упругих постоянных $c_{ij}^*(p)$, а также адиабатического $K_S(p)$ (рис. 1)

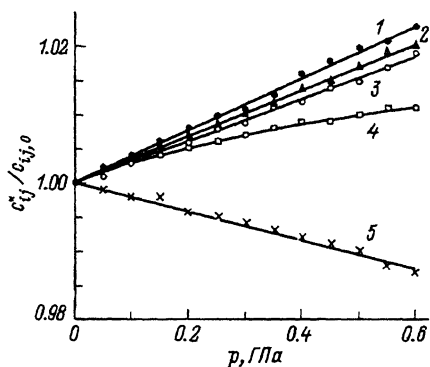


Рис. 1. Зависимости от давления нормализованных значений эффективных упругих постоянных $c_{ij}^*/c_{ij,0}$ для $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$: K_S (1), c_L^* (2), c_{11}^* (3), c_{44}^* (4), c^* (5).

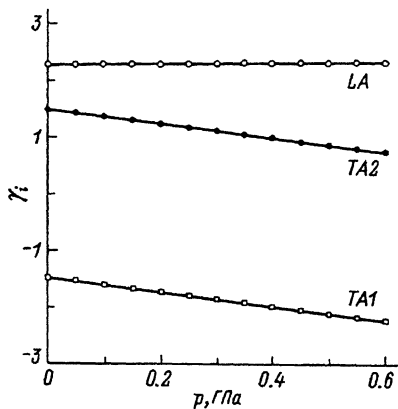


Рис. 2. Зависимости от давления микроскопических параметров Грюнайзена γ_i для $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$.

и изотермического $K_T(p)$ модулей объемного сжатия. Поправка на изотермичности при переходе от K_S к K_T принималась равной 1.01 и не зависящей от давления ввиду отсутствия в литературе необходимых термодинамических характеристик исследуемого сплава. Дебаевская температура, рассчитанная из измеренных скоростей звука, оказалась не зависящей от давления и равной 254 К.

Микроскопические параметры Грюнайзена для разных акустических мод γ_i в зависимости от давления (рис. 2) рассчитывались из известного выражения

$$\gamma_i = -K_T d \ln t_i dp.$$

На рис. 1 представлены зависимости от давления нормализованных значений эффективных упругих постоянных $c_{ij}^*/c_{ij,0}$. Здесь индексом 0 обозначены значения упругих постоянных при атмосферном давлении. Обращает на себя внимание быстрое увеличение с давлением адиабатического модуля объемной упругости K_S и эффективных упругих постоянных c_{11}^* и c_L^* . Последняя характеризует сопротивление решетки деформации растяжение-сжатие в направлении [110]. Такой характер изменения названных упругих характеристик представляется нормальным следствием их высоких начальных значений (ГПа): $K_{S,0} = 148$, $c_{11,0} = 170$, $c_{L,0} = 187$.

Начальное значение меньшей из двух сдвиговых упругих постоянных $c_0' = (c_{11} - c_{12})/2 = 17$ ГПа, что на порядок ниже, чем для $c_{11,0}$. Эта упругая постоянная уменьшается с ростом давления, и при 0.6 ГПа ее изменение составляет 1.3% первоначальной величины. Соответствующий ей микроскопический параметр Грюнайзена γ_{TA1} отрицателен уже при атмосферном давлении и уменьшается при сжатии, что свидетельствует о наличии соответствующих мягких сдвиговых мод и нарастающей податливости ОПК-решетки сплава к однородному механическому сдвигу (110) [110] задолго до предполагаемого фазового превращения.

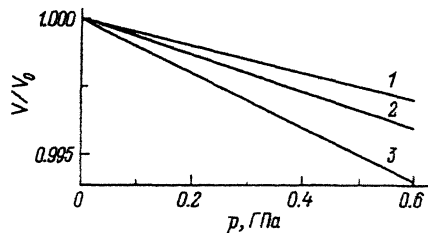


Рис. 3. Зависимости от давления приведенного объема V/V_0 для Ni [16] (1), $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ (2) и Ti [16] (3).

Эффективная упругая постоянная c_{44}^* , характеризующая сопротивление относительному сдвигу плоскостей (100), при атмосферном давлении вдвое больше c'_{0} ($c_{44,0} = 34$ ГПа), а в диапазоне давлений 0–0.6 ГПа она увеличивается на 1.1%. Соответствующий параметр Грюнайзена γ_{TA2} положителен, хотя и уменьшается с ростом давления (рис. 2), что позволяет ожидать появления и $TA2$ мягких мод.

Упругая анизотропия исследуемого сплава $A = c_{44}^*/c'^* = 2$ в исследуемом интервале давлений практически неизменна.

Следует отметить, что при охлаждении высокотемпературной $B2$ -фазы $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ и приближении к моменту появления экстрарефлексов смягчается не только упругая постоянная c' , но и c_{44} и даже продольная постоянная $c'_L = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2$ [10]. Под действием же давления до 0.6 ГПа смягчения продольных упругих постоянных c'_{11} и c'_L в исследуемом сплаве не обнаружено (рис. 1). Напротив, наблюдается их рост.

Указанные различия в упругом поведении $B2$ -фазы приблизительно эквивалентных титан-никелевых сплавов под давлением и при их охлаждении, возможно, связаны с различием механизмов ожидаемых фазовых превращений под действием разных внешних термодинамических параметров p и T . Согласно исследованиям барической зависимости электросопротивления в сплаве $Ti_{50}Ni_{48}Fe_3$ [11], превращение типа $B2-R$ при комнатной температуре следует ожидать при ~ 4 ГПа. Т.е. мы находимся достаточно далеко от ожидаемого превращения. Это согласуется с безгистерезисным характером экспериментальных зависимостей времен пробега упругих волн (совпадение значений при подъеме и снижении давления). И тем не менее приложенное давление, даже такое незначительное (по отношению к изотермическому модулю объемного сжатия $K_{T,0} = 146$ ГПа), как 0.6 ГПа, выявляет тенденцию к усилению смягчения сдвиговых мод.

В настоящей работе определены параметры уравнения состояния Мурнагана для нашего сплава: модуль объемной упругости $K_{T,0}$ и его производная по давлению при начальных условиях $K'_{T,0}$. На рис. 3 представлены зависимости приведенного объема V/V_0 от давления для нашего материала, а также для титана и никеля [16] для сравнения.

Характер барических зависимостей для обеих сдвиговых постоянных позволил в соответствии с представлениями Линдемманна [17] прогнозировать особенности кривой плавления этого сплава в диапазоне 0–0.6 ГПа. Оказалось, что в исследованном интервале давлений температура плавления его в пределах ошибок измерений остается постоянной, что, вообще говоря, аномально и свидетельствует о наличии мягких мод в его фоновом спектре.

В настоящее время проводятся ультразвуковые исследования этого сплава при давлениях до 6 ГПа с целью достижения фазового превращения.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить признательность В.К.Луйху за помощь в проведении экспериментов, Ю.И.Чумлякову — за изготовление монокристалла.

Список литературы

- [1] Salamon M.B., Meichle M.E., Wayman C.M. // *Phys. Rev.* 1985. V. 31. P. 7306–7315.
- [2] Folkins I., Walker M.B. // *Phys. Rev.* 1989. V. 40B. N 1. P. 255–261.
- [3] Matsumoto M., Honma T. // *New Aspects of Martensitic Transformations, 1 st JIM Int. Symp. on Martensite.* Kobe, Japan, 1976. P. 199.
- [4] Matsumoto H. // *Physica B.* // 1989. V. 160. P. 138–142.
- [5] Hwang C.M., Meichle M., Salamon M.B., Wayman C.M. // *Phil. Mag.* 1983. V. 47. N 1. P. 9–30.
- [6] Meichle M. // Ph. D. Thesis, University of Illinois at Urbana–Champaign, 1981.
- [7] Wilson J.A., DiSalvo F.J., Mahajan S. // *Adv. Phys.* 1975. V. 24. P. 117.
- [8] Chan S.-K., Heine V. // *J. Phys. F: Metal Physics.* 1973. V. 3. P. 795–809.
- [9] Lotkov A.I., Kuznetsov A.V., Grishkov V.N., Botaki A.A. // *Proc. Int. Symp. on Shape Memory Alloys (SMA-86).* Guilin, China, 1986. P. 153–158.
- [10] Brill T.M., Mittelbach S., Assmus W., Mullner M., Luthi B. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1991. V. 3. P. 9621–9627.
- [11] Закревский И.Г., Кокорин В.В., Черненко В.А., Качалов В.М. // *Металлофизика.* 1987. Т. 9. № 1. P. 107–109.
- [12] Li D.Y., Wu X.F., Ko T. // *Phil. Mag. A.* 1991. V. 63. N 3. P. 585–601.
- [13] Труэлл Л., Эльбаум Ч., Чик Б. *Ультразвуковые методы в физике твердого тела.* М.: Мир, 1972. 307 с.
- [14] Воронов Ф.Ф., Верещагин Л.Ф. // *ПТЭ.* 1960. № 6. С. 104–107.
- [15] Cook R.K. // *J. Acoust. Soc. Am.* 1957. V. 29. N 4. P. 445–449.
- [16] Воронов Ф.Ф., Змеев А.А. // *Физика металлов и металловедение.* 1976. Т. 41. № 3. С. 659–666.
- [17] Жарков В.Н., Калинин В.А. *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах.* М.: Наука, 1968. С. 99.

Институт физики высоких давлений
им.Л.Ф.Верещагина РАН
Троицк
Московская область

Поступило в Редакцию
7 декабря 1992 г.