

05;12

Изменение фазового состава бинарных сплавов Ti–Ni с помощью неоднородного магнитного поля

© А.В. Бродовой,¹ С.Г. Бунчук²¹ Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, 03142 Киев, Украина² Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, 03028 Киев, Украина
e-mail: S-bunchuk@mail.ru

(Поступило в Редакцию 27 октября 2010 г.)

Изучалось влияние длительной экспозиции в неоднородном постоянном магнитном поле на процесс фазового превращения в интерметаллиде никелида титана. Показано, что под воздействием магнитного поля имеет место изменение фазового состава эквиатного сплава системы Ti–Ni, а также существенно изменяются его магнитные свойства. Наблюдаемый эффект можно связать с появлением магнитных фаз Ni₃Ti, Ti₂Ni, которые образовались в результате локальной деформации кристаллической решетки образцов TiNi.

Введение

Никелид титана — наиболее известный из материалов, обладающих свойствами сверхупругости и памяти формы. Эффект памяти формы в металлах и сплавах имеет не только научное, но и большое практическое значение: так, в ряде случаев его применение обеспечивает решение очень сложных технических проблем. Сверхупругость и эффект памяти формы в Ti–Ni обусловлены мартенситными превращениями в материале и существенным образом зависят от состава, термообработки, деформации и т.д. [1], что делает чрезвычайно интересными исследования его физических свойств.

Настоящая работа посвящена изучению влияния неоднородного магнитного поля на изменение фазового состава эквиатного сплава системы Ti–Ni. Для исследований были выбраны пластины плавленого Ti–Ni.

Материал и методики исследования

Плавленый интерметаллид TiNi получали в дуговой печи МИФИ-9-3 в атмосфере аргона, который предварительно очищался путем взаимодействия примесей азота и кислорода с расплавом высокотемпературного титанциркониевого геттера. Материалом для шихты служили электролитический никель и йодидный титан в соотношении 56 wt.% Ni–44 wt.% Ti. С целью усреднения состава слиток 8 раз переплавлялся. Кристаллизация сплава происходила со скоростью 3–5 mm/min. С помощью химического анализа определено содержание кислорода в сплаве — 0.02 wt.%. Беспористый слиток электроискровым методом был разрезан на пластины толщиной ~ 3 mm, которые с целью снятия напряжений и гомогенизации состава были отожжены в вакууме при 1173 K в течение 6 h. Для исследований физических свойств TiNi были отобраны пять образцов.

Экспериментальные результаты получены с применением рентгенофазового анализа и методом измерений

магнитной восприимчивости (МВ). Рентгенофазовый анализ осуществлялся дифрактометрическим методом на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-2.0 в медном K α излучении.

Известно, что мартенситное превращение в TiNi сопровождается заметным изменением МВ [2,3]. В связи с этим метод измерения МВ был использован в области температур 77–400 K. Измерения МВ проводились относительным методом Фарадея с помощью электронных микровесов.

В предыдущей работе [4] изучено воздействие однородного магнитного поля на процесс фазового превращения в сплавах TiNi. В настоящей работе исследовано влияние длительной экспозиции (~ 200 h) в постоянном неоднородном магнитном поле ($dH/dx = 0.5 \text{ T/mm}$) на перераспределение в образцах TiNi содержания аустенитной и мартенситной фаз. Неоднородное магнитное поле создавалось встречным расположением полюсов магнитов.

Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a* приведены результаты рентгенофазового анализа образцов TiNi до обработки в магнитном поле. Как видно из рисунка, образцы состоят из следующих фаз: аустенитной — 55 wt.%, мартенситной — 45 wt.%.

Рентгенографические исследования пластин TiNi, обработанных в неоднородном магнитном поле, свидетельствуют об уменьшении доли аустенита от 55 до 49%, содержание мартенсита также уменьшилось от 45 до 16%. При этом обнаружены новые фазы: Ti₂Ni, Ni₃Ti и кислородная η — фаза Ti₄Ni₂O (рис. 1, *b*).

На рис. 2 (кривая *a*) представлены типичные температурные зависимости МВ исходных образцов TiNi, полученные в процессе охлаждения. Обращает на себя внимание тот факт, что МВ всех исследованных кристаллов парамагнитна во всем температурном диапазоне

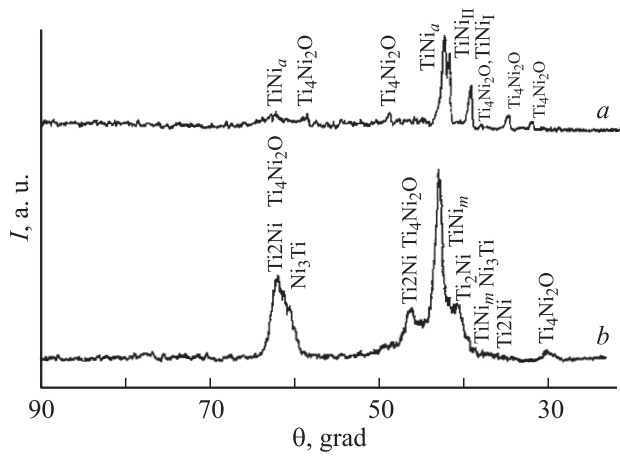


Рис. 1. Сравнение дифрактограмм сплавов TiNi при комнатной температуре: *a* — исходный TiNi; *b* — после экспонирования в неоднородном магнитном поле.

измерений. Оказалось, что неустойчивость кристаллической решетки, связанная с протеканием мартенситного превращения, приводит к уменьшению χ в интервале 200–300 К. Началу превращения при охлаждении предшествует плато $\chi(T)$. На отсутствие ориентационного парамагнетизма в исходных образцах TiNi указывает тот факт, что при $T < 200$ К МВ не зависит от температуры.

При анализе МВ переходных *d*-металлов, не обладающих собственным магнитным моментом, принимают во внимание следующие аддитивные составляющие: $\chi = \chi_l + \chi_c$, где χ_l — диамагнитная восприимчивость ионного остова (в переходных металлах вклад χ_l пренебрежимо мал); χ_c — МВ носителей тока. МВ TiNi „обязана“ парамагнетизму Паули, величина которого определяется плотностью состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ — $\chi_c = \mu_B^2 N(E_F)$ — и практически не зависит от температуры. При мартенситном превращении может происходить снижение плотности состояний $N(E_F)$ в мартенситной фазе, приводящее к уменьшению парамагнетизма χ_c [4,5].

После экспонирования образцов в неоднородном внешнем магнитном поле наблюдается температурная зависимость МВ TiNi. Кривая *b* (рис. 2) демонстрирует, что с понижением температуры возрастает вклад ориентационного парамагнетизма в МВ. Согласно литературным данным [1,6], температурная зависимость МВ TiNi связывается с существованием в образце фаз Ti₂Ni, Ni₃Ti. Строго говоря, вторые фазы обычно присутствуют в небольших количествах и в интервале гомогенности. Их объем зависит от термообработки соединения и может регулироваться.

Для описания экспериментальной (χ_{exp}) кривой *b* (рис. 2) МВ TiNi можно представить в виде суммы следующих вкладов: $\chi_{\text{exp}} = \chi_A + \chi_{\text{imp}}$, где χ_A — температурно-независимая МВ; $\chi_{\text{imp}} = N_{\text{imp}} \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3kT}$ — МВ

примесных центров; N_{imp} , μ_{eff} — концентрация и эффективный магнитный момент примесных центров соответственно.

Из зависимости $\chi_{\text{exp}} = f(1/T)$ экстраполяцией к $T \rightarrow \infty$ была определена температурно-независимая часть МВ: $\chi_A = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, что близко к значению МВ аустенитной фазы.

Предполагается, что ориентационный парамагнетизм χ_{imp} , подчиняющийся закону Кюри, обусловлен фазами Ti₂Ni и Ni₃Ti. По данным рентгеноструктурного анализа, содержание этих фаз в образце $\sim 20\%$, что составляет $N_{\text{imp}} = 1.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Зная величины χ_{imp} и N_{imp} , можно определить эффективный магнитный момент примесного центра: $\mu_{\text{eff}} = 0.7 \mu_B$, что близко к значению магнитного момента никеля: $\mu_{\text{Ni}} = 0.6 \mu_B$.

По нашему мнению, температурная зависимость МВ TiNi обязана наличию в образцах фазы Ni₃Ti, которая появляется после экспонирования TiNi в неоднородном магнитном поле. Этот вывод подтверждается измерениями МВ другой обнаруженной нами фазы — Ti₂Ni. Исходный материал — порошок, отожженный при 850°C, имеет практически не зависящую от температуры МВ со значением $\chi = (4.2\text{--}4.4) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$, т. е. на порядок

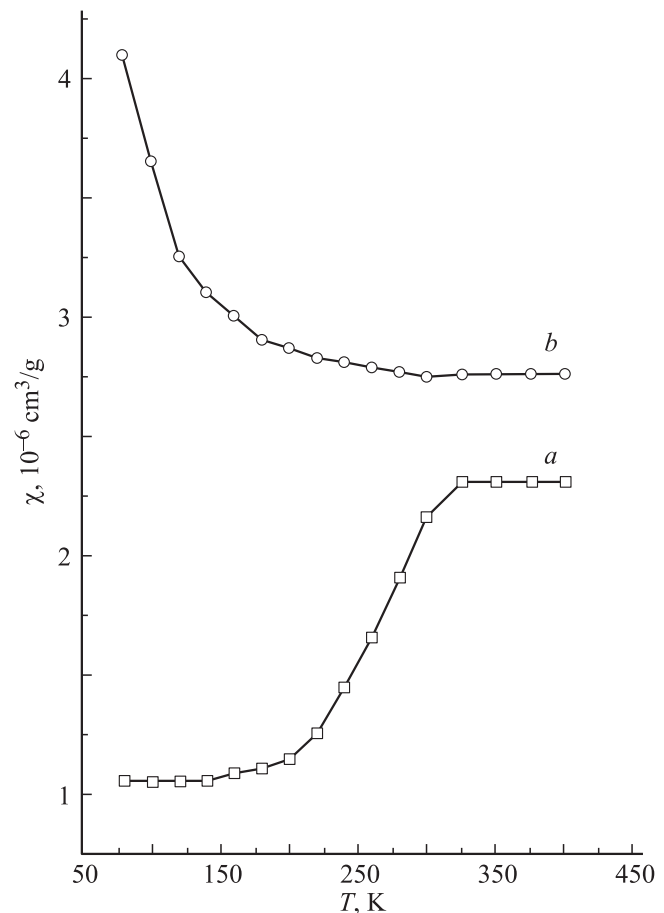


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости при охлаждении сплавов TiNi: *a* — исходный образец; *b* — после экспонирования в неоднородном магнитном поле.

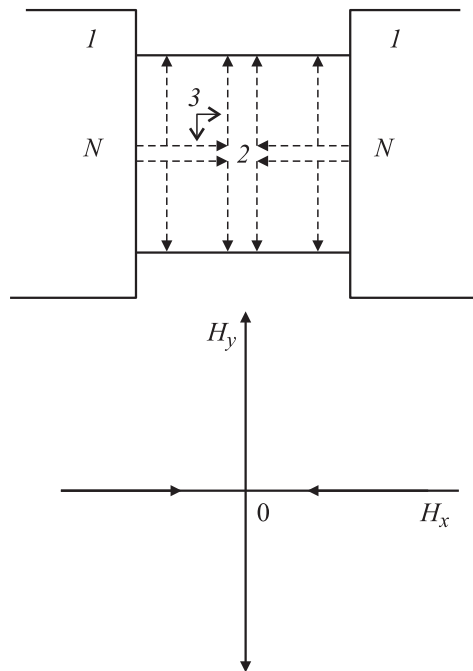


Рис. 3. Модель распределения неоднородного магнитного поля в образце: 1 — магниты, 2 — образец, 3 — направление силовых линий магнитного поля.

меньше, чем экспериментально измеренное значение МВ TiNi.

Необходимо отметить, что образование фазы Ni₃Ti предполагает наличие фазы Ti₃Ni. Последняя метастабильна, но почти всегда присутствует в никелиде титана за счет ее стабилизации примесями внедрения (кислородом, азотом) и имеет состав Ti₄Ni₂(O,N). Данная фаза изоморфна Ti₂Ni и по величине параметра решетки практически не отличается от нее. Экспериментальные результаты, полученные при изучении кинетики окисления TiNi [7], и данные послойного фазового анализа [8] свидетельствуют о том, что даже при низких температурах присутствие кислорода в системе вызывает образование фазы на основе Ti₂Ni, содержащей кислород и соответствующего количества Ni₃Ti.

Для объяснения эффекта влияния неоднородного магнитного поля на фазовый состав интерметаллида TiNi можно высказать следующие предположения. На рис. 3 показано условное изображение распределения магнитного поля в образце при однополярном (N–N) расположении магнитов. При этом красными эффектами пренебрегаем, поскольку размеры измеряемых образцов значительно (примерно на порядок) меньше геометрических размеров магнитов. Стоит обратить внимание на тот факт, что в направлении y магнитное поле меняет направление (H) → (–H).

Между неоднородно намагниченными областями будет действовать сила, величина которой определяется

градиентом магнитной энергии:

$$F = \chi V H \frac{\Delta H}{\Delta y},$$

где χ — МВ образца (в безразмерных единицах), Δy — область, в пределах которой магнитное поле меняет направление (+) → (–), ΔH изменение магнитного поля равно (+H) – (–H) = 2H, V — объем образца.

Для нашего случая используем следующие значения параметров: $\chi \sim 2 \cdot 10^{-5}$; $H = 0.5$ Т; $\Delta H = 1$ Т; $\Delta y \sim 10^{-6}$ см; $V = 0.3$ см³. Тогда $F \sim 3 \cdot 10^8$ [dyn], или для магнитного давления $P_m = F/S \sim 3 \cdot 10^8$ [dyn/cm²], где $S = 1$ см² — площадь границы раздела между неоднородно намагниченными областями образца.

Предположим, что под воздействием давления P_m объем материала увеличивается на ΔV . Упругое давление, которое при этом возникает, стремится сократить объем и при малых значениях ΔV представляется выражением [9]: $P_m = -B \frac{\Delta V}{V}$, где $B \sim 6.7 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² — модуль всестороннего сжатия [10], V — нормальный объем образца при отсутствии внешних воздействий. Тогда $\frac{\Delta V}{V} \sim 4.5 \cdot 10^{-4}$ и можно оценить изменение параметра решетки TiNi:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \beta T,$$

где $\beta \sim 10^{-6}/K$ — коэффициент теплового расширения TiNi [1,11]. „Температура“, отвечающая такому локальному увеличению постоянной решетки, имеет величину ~ 150 К.

С позиций приведенных выше рассуждений следует, что при экспонировании образцов в неоднородном магнитном поле в сплавах существуют области, в которых возможно образование фаз Ti₂Ni, Ni₃Ti с более высокими значениями парамагнитной восприимчивости. По нашему мнению, причина образования этих фаз — неоднородная намагниченность образцов и как следствие — появление магнитного давления с дальнейшей деформацией решетки.

Список литературы

- [1] Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом „памяти“. М.: Наука, 1977. 178 с.
- [2] Лашкарев Г.В., Бродовой А.В., Солонин С.М., Мартынова И.Ф., Радченко М.В., Мирец А.Л., Гончарук Н.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 2. С. 658–661.
- [3] Лашкарев Г.В., Бродовой А.В., Гончарук Н.В., Зыков Г.А., Мартынова И.Ф., Мирец А.Л., Скороход В.В., Солонин С.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 5. С. 1619–1621.
- [4] Бродовой А.В., Бунчук С.Г., Скороход В.В. // Материаловедение. 2010. № 6. С. 2–5.
- [5] Немошкаленко В.В., Жалко-Титаренко А.В. Фазовые превращения мартенситного типа. Киев: Наук. думка, 1993. С. 25.
- [6] Stucki F., Schlapbach L. // J. Less-Common. Met. 1980. Vol. 17. N 1. P. 143.

- [7] *Чуприна В.Г.* Изучение процесса окисления никелида титана. Кинетика // Порошковая металлургия. 1989. № 4. С. 75–80.
- [8] *Чуприна В.Г.* Изучение процесса окисления никелида титана. Фазовый состав // Порошковая металлургия. 1989. № 6. С. 57–61.
- [9] *Френкель Я.И.* // Введение в теорию металлов. М.: Физматлит, 1958. С. 234.
- [10] *Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И.* Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. 80 с.
- [11] *Гюнтер В.Э., Котеню В.В., Миргазизов М.Э.* Сплавы с памятью формы в медицине. Томск: Изд-во Томского университета, 1986. 208 с.