

УДК 669.15.24.295:669.017.3

©1995

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПОРОШКОВОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TiFe И ВЛИЯНИЕ НА НЕЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

*А.В.Бродовой, Т.И.Братанч, Г.В.Лашкарев, И.Ф.Мартынова,
В.В.Скорозод, С.М.Солонин*

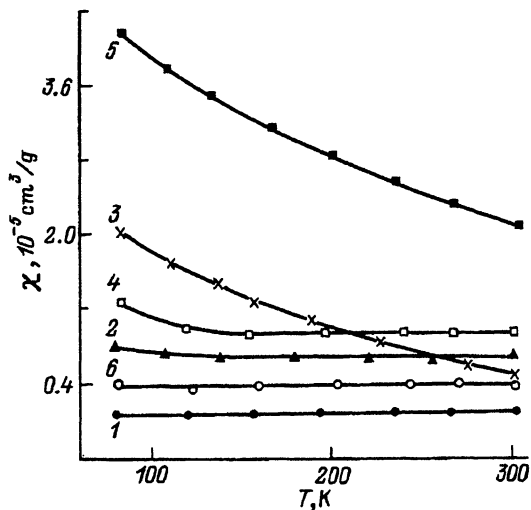
Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,
252180, Киев, Украина
(Поступила в Редакцию 21 ноября 1994 г.
В окончательной редакции 5 мая 1995 г.)

Изучены магнитные свойства интерметаллида TiFe в интервале температур 77–300 К. Экспериментально установлено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости TiFe обусловлена наличием кислородосодержащих фаз и существенно зависит от условий приготовления материала.

Ранее нами было показано [1–4], что механическая деформация и отжиг вызывают существенные изменения магнитной восприимчивости (МВ) порошкового интерметаллида TiNi. Необходимость более детального выяснения природы этого явления побудила нас провести аналогичные исследования, используя в качестве объекта интерметаллид TiFe, в некотором отношении являющийся аналогом TiNi, но сильно отличающийся по деформируемости. В то время как TiNi имеет значительный ресурс пластичности (сначала по механизму мартенситного превращения и затем по классическим механизмам пластического течения), TiFe принадлежит к классу хрупких материалов. В связи с этим представляет интерес возможность существования зависимости МВ TiFe от деформации и отжига. Выяснению этого вопроса и посвящена настоящая статья.

Объектом исследования служил порошок, получаемый механическим измельчением слитка TiFe, сплавленного из исходных компонентов в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона и затем отожженного при 900°C. Использовали фракцию 100–200 мкм. Деформацию осуществляли прессованием в закрытой пресс-форме при давлениях 300, 500 и 1000 МПа. Прессовки были очень непрочными и легко разрушались в руках. Отжиг проводили в вакуумной печи при остаточном давлении воздуха $\sim 10^{-2}$ mm Hg.

Измерения МВ производились относительным методом Фарадея с помощью электронных микровесов с автоматической компенсацией по методике, описанной в [5].



Типичные зависимости МВ порошкового TiFe, подвергнутого механическим (1000 МПа) и термическим воздействиям.

1 — исходный материал, 2 — отожженный при 300°С, 3 — подвергнутый нагрузке 1000 МПа, 4-6 — после нагрузки 1000 МПа и отжига при 300, 500 и 900°С соответственно.

В исходном состоянии TiFe является парамагнетиком, что связано с парамагнетизмом Паули свободных носителей тока, и его МВ практически не зависит от температуры (кривая 1 на рисунке). Учитывая, что МВ большинства сплавов переходных металлов не подчиняется закону Кюри-Вейсса и что плотность состояний на уровне Ферми у них весьма высокая, в [6] сделан вывод о том, что *d*-электроны почти во всех переходных металлах в значительной степени коллективизируются, образуя сложную энергетическую полосу гибридных *s*-, *p*- и *d*-электронов. Рассмотрим влияние деформации и термической обработки на МВ TiFe.

Деформация исходных образцов TiFe прессованием под давлением 300, 500 и 1000 МПа приводит к увеличению их парамагнетизма (см. таблицу) и появлению существенной зависимости МВ от температуры (кривая 3 на рисунке). Рисунок является типичным и представляет температурные зависимости МВ в функции давления и температуры отжига.

Анализ экспериментальных данных МВ (χ_{exp}) удобно проводить в предположении от аддитивности вкладов

$$\chi_{\text{exp}} = \chi_L + \chi_{\text{or}},$$

где χ_L — температурно-независимая часть МВ TiFe, включающая МВ кристаллической решетки, спиновый парамагнетизм Паули коллективизированных электронов, ван-Флековский поляризационный парамагнетизм и МВ дефектов; $\chi_{\text{or}} = C/T$ представляет собой МВ локализованных электронов, принадлежащих как металлам матрицы, так и парамагнитным примесям в них.

Из зависимости $\chi_{\text{exp}} = f(1/T)$ экстраполяцией к $T \rightarrow \infty$ определена χ_L образцов TiFe (см. таблицу). Видно, что с увеличением нагрузки χ_L уменьшается. По-видимому, при деформации происходит уменьшение плотности состояний на поверхности Ферми вследствие изменения межатомных расстояний.

Появление ориентационного парамагнетизма в порошковом интерметаллиде TiFe, по нашему мнению, связано с влиянием поверхности

Магнитная восприимчивость ($\chi \cdot 10^6$, см³/г)
 порошкового интерметаллида TiFe (исходного,
 после нагрузки и отжига 300, 500 и 900°С)

Нагрузка, МПа	χ_{exp} , 77 К	χ_L	χ_L		
			300°С	500°С	900°С
0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
300	6.5	4.4	4.0	12.0	2.8
500	9.7	3.5	6.4	13.0	3.0
1000	20.0	2.0	7.0	14.0	4.0

и увеличением количества оксидных фаз. Действительно, процесс деформирования TiFe происходит по механизму хрупкого разрушения и сопровождается измельчением частиц и созданием новых активных поверхностей. Известно, что TiFe активно взаимодействуют с кислородом, при этом ввиду очень низкой его растворимости TiFe склонен к образованию тройных фаз.

Кислородные фазы были предметом многочисленных исследований в связи с важностью их роли в активации поглощения водорода [7,8]. Данные этих исследований как в отношении состава, так и в отношении свойств оксидных фаз весьма противоречивы, что объясняется многообразием неравновесных и равновесных соединений, образование которых обусловлено условиями проведения эксперимента.

Выполненный нами рентгеновский анализ на дифрактометре ДРОН-3 в $C_{0K_{\alpha}}$ -излучении показал изменение в фазовом составе материала уже на стадии измельчения слитка в порошок. С увеличением давления прессования возрастает количество стабилизированной кислородом фазы, близкой по составу к Ti_4Fe_2O , и сопутствующей ей фазы Fe_2Ti .

Таким образом, измельчение частиц по механизму хрупкого разрушения и взаимодействие вновь образующейся свободной поверхности с кислородом приводят к образованию достаточно большой массовой доли новых фаз, так что они обнаруживаются методами рентгеноструктурного анализа. Процесс этот интенсифицируется с увеличением давления прессования.

Термическая обработка в вакууме исходного образца TiFe при 300°С повышает его независимую от температуры парамагнитную восприимчивость, а для деформированных образцов она зависит от температуры немонотонным образом, достигая максимальных значений в области 500°С (см. таблицу и рисунок). По-видимому, в процессе термообработки продолжают процессы с участием кислорода. Рентгеновские данные свидетельствуют об увеличении содержания фазы состава Ti_4Fe_2O при переходе от температуры отжига 300 к 500°С.

Не исключено также образование рутила $n-TiO_2$ по механизму, описанному в [7] ($2TiFe + O_2 \rightarrow Fe_2Ti + TiO_2$), в количествах, которые затруднительно обнаружить методами рентгеноструктурного анализа. Появление фаз TiO_2 и Fe_2Ti должно существенно влиять на МВ TiFe. Согласно данным [9], Fe_2Ti является антиферромагнетиком с температурой Нееля $\sim 8^\circ\text{C}$, хотя если фаза Fe_2Ti образуется в диспергированном состоянии, то она может не проявлять антиферромагнитных

свойств. Окисел переменного состава TiO_{2-x} [10] является парамагнетиком со свойствами, сильно зависящими от содержания кислорода. Действительно, отжиг в вакууме при повышении температуры (в нашем случае до $500^\circ C$) должен приводить к диспропорционированию TiO_{2-x} (увеличению x), что вызывает рост парамагнетизма (вследствие увеличения концентрации ионов Ti^{3+}).

Отметим, что авторы [11] связывают ориентационный парамагнетизм $TiFe$ с образованием в поверхностном слое ферромагнитных кластеров Fe при окислении другого компонента интерметаллида. То обстоятельство, что при измерении намагниченности $TiFe$ при 78 и $300 K$ мы не обнаружили полевых зависимостей χ , указывает на отсутствие в этом соединении включений железа.

При последующем вакуумном отжиге при $900^\circ C$ исчезает ориентационный парамагнетизм для всех измеренных образцов (см. рисунок), что, по нашему мнению, связано с удалением парамагнитных фаз из объема материала. Однако такой отжиг не обеспечивает полного восстановления исходного значения $MV TiFe$. Несмотря на то что столь высокая температура должна была бы приводить к отжигу дефектов кристаллической структуры, приобретенных в результате деформации, образуемая структура не идентична исходной.

На основании полученных результатов можно заключить, что в отличие от никелида титана, имеющего высокий ресурс деформируемости, хрупкий интерметаллид $TiFe$ обнаруживает зависимость MV от механических и термических воздействий, связанную с примесью кислорода. При этом количество и состав образующихся кислородосодержащих парамагнитных фаз определяются величиной внешней нагрузки и температурой отжига, причем влияние их не идентично, а зависимость MV от температуры отжига носит немонотонный характер.

Список литературы

- [1] Лашкарев Г.В., Солонин С.М., Бродовой А.В., Мартынова И.Ф., Мирец А.Л., Гончарук Н.В. ФТТ **34**, 2, 658 (1992).
- [2] Бродовой А.Ф., Гончарук Н.В., Зыков Г.А., Лашкарев Г.В., Мартынова И.Ф., Мирец А.Л., Скороход В.В., Солонин С.М. ФТТ **34**, 5, 1609 (1992).
- [3] Лашкарев Г.В., Бродовой А.В., Гончарук Н.В., Мартынова И.Ф., Мирец А.Л., Скороход В.В., Солонин С.М. Физ. и техн. высоких давлений **3**, 2, 54 (1993).
- [4] Бродовой А.В., Гончарук Н.В., Лашкарев Г.В., Мартынова И.Ф., Мирец А.Л., Скороход В.В., Солонин С.М. Порошковая металлургия, **4**, 79 (1993).
- [5] Lashkarev G.V., Migley D.F., Shevchenko A.D. Phys. Stat. Sol. (b) **63**, 4, 663 (1974).
- [6] Дехтяр Н.Я., Немошкаленко В.В. Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и их сплавов. Киев (1971). Гл. 6. С. 231-289.
- [7] Schober T., Westlake D. Scr. Metall. **15**, 913 (1981).
- [8] Rupp B. J. Less.-Comm. Met. **104**, 61 (1984).
- [9] Brown P.J., Deportes J., Ouladdiaf B. J. Phys. **4**, 49, 10015 (1992).
- [10] Grant F.A. Rev. Mod. Phys. **31**, 3, 646 (1959).
- [11] Tucki F.S., Scholopbach L. J. Less.-Comm. Met. **17**, 1, 143 (1980).