

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И ОБЪЕМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

© В.Н.Гришков, С.Е.Кулькова, В.П.Лапшин, О.Н.Мурыжникова,
А.И.Лотков, В.А.Гончарова*

Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук,
634048 Томск, Россия

*Институт физики высоких давлений Российской академии наук,
142092 Троицк, Московская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 23 апреля 1996 г.)

Линейным методом МТ-орбиталей (ЛМТО) рассчитано изотермическое уравнение состояния $B2$ -фазы никелида титана. В интервале давлений до 8 GPa построена экспериментальная зависимость объемных изменений в сплаве $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и теоретических результатов.

Интерес к сплавам на основе интерметаллида $TiNi$ связан с его уникальными физико-механическими свойствами (эффект памяти формы, сверхпластичность и другие), обусловленными наличием мартенситных превращений (МП). Известно, что при охлаждении сплавы на основе $TiNi$ испытывают две последовательности МП: $B2-B19'$ и $B2-R-B19'$, где $B2$, R , $B19$ — кубическая, ромбоэдрическая и моноклинная фазы соответственно. Реализация той или иной последовательности зависит от различных факторов, в том числе от состава сплава (включая легирование другими элементами) и/или предварительной термомеханической обработки.

Для понимания свойств и природы структурных превращений в $TiNi$ на микроскопическом уровне необходимо изучение особенностей его электронной структуры (ЭС) [1]. Количество расчетов ЭС высокотемпературной кубической фазы $TiNi$, выполненных в рамках различных методов, весьма велико [1]. В то же время практически отсутствуют работы, в которых исследовались бы изменения электронного спектра и его интегральных характеристик при различных внешних воздействиях (например, давления, температуры, электронных пучков и т.п.). Имеются лишь две теоретические работы [2,3], в которых изучалась PV -диаграмма $TiNi$ в рамках методов ЛППВ и ЛМТО. В работе [2] было обнаружено изменение связности поверхности Ферми (ПФ) в

направлении $\Gamma-M$ при уменьшении параметра решетки, что соответствует понижению температуры. По мнению авторов [2], топологический переход $2\frac{1}{2}$ рода в принципе может быть причиной фазового превращения в TiNi. В [3] данные изменения ПФ в рамках ЛМТО-метода не были зафиксированы. Отмечалось, что ПФ $B2$ -фазы TiNi чрезвычайно устойчива к воздействию гидростатического давления. Экспериментальные исследования PV -зависимостей в сплавах на основе TiNi ранее не проводилось, за исключением работы [4], в которой наблюдали, что при наложении внешнего гидростатического давления упругие постоянные кубической фазы сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ ведут себя иначе, чем при изменении температуры: с повышением давления только модуль C' уменьшался, тогда как остальные модули возрастали, а при нормальном давлении при охлаждении все модули аномально уменьшаются. Было получено экспериментальное уравнение состояния при малых гидростатических давлениях до 0.6 GPa. В то же время экстраполяция этих результатов на диапазон более высоких давлений не обоснована, так как в общем случае PV -зависимости могут быть нелинейными.

Поскольку сопоставление экспериментальных данных [4] с результатами теоретических работ [2,3] затруднено (теоретические значения не могут быть выделены с необходимой точностью в области измеренных давлений), необходимо провести соответствующие расчеты PV -зависимости для $B2$ -TiNi в области реальных давлений при экспериментальных измерениях.

Таким образом, цель настоящей работы — экспериментальное и теоретическое исследование уравнения состояния $B2$ -фазы TiNi и особенностей изменения ее электронной структуры при изменении гидростатического давления.

1. Материалы и методика исследований

Экспериментальное исследование PV -диаграммы для $B2$ -фазы сплава TiNi эквиатомного состава связано с дополнительными техническими трудностями, так как измерения при этом необходимо проводить при повышенных температурах (при температурах до 390 K и нормальном давлении TiNi имеет структуру $B19'$). Поэтому измерения приведенного объема V/V_0 и нормализованного модуля объемного сжатия в зависимости от величины гидростатического давления были проведены на монокристаллах сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ (at.%), в котором при нормальных условиях существует высокотемпературная $B2$ -фаза, близкая по свойствам к $B2$ -фазе бинарного TiNi вследствие малого количества легирующего элемента. Сплав $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ был приготовлен из иодидного титана и электролитического никеля марки $H-0$. Методика приготовления исходного сплава, роста и аттестации монокристаллов, изготовления образцов и проведения измерений в интервале гидростатических давлений 0–8 GPa аналогична описанной в [5]. В работе использованы установки высокого давления типа «пьезометр» (0–2 GPa) и «гороид» (2–8 GPa). Измерения проведены ультразвуковым эхоимпульсным методом на частотах 3–10 MHz при 298 K. Относительная ошибка измерений давления составляла 1.0–1.5%. Структурные исследования и измерения объемных эффектов при мартенситных превращениях $B2-R$ и $R-B19'$ в монокристалле $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ проводили

при нормальном давлении на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2М (CuK_α -излучение) с использованием низкотемпературной приставки.

Теоретический расчет электронной структуры TiNi проводился самосогласованным линейным методом МТ-орбиталей в приближении атомной сферы (ЛМТО-ПАС) с коррекцией на их перекрывание [6]. Радиусы сфер Вигнера-Зейтца (ВЗ) выбирались одинаковыми и равными среднему ВЗ-радиусу. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось приближение Цеперлея-Алдера [7]. Самосогласование проводилось по 35, а на последних итерациях по 364 k-точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна (НЧ ЗБ) и считалось достигнутым, если изменение собственных значений энергии не превышало 0.001 Ry , а изменение давления, рассчитываемого на каждой итерации по формуле Петифора [8], — 0.3 GPa . Для построения PV -диаграммы были проведены самосогласованные расчеты ЭС $B2\text{-TiNi}$ для 25 параметров решетки. Затем зависимость давления от объема аппроксимировалась выражением

$$P(V) = A_0 + A_1 V + A_{-1}/V + A_{-3}/V^3. \quad (1)$$

Коэффициенты A_0, A_1, A_{-1}, A_{-3} подбирались методом наименьших квадратов. Равновесный параметр решетки a_0 определялся из условия $P(V) = 0$, а модуль объемного сжатия B_0 находился аналитическим дифференцированием выражения (1) в точке, соответствующей равновесному объему. Отметим, что для получения надежных значений равновесного объема V_0 из условия $P(V) = 0$ и модуля объемного сжатия $B = V dP/dV|_{V=V_0}$ требуются многократные расчеты давлений с последующей точной интерполяцией зависимости $P(V)$.

Для расчета энергии связи необходимо знать значения полной энергии E_{tot} и энергии атомов кристалла в свободном состоянии $\sum_A E_A$. Поскольку значения энергии связи равны величине порядка десятых долей ридберга, то точность расчета полной энергии кристалла и энергии атомов должна быть достаточно высокой. Однако на практике часто используют зависимость от объема не энергии, а давления, тогда энергия сцепления может быть представлена в виде

$$E_{\text{coh}} = - \int_{\infty}^{V_0} P(V) dV.$$

В этом случае не требуется расчета энергии валентных электронов и последующего ее дифференцирования по объему. Подробно методика расчета энергии сцепления изложена в [9].

2. Результаты и их обсуждение

Результаты расчета электронного энергетического спектра $B2\text{-TiNi}$ аналогичны полученным ранее в [3]. При самосогласовании нами использовались только зонные итерации. Имеется особенность в энергетическом спектре $B2\text{-TiNi}$ в направлении $\Gamma\text{-}M$ (рис. 1). В данном расчете кривые дисперсии в точке M вблизи уровня Ферми располагаются выше E_F , что приводит к появлению «дырочного кармана»

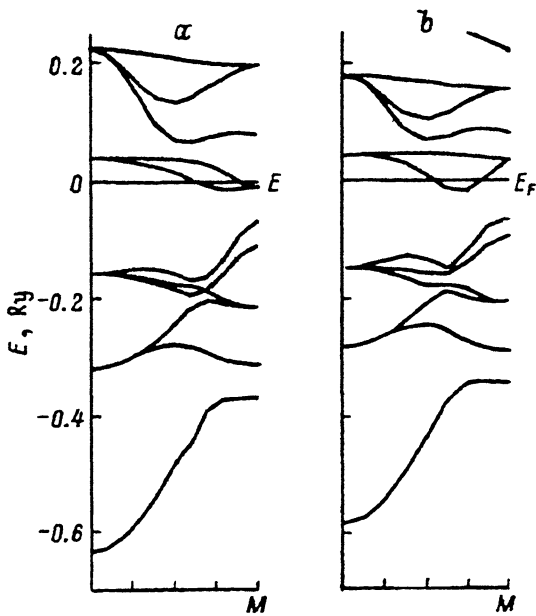


Рис. 1. Электронный энергетический спектр $B2\text{-TiNi}$ в направлении $\Gamma\text{-}M$. a — ЛМТО-расчет с использованием scaling-итераций, b — ЛМТО-расчет без scaling-итераций. Оба расчета приведены к уровню Ферми.

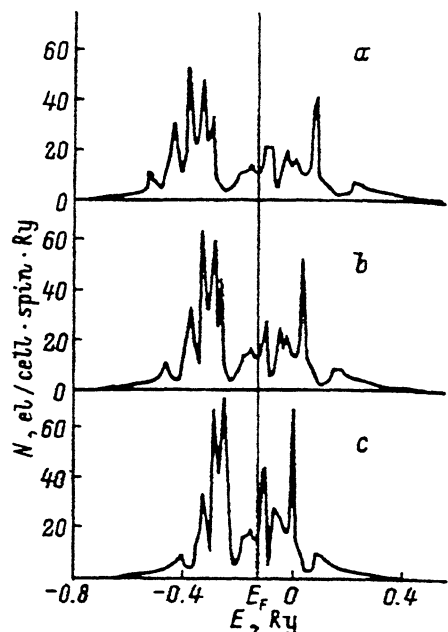


Рис. 2. Влияние гидростатического давления на полные ПЭС $B2\text{-TiNi}$. $\Delta V/V_0$ (%): a — 15.7, b — 0 (равновесный параметр решетки $a = 5.698$ а.е.), c — +20 (объемное растяжение). Уровни Ферми на рисунках совмещены.

около точки M . Расстояние между листами Γ_h и M_h поверхности Ферми, образованными состояниями седьмой энергетической полосы (h обозначает дырочный участок ПФ), несколько больше полученного ЛППВ-методом в [2]. Отметим, что даже при существенных изменениях объема наблюдается незначительное изменение формы и взаимного расположения энергетических уровней вблизи энергии Ферми. Электронный спектр под воздействием давления меняется плавно. Например, при сжатии все заполненные зоны как бы растягиваются, причем наиболее сильно давление сказывается на группе d -подзон, что является причиной изменения формы плотности состояний и значений $N(E_F)$ (см. таблицу). Однако из рис. 2 видно, что при небольших давлениях, несмотря на заметное изменение формы кривой $N(E)$, плотность электронного состояния (ПЭС) на уровне Ферми изменяется незначительно. Отметим, что энергия Ферми при растяжении понижается, спектр смещается в область низких энергий. Аналогично ведет себя параметр $(E_F - \Gamma_1)$, характеризующий ширину заполненной части валентной зоны. Занятая часть валентной зоны под воздействием давления увеличивается. Изменение объема не приводит к существенному перераспределению заряда между сферами, окружающими компоненты сплава. При воздействии гидростатического давления наблюдается уменьшение вкладов s -состояний в заряд и незначительное увеличение вклада d -состояний титана наряду с уменьшением вклада d -состояний никеля. Заряды в сферах титана и никеля равны 21.43 и 28.58 ел. при

Параметры	-5%	0	20%
a , а.у.	5.5852	5.698	6.0548
E_F , Ry	0.018	-0.027	-0.131
$(E_F - V_S)$, Ry	0.747	0.696	0.564
$(E_F - \Gamma_1)$ Ry	0.609	0.587	0.520
$(E_F - \Gamma_{12})$, Ry	0.306	0.281	0.216
$(\Gamma'_{25} - \Gamma_{12})$, Ry	0.502	0.460	0.354
$(\Gamma'_{25} - \Gamma_{12})_H$, Ry	0.146	0.134	0.101
$(\Gamma'_{25} - \Gamma_{12})_B$, Ry	0.147	0.135	0.104
E_{tot} , Ry	-43.605	-43.608	-43.542
$N(E_F)$, el./cell-Ry	22.92	24.22	29.41
n_s -Ti	0.514	0.521	0.543
n_p -Ti	0.633	0.633	0.623
n_d -Ti	2.266	2.252	2.235
n_{tot} -Ti	3.413	3.416	3.401
n_s -Ni	0.909	0.913	0.921
n_p -Ni	0.976	0.967	0.919
n_d -Ni	8.702	8.714	8.759
n_{tot} -Ni	10.587	10.594	10.599

15% объемном сжатии и 21.40 и 28.60el. при 15% растяжении соответственно. Проведенные расчеты позволяют детально проанализировать поведение электронного спектра и его интегральных характеристик в зависимости от давления. Более подробная информация будет представлена нами в последующей статье, где будет проанализировано поведение электронных свойств сплавов ряда TiNi-TiCo-TiFe при воздействии гидростатического давления.

В настоящем расчете, как и в [3], в исследованном интервале давлений не реализуется ситуация, представленная в работе [2], когда при уменьшении параметра решетки, которое в [2] связывали с понижением температуры, соприкасаются дырочные участки поверхности Ферми в направлении Γ - M . Однако, несмотря на то что небольшие вариации постоянной решетки слабо сказываются на электронном спектре и ПФ TiNi, они существенно влияют на величину давления в кристалле.

На рис. 3 приведены PV -диаграмма и зависимость объемного модуля упругости от параметра решетки. Полученная PV -диаграмма имеет классический вид. Отметим, что форма PV -диаграммы для других β -титановых сплавов отличается лишь глубиной провала ($P_{cr} = -28.8$ GPa в случае TiNi и -33.4 GPa в случае TiFe) и более быстрой асимптотической зависимости при увеличении параметра решетки для сплавов ряда TiNi-TiCo-TiFe. Поскольку полное давление электрон-ядерной системы кристалла является взвешенной суммой парциальных давлений, соответствующих разным типам орбиталей атомов, образующих кристалл, появляется возможность выделить основные взаимодействия, ответственные за энергетику химической связи в сплавах. Характерной особенностью нашего расчета, в котором ВЗ-радиусы выбирались равными, является наличие положи-

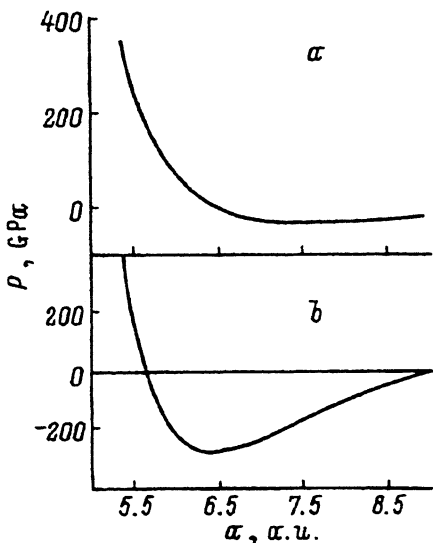


Рис. 3. Зависимость объемного модуля упругости B (а) и PV -диаграмма (б) от параметра решетки α для $B2\text{-TiNi}$.

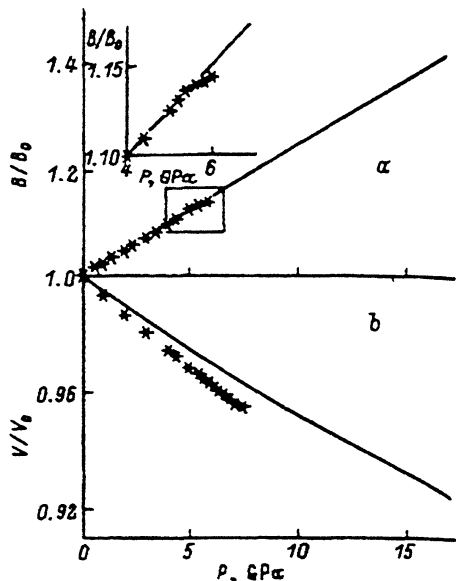


Рис. 4. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) зависимости B/B_0 (а) и V/V_0 (б) от давления для $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$.

тельного давления, соответствующего компоненту с бóльшим зарядом, и отрицательного давления, соответствующего более легкому компоненту сплава. В сплавах переходных металлов взаимное притяжение атомов, которое обеспечивается в основном за счет d -состояний, компенсируется вкладами s - и p -состояний, причем последние практически одного порядка. Сжатие кристалла приводит к увеличению перекрытия d -орбиталей соседних атомов, к понижению энергии d -зон, т.е. к отрицательному давлению, что действительно и фиксирует расчет. Поскольку вклад d -состояний в давление является основным вкладом в критическое давление (давление, при котором происходит разрыв кристалла), то сумма отрицательных давлений коррелирует с энергией гидростатического разрыва [8].

При значениях параметра решетки, бóльших соответствующего P_{cr} , значения модуля упругости становятся отрицательными, что фактически соответствует разрушению кристалла. Полученное значение теоретического равновесного параметра для TiNi $\alpha_{\text{theor}} = 5.6505$ а.у. Отличие экспериментальных значений параметров решеток от рассчитанных теоретически не превышает 0.05 а.у. для всех исследованных титановых сплавов. Значение объемного модуля упругости для TiNi $B_{\text{theor}} = 182$ ГПа удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением $B_0 = 146$ ГПа [5]. Значения энергии связи E_{coh} и энергии гидростатического разрыва равны -0.506 и -0.123 Ру соответственно. Отметим, что использование интерполяционной формулы (1) при построении PV -диаграммы приводит к лучшим результатам, если определены значения давления вблизи P_{cr} . Расчетные значения энергии связи и энергии гидростатического разрыва по результатам точной PV -диаграммы и интерполированной по формуле (1) отличаются в пределах допустимой точности расчетов.

На рис. 4, *a*, *b* представлены экспериментальные зависимости B/V_0 и V/V_0 для сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$, а также теоретически рассчитанные для $B2-TiNi$. Из рис. 4, *a*, *b* видно, что для сплавов на основе $TiNi$ экспериментальная и теоретическая зависимости совпадают с достаточно высокой точностью ($\sim 1\%$), особенно в интервале давлений до 4 ГПа. Различие между теорией и экспериментом слабо нарастает с увеличением давления и обусловлено в основном следующими естественными причинами.

Известно, что воздействие давления может смещать температуру начала превращений сдвигового типа $B2-R$, $R-B19'$ и $B2-B19'$, причем данные о характере смещения температур этих превращений пока немногочисленны и противоречивы [10]. В то же время для корректного сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей необходимо иметь представление об области существования $B2$ -фазы при повышенных давлениях. Такая информация может быть получена из одновременной регистрации V/V_0 , B/B_0 и упругих постоянных в зависимости от давления. Барические зависимости упругих констант C_{11} , C_{12} , C_{44} и C' сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ представлены ранее в [4] (в настоящей работе и в [4] исследования выполнены на одном и том же образце). В области фазовых переходов сдвигового типа в сплавах на основе $TiNi$ температурные [11] и барические [12] зависимости упругих модулей имеют характерные аномалии, причем минимум C' обычно совпадает с температурой T_R начала МП $B2-R$.

Из данных [5] и рис. 4 следует, что выше 4 ГПа реализуется фазовый переход. Характер изменения структуры при этом пока не идентифицирован прямыми структурными методами непосредственно под давлением. Наиболее вероятно, что он подобен МП $B2-B2+R-R$, которое реализуется в данном сплаве при нормальном давлении в процессе охлаждения ниже $T_R = 281$ К. Рентгеноструктурные исследования показали, что температурный интервал двухфазности $B2+R$ при нормальном давлении равен приблизительно десяти градусам. С учетом того, что для сплавов $Ti(Ni, Fe)$ с 2–3 at.%Fe $dT_R/dP \approx 4.5$ К/ГПа [10,13], при комнатной температуре и давлениях выше ~ 5.4 – 6.0 ГПа, где наблюдается аномалия константы C_{44} [12], переход к структуре R -фазы должен завершиться полностью во всем объеме образца. Однако из рис. 4, *b* видно, что выше ~ 5.4 ГПа изменения характера зависимости V/V_0 незначительны. Отсутствие в монокристалле $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ изменений $\Delta V/V$ (с точностью до $\pm 0.2\%$) не только при МП $B2-R$, но и при переходе $R-B19'$ подтвердилось рентгеноструктурными исследованиями, выполненными в процессе охлаждения при нормальном давлении. Эти результаты также хорошо согласуются с оценкой $\Delta V/V = -0.02$ при МП $B2-R$ в сплаве $Ti_{50}Ni_{48}Fe_3$ [13].

Таким образом, высокотемпературная $B2$ -фаза существует в сплаве $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ при увеличении давления до 4 ГПа и в ней наблюдаются типичные для предпереходных явлений зависимости упругих постоянных [5]. В сплавах на основе $TiNi$ объемные эффекты, связанные с развитием в $B2$ -фазе предпереходных явлений, практически отсутствуют, что способствует хорошему согласию между экспериментальными и рассчитанными $V(P)/V_0$ зависимостями. В то же время из результатов данной работы следует важный в практическом отношении вывод

о том, что PV -зависимость для $B2$ -фазы сплавов на основе $TiNi$ можно использовать на практике для оценки с приемлемой точностью ($\sim 1\%$) объемных эффектов при повышении гидростатического давления и в той области давлений, где наблюдаются искажения ее структуры в процессе превращений сдвигового типа (по крайней мере до 10 GPa).

Более подробный анализ PV -зависимостей и их соответствия различным существующим моделям уравнения состояния твердых тел будет проведен в дальнейшем.

Авторы выражают признательность сотрудникам Института физики высоких давлений РАН Е.В. Чернышевой и В.К. Луйху за помощь в проведении экспериментальных исследований объемных изменений в зависимости от давления.

Список литературы

- [1] A.I. Lotkov. Proc. Int. Symp. Shape Memory Materials'94. Beijing. China. (1994). Int. Acad. Publ. (1994). P. 24-30.
- [2] В.В. Немошкаленко, М.Л. Миллер, В.В. Антонов. Металлофизика 9, 3, 119 (1987).
- [3] В.В. Кальчихин, С.Е. Кулькова, О.Н. Мурыжникова. Изв. вузов. Физика. (Деп. в ВИНТИ, рег. № 244-В90) 36 (1990).
- [4] А.И. Лотков, В.А. Гончарова, В.П. Лапшин, В.Н. Гришков, М.Н. Подлевских. ДАН 330, 2, 191 (1993).
- [5] А.И. Лотков, В.А. Гончарова, В.П. Лапшин, В.Н. Гришков, М.Н. Подлевских. ФТТ 35, 11, 2885 (1993).
- [6] O.K. Anderson. Phys. Rev. B12, 8, 3060 (1975).
- [7] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. 45, 7, 566 (1980).
- [8] D.J. Pettifor. Commun. Phys. 1, 141 (1976).
- [9] А.Л. Ивановский, В.П. Жуков, В.А. Губанов. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. Наука. М. (1990). С 14-19.
- [10] V.F. Chernenko. J. de Phys. IV Col. C2. 5, C2-77 (1995).
- [11] А.И. Лотков, А.В. Кузнецов. ФММ 66, 5, 903 (1988).
- [12] А.И. Лотков, В.А. Гончарова, В.П. Лапшин, Е.В. Чернышева, В.Н. Гришков, Д.П. Дмитриев. ДАН 348, 2, 187 (1995).
- [13] И.Г. Закревский, В.В. Кокорин, В.А. Черненко, В.М. Качалов. Металлофизика 9, 1, 107 (1987).