

19
Влияние пластической деформации кручением на теплоемкость сплава Ni_{50.5}Ti_{49.5}

© Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин

Институт физики металлов УрО РАН,
 Екатеринбург, Россия
 E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 19 июля 2011 г.
 В окончательной редакции 12 сентября 2011 г.)

Измерена теплоемкость сплава Ni_{50.5}Ti_{49.5} в микрокристаллическом и аморфно-нанокристаллическом состояниях в интервале $2 \leq T \leq 310$ К. Обсуждается изменение электронного и решеточного вкладов в $C_p(T)$ в результате интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением в сплавах с эффектом памяти формы.

Исследования сплавов с эффектом памяти формы на основе никелида титана показывают (см., например, работу [1] и ссылки в ней), что в результате интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением (КВД) в наковальнях Бриджмена микрокристаллическая структура исходных образцов переходит в аморфно-нанокристаллическое состояние. При этом происходит существенное изменение электронных и решеточных свойств сплавов. В результате воздействия КВД величина удельного электросопротивления возрастает в несколько раз, а зависимость $\rho(T)$ при температурах ниже комнатной характеризуется отрицательным наклоном. Исследования магнитной восприимчивости и оптических свойств указывают на то, что после КВД в сплавах происходит уменьшение величины плотности состояний на уровне Ферми $n(E_F)$. Однако наблюдаемые при этом изменения термоэдс S и коэффициента Холла R_0 в двухзонной модели Мотта не согласуются с результатами магнитных и оптических исследований. Поведение физических свойств пластически деформированных сплавов свидетельствует о подавлении в них мартенситного превращения, с которым обычно связывают эффекты памяти формы.

В настоящей работе исследуется изменение теплоемкости $C_p(T)$ сплава Ni_{50.5}Ti_{49.5}, обладающего эффектами памяти формы, в результате его атомного и структурного разупорядочения путем кручения под давлением 6 ГПа на пять оборотов наковален Бриджмена при комнатной температуре. Измерения $C_p(T)$ проводились при охлаждении образцов от 310 до 2 К на установке PPMS-9 фирмы Quantum Design (США) в отделе магнитных измерений Института физики металлов УрО РАН. Исходные образцы были получены из компонентов чистотой 99.99% методом электродуговой плавки в гелиевой атмосфере. Элементный состав примесей, содержащихся в сплаве по данным химического анализа, следующий (wt.%): С = 0.0372, S = 0.0001, O₂ = 0.0167, N = 0.0003. Более подробно методика получения сплавов описывается в [1,2]. Исследования влияния пластической деформации на тепловое расширение,

кинетические, магнитные и оптические свойства этого сплава приведены в [1].

Результаты измерений $C_p(T)$ исходного (микрокристаллического, со средним размером зерна 40 μm) и пластически деформированного (аморфно-нанокристаллического) сплавов Ni_{50.5}Ti_{49.5} показаны на рис. 1 и 2. Из данных, приведенных на рис. 1, а, видно, что в пределе наиболее низких температур ($2 \leq T \leq 30$ К) теплоемкость исходного сплава описывается стандартным выражением

$$C_p = \gamma T + \beta T^3. \tag{1}$$

Здесь коэффициент $\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) = 2 \text{ mJ/g-atom} \cdot \text{K}^2$ характеризует электронную, а $\beta = \frac{12}{5} \pi^4 N_A k_B / \theta_D = 6.58 \cdot 10^{-5} \text{ mJ/g-atom} \cdot \text{K}^4$ — решеточную (дебаевскую) составляющую, k_B — константа Больцмана, N_A — число Авогадро. Эти значения коэффициентов γ и β удовлетворительно согласуются с полученными в [3]. Отсюда вычисляются значения плотности электронных состояний на уровне Ферми $n(E_F) = 0.85 \text{ state/eV} \cdot \text{atom}$ и температуры Дебая $\theta_D = 309 \text{ K}$. В [4] приводятся результаты электронных зонных расчетов, которые дают довольно широкий спектр значений $n(E_F)$ для сплава эквивалентного состава NiTi в низкотемпературной B19'-фазе. Определенное нами значение $n(E_F)$ для исходного микрокристаллического сплава Ni_{50.5}Ti_{49.5}, имеющего при низких температурах мартенситную B19'-структуру, наиболее близко совпадает с результатами, полученными в [5–7]. Однако величина плотности состояний на E_F , определенная по низкотемпературной теплоемкости для исходного сплава Ni_{50.5}Ti_{49.5}, примерно в 3–4 раза меньше значения $n(E_F)$, которое следует из измерений магнитной восприимчивости [1]. Необходимо отметить, что аналогичный результат получен в [3]. Этот экспериментальный факт в [3], как и в нашем случае, можно связать с тем, что при вычислении $n(E_F)$ в восприимчивости не учитываются эффект стонеровского усиления и ван-Флековская составляющая, а в электрон-

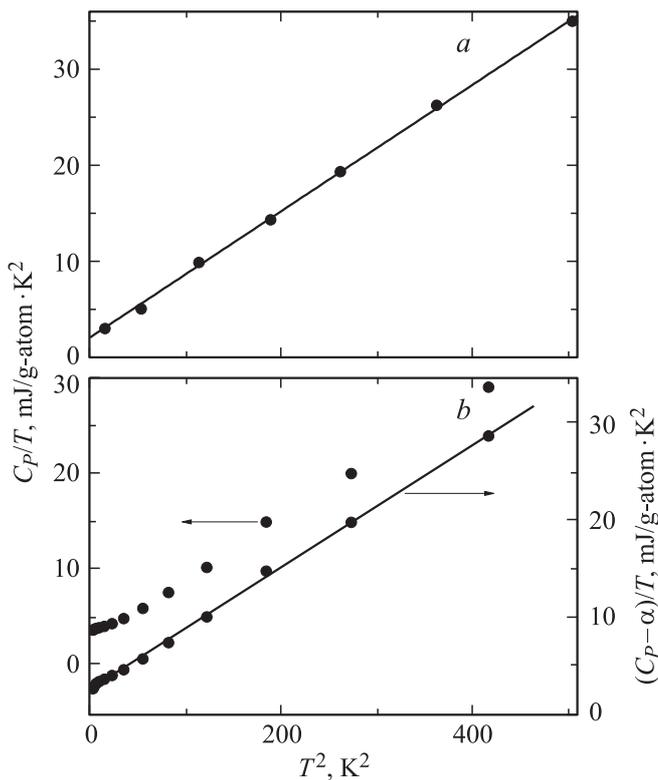


Рис. 1. Зависимости $C_p(T)$ от T^2 в исходном (а) и пластически деформированном (б) сплавах $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$. Сплошными линиями показаны результаты обработки экспериментальных данных при $T < 30$ К согласно выражениям (1) и (2) соответственно.

ной теплоемкости — эффекты электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействия.

Как видно из рис. 1, после КВД исследованного сплава поведение $C_p(T)$ в рассматриваемой низкотемпературной области существенно изменяется. Экспериментально обнаруженное отклонение низкотемпературной теплоемкости от зависимости (1) характерно для аморфных металлических систем (см., например, [8]). Обычно его связывают с появлением дополнительного вклада в $C_p(T)$, обусловленного наличием в неоднородных системах двухуровневых состояний или локальных мод колебаний с малой величиной температуры Эйнштейна. Действительно, температурная зависимость теплоемкости пластически деформированного сплава $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ в пределах погрешности измерений описывается выражением, учитывающим подобный температурно-независимый эйнштейновский вклад α ,

$$C_p = \alpha + \gamma T + \beta T^3. \quad (2)$$

Определенные при этом значения коэффициента γ примерно на 20% превышают его величину для исследованного сплава в исходном состоянии. Подобное изменение коэффициента γ обычно имеет место при атомном разупорядочении сплавов из-за размытия особенностей

кривой плотности состояний $n(E)$ вблизи E_F . Необходимо отметить, что такое заключение согласуется с результатами измерений термоэдс и эффекта Холла, проведенных ранее в рассматриваемом сплаве [1]. Возрастание коэффициента γ в результате КВД свидетельствует об увеличении электронного вклада в общую энергию сплава и, как следствие, о возрастании его структурной неустойчивости. В частности, это может быть одной из причин, приводящих к перестройке структуры от аморфно-нанокристаллической к субмикроструктурной при нагреве пластически деформированного сплава до сравнительно низких температур $T \sim 550$ К (см., например, работу [1] и ссылки в ней). В то же время величина θ_D , определенная по результатам измерений низкотемпературной теплоемкости, после пластической деформации сплава $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ практически не изменяется.

Из данных, приведенных на рис. 2, а, видно, что во всем исследованном интервале температур зависимость $C_p(T)$ исходного сплава $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ в основном описывается суммой электронного и решеточного (дебаевского) вкладов, определенных в низкотемпературном пределе.

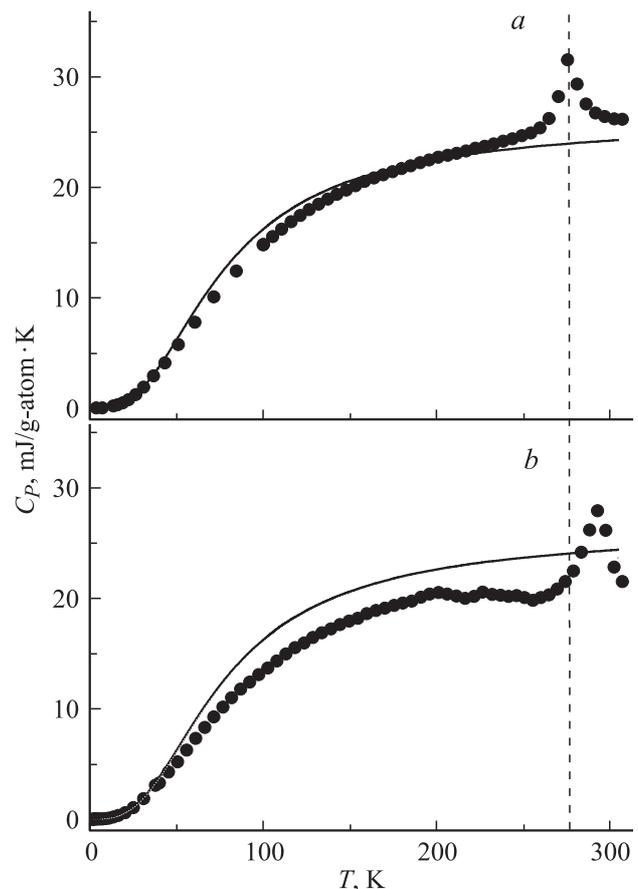


Рис. 2. Теплоемкость сплава $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ в исходном состоянии (а) и после КВД (б). Сплошные линии показывают расчетные зависимости суммарного дебаевского и электронного вкладов, полученных из низкотемпературных измерений $C_p(T)$.

Наблюдаемое отклонение от такого поведения $C_p(T)$ в средней области температур 50–150 К естественно объясняется температурной зависимостью θ_D , т.е. отклонением вида фононного спектра от дебаевского приближения. Это отклонение можно считать незначительным. Аномалия $C_p(T)$ при 276 К обусловлена ступенчатым мартенситным превращением $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$. Для сплава эквиатомного состава NiTi подобная особенность δ -типа, соответствующая фазовому превращению первого рода, наблюдалась в [9] при температуре выше на ~ 50 К, чем в сплаве Ni_{50,5}Ti_{49,5}. При этом в [9], как и в нашем случае, характерная аномалия $C_p(T)$ реализуется на первой стадии мартенситного превращения: $B2 \leftrightarrow R$. Наблюдаемое „размытие“ δ -особенности $C_p(T)$ в сплаве Ni_{50,5}Ti_{49,5}, вероятнее всего, связано с условиями эксперимента (достаточно большой величиной изменения температуры при измерении теплоемкости: $\Delta T = 0.02T$).

Как видно из рис. 2, *b*, в отличие от микрокристаллического состояния сплава Ni_{50,5}Ti_{49,5} после его КВД экспериментальная зависимость $C_p(T)$ при $T > \theta_D/10$ в широком интервале температур лежит ниже кривой, полученной при суммировании электронного и решеточного вкладов, которые определены в пределе низких температур. Согласно [1], в результате КВД физические свойства рассматриваемого сплава наиболее существенно изменяются в области мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ из-за перехода образцов в аморфно-нанокристаллическое состояние. Обнаруженное поведение $C_p(T)$ в пластически деформированном сплаве невозможно полностью связать с характером изменения мартенситного превращения в разупорядоченном состоянии. Роль мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$ проявляется, скорее всего, только при температурах $170 < T < 270$ К, приводя к „волнистой“ зависимости $C_p(T)$. Очевидно, что значительное уменьшение теплоемкости в широком интервале температур ниже точки мартенситного превращения $B2 \rightarrow R$ в основном обусловлено поведением ее решеточной составляющей в аморфно-нанокристаллическом состоянии сплава. Это может быть связано с изменением упругих модулей, сопровождаемым резким возрастанием величины θ_D в рассматриваемой области температур. Следует отметить также, что особенность на кривой $C_p(T)$, соответствующая мартенситному превращению $B2 \rightarrow R$, после КВД смещается примерно на 17 К в область более высоких температур. Однако вид этой особенности после пластической деформации практически не изменяется, в то время как поведение других физических свойств в данной области температур претерпевает существенные изменения [1].

Таким образом, можно заключить, что после КВД сплавов с эффектом памяти формы на основе никелида титана в результате перехода их из обычного микрокристаллического в аморфно-нанокристаллическое состояние происходит значительное изменение теплоемкости в широком интервале температур. При этом наблюдается

изменение как электронного, так и решеточного вклада в теплоемкость. В то же время аномалия $C_p(T)$, соответствующая мартенситному превращению из аустенитной $B2$ - в мартенситную R -фазу, практически не меняется.

Список литературы

- [1] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Ю.В. Князев, Н.Н. Куранова. ФТТ **53**, 7, 1325 (2011).
- [2] К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, Ю. Сэкигути, Ц. Тадаки, Т. Хомма, С. Миядзаки. Сплавы с эффектом памяти формы. Металлургия, М. (1990). 224 с.
- [3] D. Abbe, R. Caudron, P. Costa. J. Phys.Colloques **39**, C6-1035 (1978).
- [4] С.Е. Кулькова, Д.В. Валуйский, И.Ю. Смолин. ФТТ **43**, 4, 706 (2001).
- [5] R.F. Hehemann, G.D. Sandrock. Scripta Met. **5**, 801 (1971).
- [6] G.M. Michal, R. Sinclair. Acta Cryst. B **37**, 1803 (1981).
- [7] В.Е. Егорушкин, В.В. Кальчихин, С.Е. Кулькова. ФТТ **33**, 7, 2129 (1991).
- [8] В.В. Немошкаленко, А.В. Романова, А.Г. Ильинский, В.В. Маслов, Д.Ю. Падерно, Ю.В. Корнюшин, Б.Г. Никитин, М.Е. Осинковский, И.Я. Дехтяр, Э.Г. Мадатова, М.А. Васильев, Т.И. Братусь, В.М. Пан, А.С. Шпигель, М.П. Воронько. Аморфные металлические сплавы. Наук. думка, Киев (1987). 248 с.
- [9] D.P. Dautovich, Z. Melkvi, G.R. Purdy, C.V. Stager. J. Appl. Phys. **37**, 6, 2513 (1966).