

Низкотемпературные аномалии физико-механических характеристик псевдоаморфного никелида титана

А.С. Бакай, В.В. Брык, В.М. Кузьменко, М.Б. Лазарева, И.М. Неклюдов,
Я.Д. Стародубов, Т.П. Черняева, В.М. Горбатенко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1 г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: mlazareva@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 22 сентября 2004 г., после переработки 29 ноября 2004 г.

Исследованы структура, механические свойства и электросопротивление кристаллического и псевдоаморфного (полученного прокаткой при 300 К на 50 и 90 %) никелида титана как в исходном состоянии, так и после различных отжигов в интервале температур 513–873 К. Установлено, что электросопротивление псевдоаморфного Ti–Ni превышает 200 мкОм·см, монотонно убывает с ростом температуры отжига и в низкотемпературной области 4,2–50 К имеет минимум ($T_{\min} = 17\text{--}19$ К). В температурном интервале 4,2–20 К обнаружена немонотонная температурная зависимость предела прочности псевдоаморфного Ti–Ni, которая возрастает с увеличением степени деформации прокаткой исследуемого материала. Проанализированы полученные результаты. Высказано предположение, что обнаруженная аномалия температурных зависимостей предела прочности и электросопротивления связаны с низкотемпературным полиаморфизмом псевдоаморфного Ti–Ni в температурном интервале 10–20 К.

Досліджено структуру, механічні властивості та електроопір кристалічного і псевдоаморфного (отриманого прокатуванням при 300 К на 50 та 90 %) нікеліду титана як в початковому стані, так і після різних відпалів у інтервалі температур 513–873 К. Встановлено, що електроопір псевдоаморфного Ti–Ni перевищує 200 мкОм·см, монотонно спадає зі зростанням температури відпалу і в низькотемпературній області 4,2–50 К має мінімум ($T_{\min} = 17\text{--}19$ К). У температурному інтервалі 4,2–20 К знайдено немонотонну температурну залежність межі міцності псевдоаморфного Ti–Ni, яка зростає зі збільшенням ступені деформації прокатуванням досліджуваного матеріалу. Проаналізовано отримані результати. Висловлено припущення, що знайдена аномалія температурної залежності межі міцності та електроопору пов'язані з низькотемпературним поліаморфізмом псевдоаморфного Ti–Ni у температурному інтервалі 10–20 К.

PACS: 62.20–x, 78.66.Jg

Введение

Никелид титана (сплав титан–никель эквивалентного состава (Ti–Ni) обладает эффектом памяти формы и является эталонным материалом при исследовании и практическом использовании этого эффекта [1,2]. В последние годы, наряду с интенсивным исследованием эффекта памяти формы, сверхупругости, сверхпластичности этого материала в кристаллическом состоянии, проводятся работы по получению Ti–Ni в аморфном и аморфно-кристаллическом со-

стояниях [3–10]. Установлено также, что Ti–Ni подвержен аморфизации под облучением [3]. Аморфизация достигается также путем сильной пластической деформации [4,5]. Значительный интерес представляет изучение свойств Ti–Ni в аморфном состоянии, в котором ближнее упорядочение распространяется на расстояние не более 3 нм.

Целью настоящей работы являлось изучение структуры, электрических и механических свойств деформированного никелида титана в интервале

температур 4,2–77 К и изменение структуры после отжига в диапазоне 513–873 К.

Материал и методики исследования

Исследования проводили на образцах в виде фольг, прошедших отжиг при 723 К в течение 1 часа (*c*-Ti–Ni). Затем эти фольги прокатывались при комнатной температуре на 50 и 90% (*d*⁵⁰-Ti–Ni и *d*⁹⁰-Ti–Ni соответственно).

Образцы для электронно-микроскопических и электронографических исследований готовили методом струйной полировки. Исследования структуры проводили на электронном микроскопе JEOL JEM-100CX при комнатной температуре как в светопольном, так и в темнопольном изображениях в рефлексах наиболее интенсивного дифракционного кольца.

При электронографическом исследовании образцов использовали два метода получения дифракционной картины: микродифракцию с участка диаметром 1 мкм и микропучковую дифракцию, позволяющую получить дифракционную картину с участка диаметром 0,1 мкм. Таким образом, получено общее представление о структуре никелида титана в отожженном и деформированном состояниях и проведено детальное исследование отдельных локальных участков.

Измерения электросопротивления проводили четырехзондовым методом в интервале температур 4,2–77 К и при температуре выше 293 К.

Исследована температурная зависимость предела прочности при одноосном растяжении со скоростью $\dot{\epsilon} \cong 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ на устройстве, описанном в [11], в интервале температур 4,2–77 К. Механические испытания проведены на пластинчатых образцах толщиной 0,2 мм для исходного состояния и 0,1 и 0,02 мм для деформированного на 50 и 90% соответственно. Ширина образцов составляла 1,5–2 мм, длина рабочей части 15 мм.

Структура никелида титана в отожженном и деформированном состояниях

Никелид титана, имеющий в отожженном состоянии интенсивно сдвойникованную структуру моноклинного мартенсита (рис. 1), деформированный при комнатной температуре на 50–90%, приобретает двухфазную (как по уровню дисперсности, так и по фазовому состоянию) структуру (рис. 2).

Микроструктура Ti–Ni в исходном (*c*-Ti–Ni)-состоянии и соответствующая ей микродифракционная картина приведены на рис. 1. Микродифракционная картина с участков диаметром 1 мкм состоит из отдельных рефлексов и прерывистых дуг.

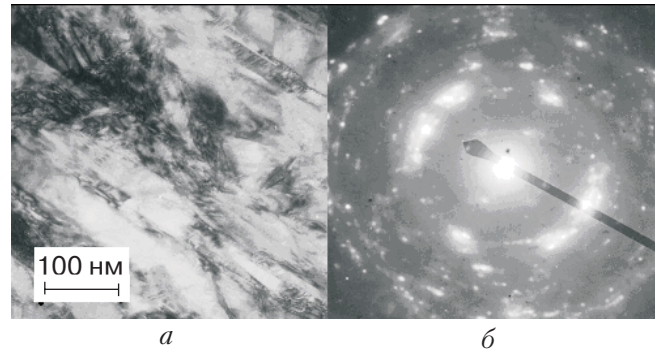


Рис. 1. Микроструктура Ti–Ni в исходном (*c*-Ti–Ni)-состоянии (а) и соответствующая ей микродифракция (б).

Деформированный материал имеет совершенно иную структуру (рис. 2): на светопольном изображении структуры виден сплошной серый фон без регулярных и четко выраженных границ раздела (аморфная составляющая *d*-Ti–Ni), на котором появляются в виде более темных или светлых выделений микрокристаллики с размерами 3–15^o нм (в отдельных случаях до 25 нм), а на микродифракционных картинах — достаточно четкие диффузные кольца от микрокристаллической составляющей.

По своему состоянию *d*-Ti–Ni относится к конгломератным структурам, в которых микрокристаллики размером 3–15 нм погружены в среду с менее совершенной аморфной матрицей, состоящей из элементов структуры, размер которых не превышает 3 нм.

Для определения структурного состояния *d*⁹⁰-Ti–Ni (верхний индекс здесь означает степень деформации) на каждом из этапов его восстановления исследовали структуру этого материала, прошедшего ряд изохронных отжигов при температурах 513, 573, 593, 637, 673, 723 и 873 К со скоростью 1–3 К/мин и охлаждение до комнатной температуры с такой же скоростью. Проведенные исследования показали, что нагрев до 513 К не приводит к существенному изменению структуры, за исключением обратного мартенситного превраще-

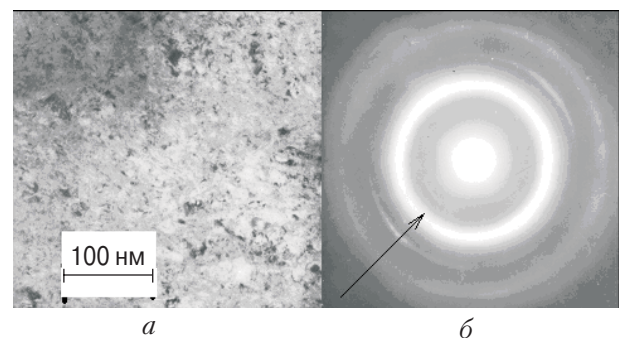


Рис. 2. Микроструктура (а) и микродифракция (б) деформированного на 90% никелида титана (стрелкой показано гало от аморфной составляющей).

ния в частицах моноклинного мартенсита. При $T \sim 573$ К, по-видимому, начинается процесс кристаллизации — в структуре появляются зоны с различной степенью дисперсности (рис. 3).

На рисунке видно, что при такой температуре отжига происходит интенсивное формирование микрокристаллической аустенитной структуры с размерами кристалликов 5–30 нм. Основная структурная составляющая — высокотемпературная фаза (ОЦК). С повышением температуры до 673 К степень однородности повышается, кристаллизация охватывает практически весь объем материала. После отжига при 637 и 673 К размер зерен составляет 30 и 51 нм соответственно, и основной является уже ромбоэдрическая фаза, а при температуре 723 К процесс кристаллизации у d^{90} -Ti-Ni полностью завершается. При дальнейшем повышении температуры отжига (до 873 К) размер зерен достигает ~ 70 нм и основной фазой является моноклинный мартенсит.

Электросопротивление

Измерение электросопротивления R d -Ti-Ni проводили в двух температурных интервалах: 298–673 К (рис. 4) и 4,2–50 К (рис. 5). Измерения при высоких температурах позволяют обнаружить характерную для сильно разупорядоченных сплавов зависимость электросопротивления от температуры, а также установить границы температурного интервала восстановления кристаллической структуры Ti-Ni при отжиге. Что касается низкотемпературного поведения электросопротивления, то оно чувствительно к особенностям структуры и структурным перестройкам, когда длина рассеяния на фонах превосходит длину рассеяния на структурных неоднородностях.

Проведенные исследования показали, что, как и аморфные металлы, полученные методами закалки расплава и конденсации металлических паров,

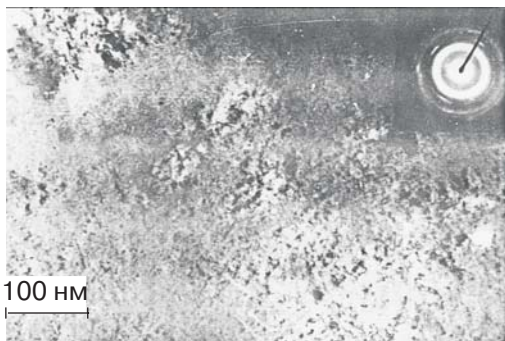


Рис. 3. Микроструктура деформированного никелида титана после отжига при 595 К и охлаждения до комнатной температуры.

образцы d^{90} -Ti-Ni имеют высокое удельное электросопротивление ρ (> 200 мкОм·см).

На рис. 4 приведена температурная зависимость электросопротивления d^{90} -Ti-Ni в интервале температур 298–673 К при нагреве со скоростью ≈ 3 К/мин. Электросопротивление медленно снижается с повышением температуры от 298 до 516 К, что обусловлено релаксационными процессами в аморфизованной матрице образца. Резкое изменение наклона температурной зависимости $R(T)$ при $T \approx 573$ К свидетельствует о начале процесса кристаллизации аморфной составляющей образца.

Температурный интервал кристаллизации ≈ 573 –673 К. При $T > 673$ К начинается рост сопротивления, т.е. кривая отогрева выходит на положительный температурный коэффициент сопротивления (ТКС). На зависимости $R(T)$ (рис. 4) буквами отмечены места, где прерывался нагрев и проводилось измерение электросопротивления образцов d^{90} -Ti-Ni в области низких температур, приведенное на рис. 5.

Как видно на рис. 5, для деформированных образцов (кривая 1) в области 17–19 К наблюдается довольно узкий и глубокий минимум электросопротивления. При последовательном повышении температуры отжига до 513 К (кривая 2) положение минимума практически не изменяется, а с повышением температуры предварительного отжига до 593 К глубина минимума электросопротивления значительно уменьшается и он смещается в область более низких температур — 6–8 К (кривая 3). При дальнейшем повышении температуры до 693 К минимум на зависимости $R(T)$ полностью исчезает. Это позволяет заключить, что этот минимум обязан своим существованием аморфной составляющей d -Ti-Ni.

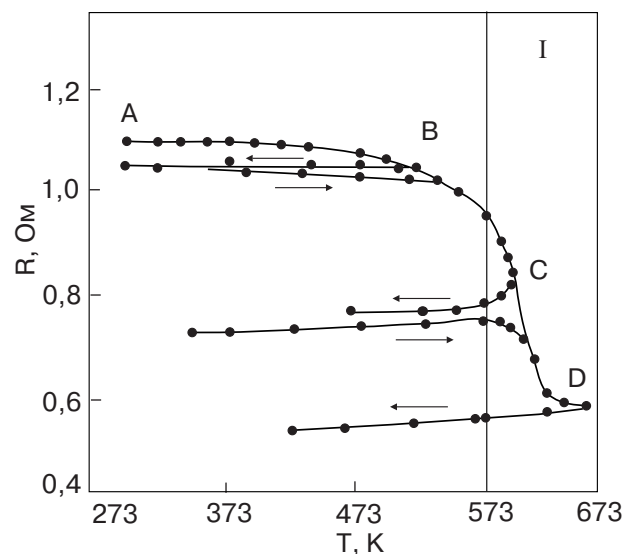


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления деформированного на 90% никелида титана; область кристаллизации (I).

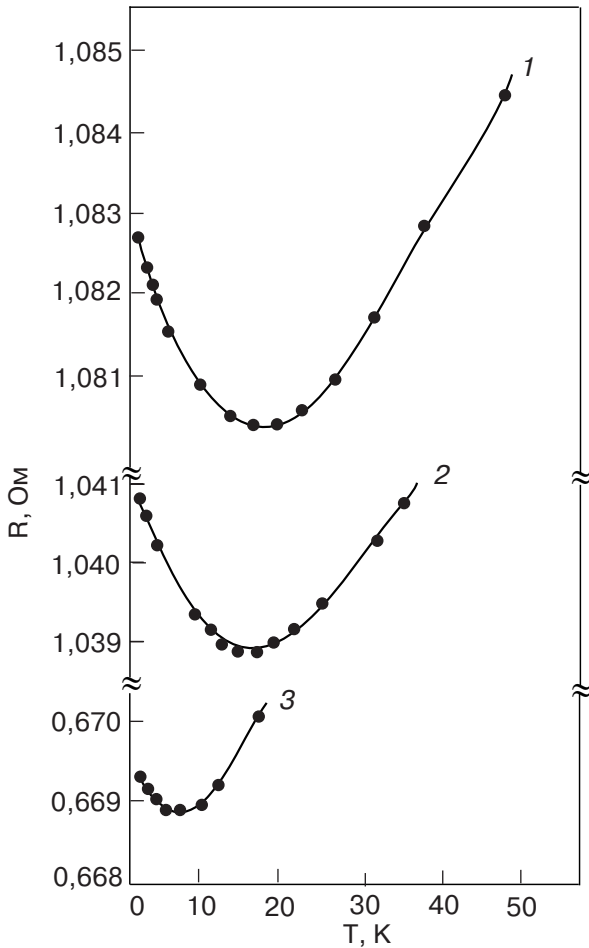


Рис. 5. Температурная зависимость электросопротивления d^{90} -Ti-Ni в области 4,2–50 К; кривые 1, 2 и 3 соответствуют измерению электросопротивления, где прерывался нагрев (рис. 4, точки В, С и D).

Механические свойства никелида титана в интервале температур 4,2–77 К

На рис. 6 приведены деформационные кривые образцов в исходном состоянии (*c*-Ti-Ni) и после деформации прокаткой при комнатной температуре на 50%. Видна существенная разница в характере кривых: образцы в исходном состоянии имеют заметную пластичность, а после деформации прокаткой прочность заметно возрастает, но пластичность отсутствует и несколько снижается коэффициент упрочнения.

На рис. 7 приведена температурная зависимость предела прочности исследуемых образцов в исходном состоянии и после прокатки на 50 и 90%. Как видно, предел прочности при 4,2 К деформированного материала почти в 2 раза выше исходного. У исходного материала в области 12–19 К наблюдается максимум, в то время как у деформированных образцов в этом же интервале — минимум, глубина которого увеличивается с ростом степени обжатия и

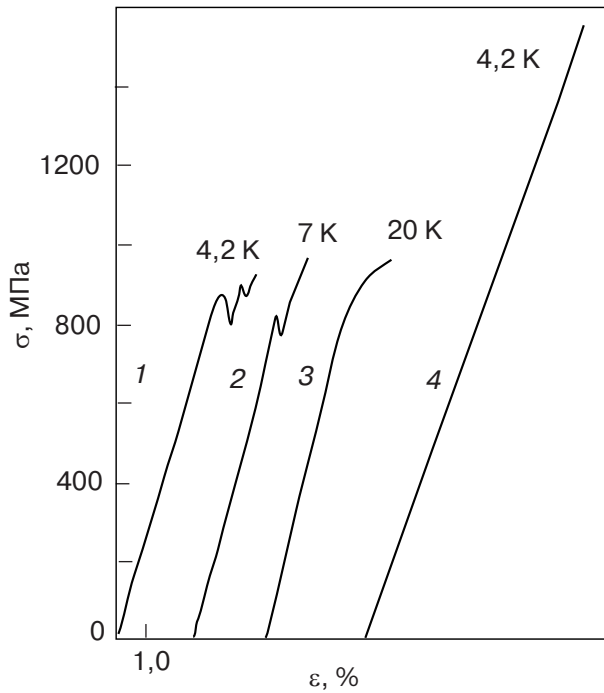


Рис. 6. Деформационные кривые образцов Ti-Ni в исходном состоянии (1, 2, 3) и после деформации прокаткой на 50% при 300 К (4).

составляет 250 и 800 МПа для образцов, прокатанных на 50 и 90% соответственно.

Характер разрушения исследуемых образцов также различен: образцы, прокатанные на 50% при 4,2 К, разрушаются под углом $\approx 45^\circ$, а после прокатки на 90% разрушение образцов происходит одновременно в двух местах с образованием «гофр» у краев разрыва, что может быть связано с протеканием локализованной пластической деформации в микрообъемах образцов. Обратим внимание на тот факт, что в интервале температур 10–20 К на температурной зависимости электросопротивления также

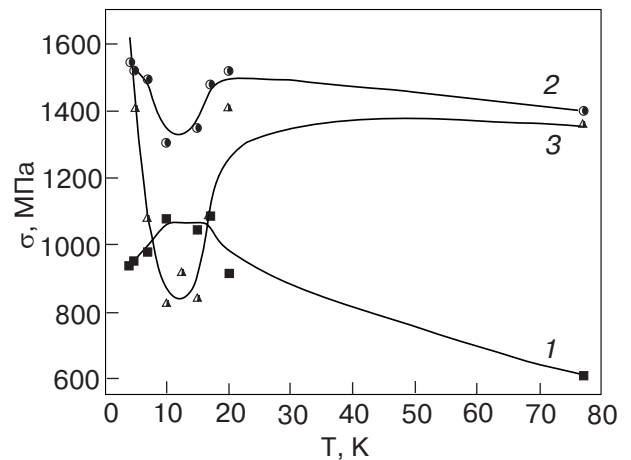


Рис. 7. Температурная зависимость предела прочности для исходного (1) и прокатанных на 50% (2) и 90% (3) образцов Ti-Ni.

наблюдается минимум сопротивления для деформированных образцов.

Обсуждение результатов

В результате проведенных исследований установлено, что поведение электросопротивления сильно деформированного d -Ti–Ni при отжиге подобно характеру изменения электросопротивления для аморфных материалов, полученных методами закалки расплава и конденсации на холодную подложку [12,13]. При нагреве со скоростью 3 К/мин (рис. 4) в интервале температур 298–516 К электросопротивление медленно уменьшается. Этот интервал температур соответствует стадии необратимой структурной релаксации, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями, приведенными выше, и возвратными измерениями $R(T)$. Дальнейшее повышение температуры отжига до 573 К приводит к резкому спаду электросопротивления — происходит кристаллизация материала (см. рис. 3). Формируется аустенитная структура с размерами кристаллитов до 30 нм. Основной структурной составляющей становится высокотемпературная ОЦК фаза. С повышением температуры отжига до 673 К степень однородности повышается, кристаллизация охватывает практически весь объем материала. После отжига при 637 и 673 К размер зерен составляет 30 и 51 нм соответственно, основной является уже ромбоэдрическая фаза и при температуре 723 К процесс кристаллизации у d^{90} -Ti–Ni полностью завершается. При дальнейшем повышении температуры отжига (до 873 К) размер зерен ~ 70 нм и основной фазой является моноклинный мартенсит.

Наиболее примечательной особенностью низкотемпературного поведения $R(T)$ у d^{90} -Ti–Ni является наличие узкого (с полушириной менее 10 К) минимума при $T \approx 17$ К. При этом удельное сопротивление имеет высокое значение ~ 200 мкОм·см, что соответствует пределу Иоффе–Регеля, согласно которому минимальная длина рассеяния сравнима с межатомным расстоянием (см. [12,13]).

Минимум электросопротивления на рис. 5 может иметь несколько объяснений. Смешанное аморфно-кристаллическое состояние d^{90} -Ti–Ni и его отожженных (при температурах ниже температуры завершения кристаллизации) модификаций представляется наиболее вероятной причиной появления минимума на зависимости $R(T)$. В этом случае минимум температурного коэффициента сопротивления является результатом конкуренции отрицательного ТКС аморфной фазы [14] и положительного ТКС кристаллической фазы. Поэтому с уменьшением концентрации аморфной составляющей при отжиге образцов температура и глубина минимума

уменьшаются, а после завершения кристаллизации минимум исчезает. Отрицательный ТКС высокорезистивных аморфных сплавов обычно связывается с квантовыми поправками к больцмановской проводимости, учитывающими эффекты слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия [15].

Можно предположить также, что при $T \leq 20$ К начинается процесс полиаморфного перехода в аморфизованной составляющей никелида титана с появлением более резистивной фазы, приводящий к увеличению сопротивления образца. К предположению о структурной перестройке в деформированном Ti–Ni приводит факт существенного разупрочнения образцов в температурном интервале наблюдаемого минимума сопротивления. Причем предполагаемая перестройка должна происходить именно в аморфной составляющей, поскольку описанное поведение отсутствует в отожженном никелиде титана. Качественно картина напоминает явление низкотемпературного деформационного полиморфизма, обнаруженного на ряде деформированных однокомпонентных металлов [16], с тем, однако, отличием, что в данном случае подобное явление наблюдается в аморфизованном сплаве.

Заметим, что низкотемпературный полиаморфизм недавно обнаружен в ориентационных стеклах на основе фуллерита C_{60} , допированного различными газами [17]. В этой же работе рассмотрена природа полиаморфизма. Если сделанное нами предположение о низкотемпературном полиаморфизме аморфизованного сплава Ti–Ni подтвердится дальнейшими структурными и термодинамическими исследованиями, можно будет заключить, что это явление присуще многим неупорядоченным системам.

1. И.И. Корнилов, Д.К. Белоусов, Е.В. Качур, *Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти формы*, Наука, Москва (1977).
2. И.И. Сасовская, В.Г. Пушкин, *ФММ* **64**, 896 (1987).
3. V.L. Drimhall, H.E. Rissinger, and A.R. Pelton, *Radiat. Effects* **90**, 241 (1985).
4. В.Б. Федоров, В.Г. Курдюмов, Д.К. Хакимова и др., *ДАН СССР* **269**, 885 (1983).
5. Е.В. Татьяна, В.Г. Курдюмов, В.Б. Федоров, *ФММ* **62**, 133 (1986).
6. J.L. Brimhall, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B7/B8**, Part 1, 26 (1985).
7. R. Saito and M. Jwaki, *Nuclear Instrumenta and Methods in Physics Research* **B7/B8**, Part 2, 625 (1985).
8. B.M. Clements, *Less Common Metals* **140**, (1988).
9. R.B. Schwarz, R.R. Petrich, and C.K. Saw, *J. Non-Crystalline Solids* **76**, 281 (1985).
10. D.E. Polk, A. Celka, and B.C. Giessen, *Acta Met.* **26**, 1097 (1978).

11. И.А. Гиндин, С.Ф. Кравченко, Я.Д. Стародубов, Г.Г. Чечельницкий, *ПТЭ*, №2, 240 (1967).
12. П. Коут, Л. Майзел, *Металлические стекла*, Г.-Й. Гюнтеродт, Г. Бек (ред.), Мир, Москва (1983).
13. S.R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Longman, London & New York (1984).
14. S. Kanemaki, M. Suzuki, Y. Yamada, and U. Mizutani, *J. Phys. F: Met. Phys* **18**, 105(1988).
15. M.A. Howson and B.L. Gallagher, *Phys. Rep.* **170**, 266 (1988).
16. И.А. Гиндин, Б.Г. Лазарев, Я.Д. Стародубов, В.И. Хоткевич, *Некоторые проблемы прочности твердого тела*, Изд-во АН СССР, Москва-Ленинград (1959).
17. F.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, B. Sunqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2004).

Low temperature anomalies of
physico-mechanical characteristics of
pseudoamorphous nikelid-titanium

A.S. Bakai, V.V. Brik, V.M. Kuzmenko, M.B. Lazareva, I.M. Neklyudov, Ya.D. Starodubov, T.P. Chernyaeva, and V.M. Gorbatenko

The structure, mechanical properties and electroresistance of crystalline and pseudoamorphous (prepared by rolling at 300 K by 50 and 90 %) nikelid-titanium both in the initial state and after annealing at temperatures ranged from 513 to 873 K have been investigated. It is found that the electroresistance of pseudoamorphous Ti-Ni exceeds 200 $\mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$, monotonously decreases with increasing annealing temperature and has a minimum ($T_{\min} \sim 17-19$ K) in a low temperature region 4,2–50 K. A nonmonotonous temperature dependence of tensile strength is observed in a temperature range of 4,2 to 20 K. It increases with the degree of strain by rolling of the material studied. The results obtained are analyzed. It is supposed that the anomalies in the temperature dependences of tensile strength and electroresistance are associated with the low temperature polymorphism of pseudoamorphous Ti-Ni in a temperature range 10–20 K.