



УДК 544.225:66.046.516:669.017.3:669.017.165:669.018.2:669.112.227.346.2:678.01:548

© 2009

Г. С. Фирстов

Влияние структурных изменений при легировании на устойчивость к мартенситному превращению В2 интерметаллидов на основе ZrCu

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Н. Ковалем)

Проведено систематичне дослідження сплавів на основі цирконій — мідь із застосуванням рентгенівської дифрактометрії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, а також вимірювань парамагнітної сприйнятливості для визначення змін в електронній та кристалічній структурах при легуванні. Експериментально виміряні критичні температури мартенситного перетворення порівнювали з такими, що розраховані, згідно з напівемпіричною моделлю. Обговорюються результати такого порівняння.

Квазибинарные интерметаллические соединения на основе ZrCu претерпевают мартенситное превращение (МП) [1] и в них реализуется полное восстановление формы при эффекте памяти формы (ЭПФ) во время протекания МП с широким температурным гистерезисом [1] высокотемпературная В2 фаза \leftrightarrow две моноклинные фазы, принадлежащие к Cm и $P2_1/m$ пространственным группам [2]. В публикации [3] установлено, что легирование ZrCu никелем и титаном приводит к изменению характеристических температур МП, и изменение температуры начала прямого МП (M_n) качественно отвечает закономерности, предложенной С. Шабаловской (S. Shabalovskaya) [4] для соединений типа TiMe (Me — металл). Цель работы автора настоящего сообщения — количественное подтверждение полуэмпирической модели для M_n TiMe [4] в случае с ZrCu и сплавами на его основе.

Методика эксперимента. Сплавы на основе ZrCu, легированные никелем и титаном, выплавлялись из иодидных Ti и Zr и электролитических Cu и Ni методом вакуумного дугового переплава на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере аргона с выливом в водоохлаждаемую изложницу. Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФС) проводили с применением спектрометра VG Escalab 220i-XL (вакуум в аналитической камере 10^{-8} Па). Использовался $Al_{K\alpha}$ -рентгеновский источник (1486,6 эВ). Спектр валентной зоны записывали в интервале шириной 20 эВ. Образцы для РФС исследований распыляли предварительно ионным пучком аргона (3 кэВ, 0,1 мкА/мм², 480 с). Спектры валентной зоны анализировали с применением PeakFit 4.06 (Voigt Amplitude) программного обеспечения.

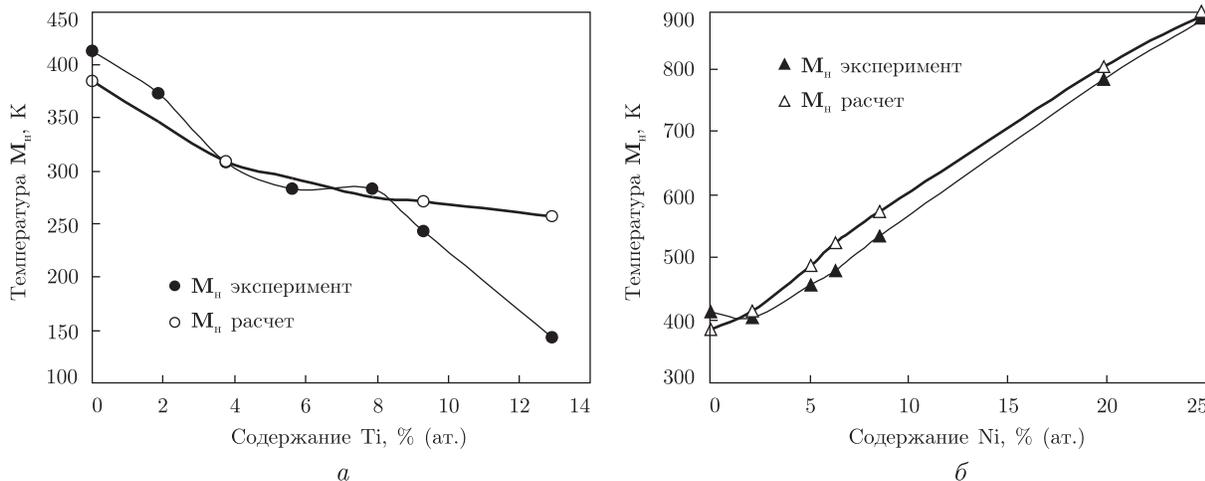


Рис. 1. Экспериментальные [4] и рассчитанные значения M_n в зависимости от добавок Ti вместо Zr (а) и Ni вместо Cu (б)

Параметры решетки аустенитной фазы определяли при помощи обычной и высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (Seifert 3003 ТТ, HDK 2,4, $Cu_{K\alpha}$) с последующей аппроксимацией результатов измерений по Нельсону–Райли. Определения магнитной восприимчивости проводили при комнатной температуре, аналогично методике, приведенной в публикации [5].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны концентрационные зависимости температуры M_n при легировании интерметаллического соединения ZrCu. В качестве наиболее приемлемых легирующих элементов были выбраны Ni и Ti: вместо Zr вводили Ti как элемент, имеющий идентичную с цирконием электронную концентрацию e/a , для исключительного влияния на межатомные расстояния в ZrCu; и, напротив, вместо Cu вводили Ni в предположении, что при незначительном отличии в атомных радиусах e/a будет изменяться наиболее существенно. Из рисунка видно, что при добавках Ti имеет место понижение M_n , в то время как при добавках Ni — M_n существенно растет.

Согласно данным статьи [4], отношение между параметрами решетки высокотемпературных фаз соединения типа TiMe (B2) и чистой β -фазы Ti входит в выражение для M_n . В нашем случае будем рассматривать отношение между параметрами решетки B2-фазы сплавов на основе ZrCu и β -фазы чистого Zr. Экспериментальные результаты показаны на рис. 2, а. Видно, что легирование Ni, вместо Cu, не приводит к существенным изменениям параметра решетки B2-фазы при 1173 К. Напротив, замена циркония титаном приводит к линейному снижению параметра решетки B2-фазы ($a_{B2} = 0,3263 - 0,32 \cdot 10^{-3} \cdot C_{Ti}$ нм, C_{Ti} — % (ат.) Ti). В случае легирования титаном мы использовали параметр решетки β -фазы Zr [6] при комнатной температуре ($a_{\beta}^{293K} = 0,356585$ нм) для вычисления $a_{(Zr,Ti)Cu}/a_{Zr}$. При легировании никелем параметр решетки β -фазы Zr для вычисления $a_{Zr(Cu,Ni)}/a_{Zr}$ был измерен при 1173 К ($a_{\beta}^{1173K} = 0,368353$ нм). Отношение параметров решетки B2-фазы интерметаллидов на основе ZrCu и β -фазы Zr составляет около 0,9 по величине (см. рис. 2) и существенных изменений при легировании не претерпевает. Тем не менее в обоих случаях легирования имеет место линейная зависимость параметра решетки аустенита от содержания легирующего элемента. Поскольку в свою очередь температуры МП также линейно зависят от содержания легирующего элемента, то это означает, что в отличие от случая ин-

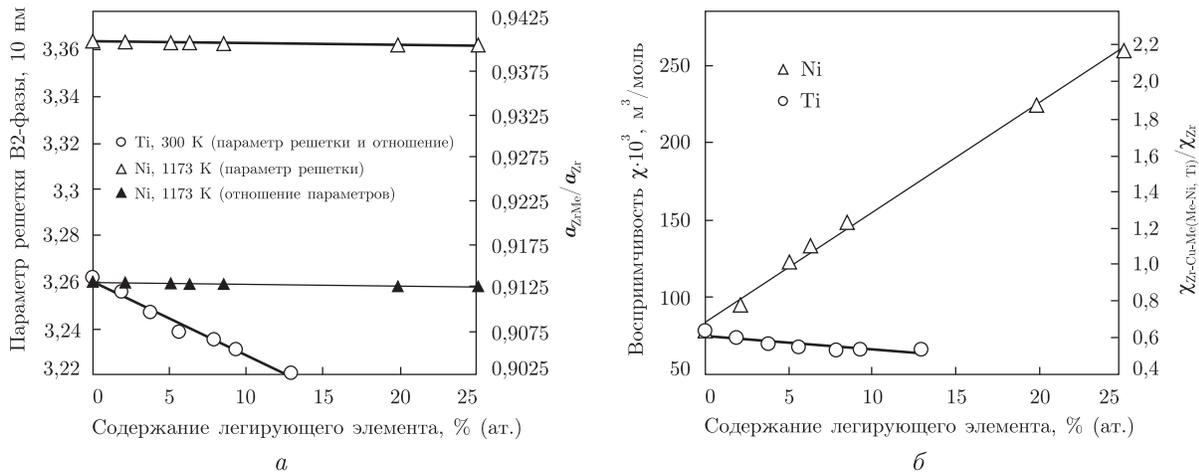


Рис. 2. Параметр решетки В2-фазы и $a_{\text{ZrMe}}/a_{\text{Zr}}$ (а), а также парамагнитная восприимчивость и $\chi_{\text{ZrMe}}/\chi_{\text{Zr}}$ (б) в зависимости от концентрации легирующих элементов в ZrCu

терметаллидов TiMe (представленная Шабаловской параболическая зависимость параметра решетки В2-фазы от M_{H}) [4], выражение для M_{H} в интерметаллидах типа ZrMe примет вид:

$$M_{\text{H}} = M_{\text{H}}(\text{Zr}) \cdot \frac{a_{\text{ZrMe}, \text{B2}}}{a_{\text{Zr}, \beta}} \cdot \frac{\Delta E}{W_{\text{Me}}} \cdot \frac{N_d(\mathbf{E}_F)_{\text{ZrMe}}}{N_d(\mathbf{E}_F)_{\text{Zr}}},$$

где $M_{\text{H}}(\text{Zr}) = 1136 \text{ K}$ — температура $\beta > \alpha$ МП в чистом Zr; a — параметр решетки В2- или β -фазы; ΔE — сдвиг центра тяжести пика плотности электронных состояний (e-DOS) в Me (Cu и Ni) в интерметаллиде по сравнению с чистым металлом; W_{Me} — ширина e-полосы Me в соединении ZrMe, $N_d(\mathbf{E}_F)$ — плотности d-электронных состояний (d-DOS) на уровне Ферми \mathbf{E}_F .

Поскольку ZrCu является парамагнетиком [7], то его магнитная восприимчивость прямо пропорциональна d-DOS Zr на уровне Ферми, согласно выражению Стонера (E. C. Stoner, 1936, Vol. 154, P. 656–662). Это значит, что мы можем использовать отношение восприимчивости ZrMe и чистого Zr взамен плотности состояний в выражении, приведенном выше. Результаты измерений магнитной восприимчивости (χ) при комнатной температуре показаны на рис. 2, б. Видно, что легирование Ti не меняет χ существенно, в то время как добавки Ni повышают парамагнитную восприимчивость ZrCu. Принимая во внимание магнитную восприимчивость чистого Zr ($120 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$), имеем, что отношение $\chi_{\text{ZrMe}}/\chi_{\text{Zr}}$ при добавках Ti имеет величину около $\sim 0,5$, в то время как добавки Ni приводят к возрастанию этого отношения с $\sim 0,5$ до $\sim 2,2$.

ΔE и W_{Me} были получены с применением РФС валентной зоны квазибинарных интерметаллических соединений на основе ZrCu. Результаты приведены на рис. 3, 4. Видно, что для соединения ZrCu (рис. 3, а; 4) сдвиг электронной полосы по отношению к чистой меди составляет 0,93 эВ, в то время как ширина полосы составляет 1,6 эВ. Легирование Ti практически не меняет спектр валентной зоны, хотя анализ пиков все же выявил некоторые изменения (см. рис. 4, а). Легирование Ni приводит к более существенным изменениям валентной зоны (см. рис. 3, б). Вдобавок к основному пику в ZrCu ($-3,5 \text{ эВ}$), дополнительный пик вырастает вблизи уровня Ферми (около $-1,9 \text{ эВ}$) благодаря добавкам Ni. В этом

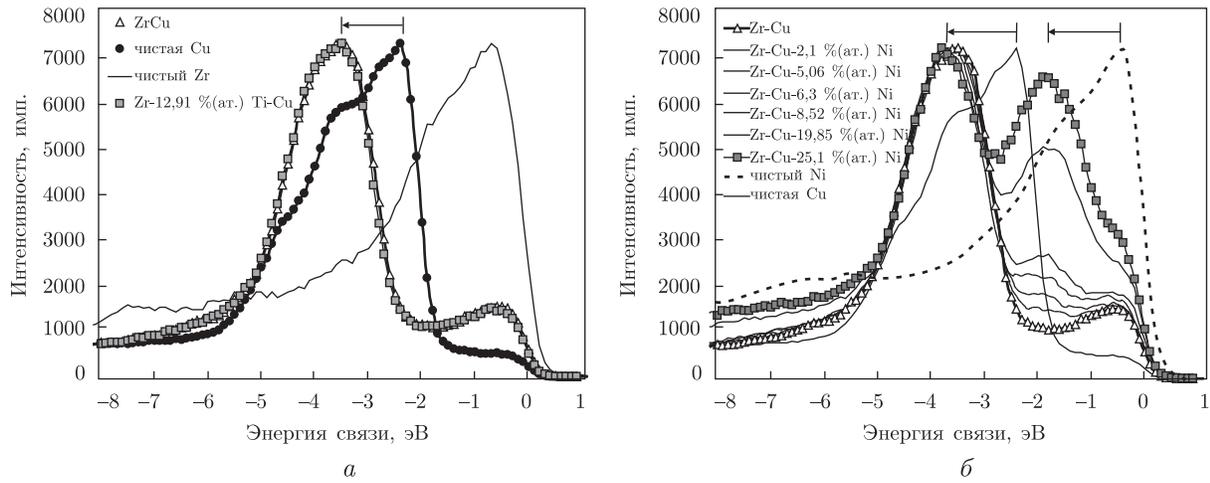


Рис. 3. РФС валентная зона ZrCu в сравнении с чистыми Cu и Zr при легировании титаном (а) и никелем (б); показан энергетический сдвиг ΔE по сравнению со спектрами чистых Cu и Ni

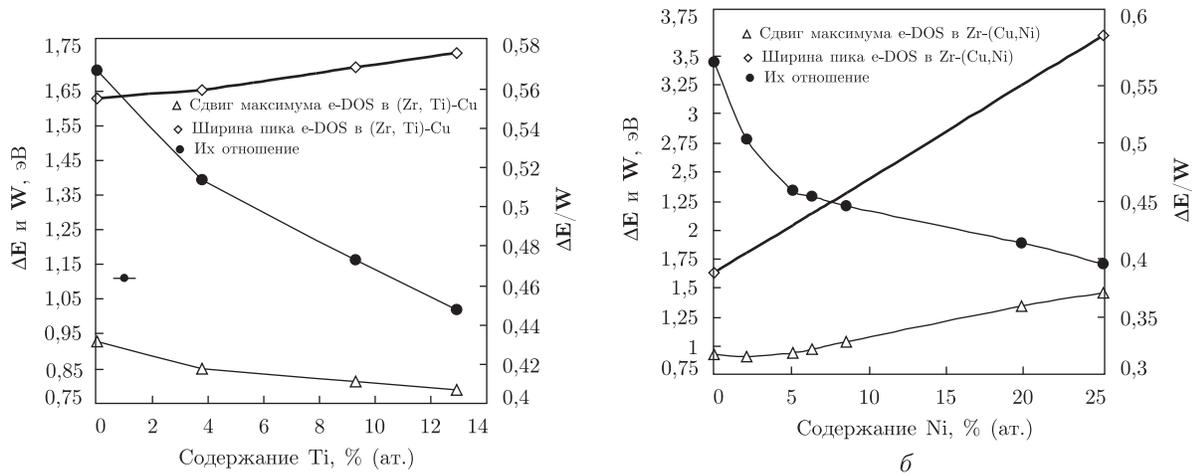


Рис. 4. Параметры валентной зоны для ZrCu в зависимости от добавок Ti вместо Zr (а) и Ni вместо Cu (б)

случае мы рассматривали усредненное значение ΔE , взятое как взвешенный сдвиг центров тяжести пиков РФС по отношению к чистой Cu и чистому Ni соответственно (см. рис. 3, б). W_{Me} брался как возрастающий линейно с 1,6 эВ в ZrCu до 3,25 эВ в Zr-(Cu-25,1% (ат.) Ni) (ширина полосы бралась для обоих пиков вместе (см. рис. 3, б)). Также было получено, что для случаев легирования как Ti, так и Ni, отношение $\Delta E/W_{Me}$ ведет себя сходным образом, снижаясь с $\sim 0,57$ до $\sim 0,45$ (см. рис. 4).

Как результат мы смогли рассчитать M_n с использованием выражения, приведенного выше, для бинарного соединения ZrCu и квазибинарных интерметаллидов на его основе, содержащих Ti и Ni. Результаты такого расчета, сравненные с M_n , экспериментально измеренными в работе [4], показаны на рис. 1. Видно хорошее совпадение расчета с экспериментом. В случае легирования Ni только отношение (χ_{ZrMe}/χ_{Zr}) , отображающее рост d-DOS Zr в силу их перераспределения из глубины валентной зоны, определяет повышение M_n или, другими словами, неустойчивость высокотемпературной B2-фазы к мартенситному превращению. В случае легирования титаном отношение $\Delta E/W_{Me}$, да-

ющее представление о межатомном взаимодействии в интерметаллидах, определяет снижение M_n .

Таким образом, получено хорошее согласие между критическими температурами МП, рассчитанными аналогично модели, в которой использовались параметры кристаллической и электронной структуры квазибинарных интерметаллидов на основе ZrCu, и экспериментально измеренными их значениями.

Стабильность В2-фазы к мартенситному превращению эквиатомного соединения ZrCu, так же как и квазибинарных соединений (Zr,Ti)Cu, существенно зависит от заполнения d-полос и от сдвига электронной полосы ΔE , определяющей увеличение энергии связи при образовании такого интерметаллида, равно как и от ширины этой полосы W_{Me} , характеризующей межатомное взаимодействие. В случае легирования титаном отношение $\Delta E/W_{Me}$ определяет снижение M_n . При легировании интерметаллида на основе ZrCu никелем M_n повышается за счет роста плотности d-состояний на уровне Ферми.

1. Koval Yu. N., Firstov G. S., Van Humbeeck J. et al. B2 intermetallic compounds of Zr. New class of the shape memory alloys // Proc. of the ICOMAT – 95, Lausanne 20–25 Aug. 1995. – Switzerland / Ed. by R. Gotthardt, J. Van Humbeeck // J. Physique IV. – 1995. – C8, No 5. – P. 1103–1108.
2. Schryvers D., Firstov G. S., Seo J. W. et al. Unit cell determination in CuZr martensite by electron microscopy and x-ray diffraction // Scripta Mat. – 1997. – 36. – P. 1119–1125.
3. Koval Yu. N., Firstov G. S., Delaey L. et al. The influence of Ni and Ti on the martensitic transformation and shape memory effect of the intermetallic compound ZrCu // Scripta Met. et Mat. – 1994. – 31, No 7. – P. 799–802.
4. Shabalovskaya S. A. Factors determining B2 phase stability in Ti-based compounds // Proc. of the ICOMAT – 92, Monterey 20–24 July 1992. – USA / Ed. By C. M. Wayman, J. Perkins // Publ. by the Monterey Inst. Adv. Stud. – 1993. – P. 123–128.
5. Костышин А. М., Такзей Г. А. Динамическая магнитная восприимчивость спиновых стекол // Препр. ИМФ АН УССР 4.85. – 1985. – Киев. – 29 с.
6. Герман В. Н., Баканова А. А., Тарасова Л. А., Сутулов Ю. Н. Фазовые превращения титана и циркония в ударных волнах // Физика тв. тела. – 1970. – 12, № 2. – С. 637–639.
7. Carvalho E. M., Harris I. R. Constitutional and structural studies of the intermetallic phase, ZrCu // J. Mat. Sci. – 1980. – 15. – P. 1224–1230.

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 27.11.2008

G. S. Firstov

The influence of structural changes at alloying on the stability to martensitic transformation of B2 ZrCu-based intermetallics

A systematic study is carried out by means of X-ray diffractometry, X-ray photoelectron spectroscopy and paramagnetic susceptibility measurements in order to determine crystal and electronic structure changes along with alloying additions for ZrCu-based alloys. The experimental martensitic transformation temperatures are compared with those calculated with the help of a semiempirical approach. The results of such a comparison are discussed.