

УДК 669.15.24.295 : 669.017.3

© 1992

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА

*А. В. Бродовой, Н. В. Гончарук, Г. А. Зыков, Г. В. Лашкарев,
И. Ф. Мартынова, А. Л. Мирец, В. В. Скороход, С. М. Солонин*

Изучены магнитные свойства интерметаллида TiNi в интервале температур 4.2—400 К. Экспериментально установлено, что температурная зависимость TiNi определяется структурным фазовым превращением мартенситного типа и существенно зависит от условий приготовления материала. Показано, что ориентационный парамагнетизм TiNi обусловлен примесью кислородосодержащей фазы, удаляющейся при вакуумном отжиге.

Никелид титана — наиболее известный из материалов, испытывающих структурные фазовые переходы мартенситного типа. Установлено, что TiNi обладает такими уникальными свойствами, как память формы, сверхупругость, обратимость изменения формы, которые открывают широкие возможности его практического применения [1–3].

Известно, что структурный переход при мартенситном превращении в TiNi сопровождается заметным изменением магнитной восприимчивости МВ [4]. В связи с этим метод измерения МВ был использован в широкой области температур 4.2—400 К для выяснения особенностей структурного перехода в отожженных и неотожженных поликристаллах TiNi.

Измерения МВ производились относительным методом Фарадея с помощью электронных микровесов с автоматической компенсацией по методике, описанной в [5]. Образцы, помещенные в установку, нагревали до 400 К. Измерения проводились в процессе охлаждения со скоростью 1.5—2 град/мин до 4.2 К и последующего нагрева.

Технология получения образцов TiNi подробно описана в [6].

На рис. 1 представлены типичные температурные зависимости МВ в одном цикле: охлаждение—нагрев отожженного и неотожженного образцов TiNi.

Обращают на себя внимание следующие экспериментальные факты: 1) МВ всех исследованных материалов парамагнитна во всем температурном диапазоне измерений, 2) для неотожженных образцов наблюдается существенный рост парамагнетизма при понижении температуры.

МВ TiNi представляет собой сумму вкладов диамагнетизма ионного остова, паулиевского парамагнетизма, ванфлековского парамагнетизма и ориентационно-парамагнетизма примесей χ_{0r} .

Диамагнитная компонента МВ TiNi зависит от химического состава вещества и должна быть примерно одинаковой для различных модификаций. Парамагнетизм TiNi обязан парамагнетизму Паули и парамагнетизму Ван Флека, который весьма чувствителен к характеру химической связи. На отсутствие ориентационного парамагнетизма ($\chi_{0r} \sim c/T$) в отожженном образце указывает тот факт, что в области $T < 100$ К экспериментальное значение χ постоянно.

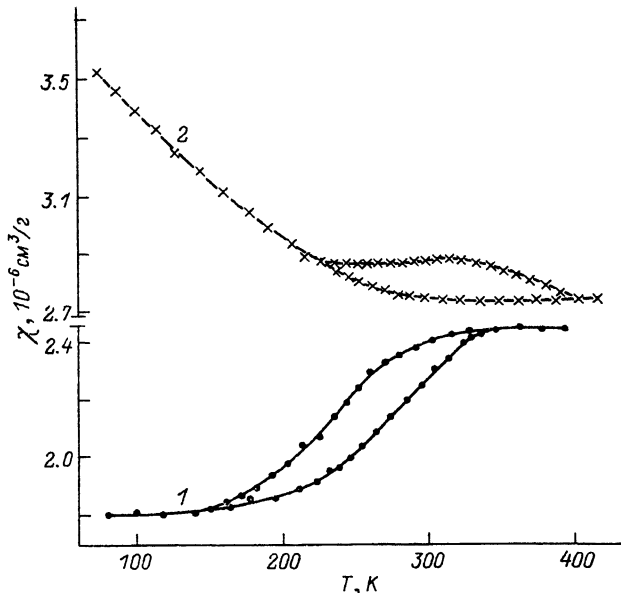


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в цикле охлаждения—нагрева отожженного (1) и неотожженного (2) образцов интерметаллида TiNi.

Это связано с гибридизацией $4s$ - и $3d$ -электронов Ti и Ni [7], где спины d -электронов спарены, χ_{or} неотожженных материалов мы рассмотрим ниже.

С точки зрения магнитных характеристик при структурном переходе может происходить следующее: 1) изменение плотности состояний на уровне Ферми, приводящее к изменению парамагнетизма Паули; 2) возрастание парамагнетизма Ван Флека, связанное с существенным искажением кристаллической решетки.

Таким образом, температурный ход МВ TiNi представляет собой суперпозицию гиперболической зависимости ориентационного парамагнетизма и петли гистерезиса за счет изменения МВ при структурном фазовом превращении.

Относительно ориентационного парамагнетизма неотожженных материалов считаем возможным высказать предположение о том, что он обусловлен влиянием примеси кислорода и исчезает в результате вакуумного отжига. Чтобы проверить это предположение, были проведены эксперименты по дозированному окислению нагревом на воздухе до температуры 523 К (рис. 2). Результаты измерений зависимости $\chi(T)$ показали, что с увеличением степени окисления возрастает вклад ориентационного парамагнетизма. Последующий отжиг в вакууме приводит к исчезновению этой составляющей.

Согласно литературным данным [7, 8], наличие кислорода в TiNi связывается с существованием в образце включений фазы Ti_2Ni . Последняя метастабильна, но почти всегда присутствует в никелиде титана за счет ее стабилизации примесью кислорода.

Парамагнетизм кислорода обусловлен молекулами O_2 , имеющими два неспаренных электрона ($S = 1$).

Из зависимости $\chi = f(1/T)$ экстраполяцией к $T \rightarrow \infty$, была определена температурно-независимая составляющая МВ TiNi, что позволило вычислить χ_{or} .

Температурные зависимости МВ парамагнитных центров представлены на рис. 3. Видно, что в области высоких температур χ_{or} подчиняется закону Кюри—Вейсса

$$\chi_{or} = N_{np} \mu_{эф}^2 / 3K(T - \Theta)$$

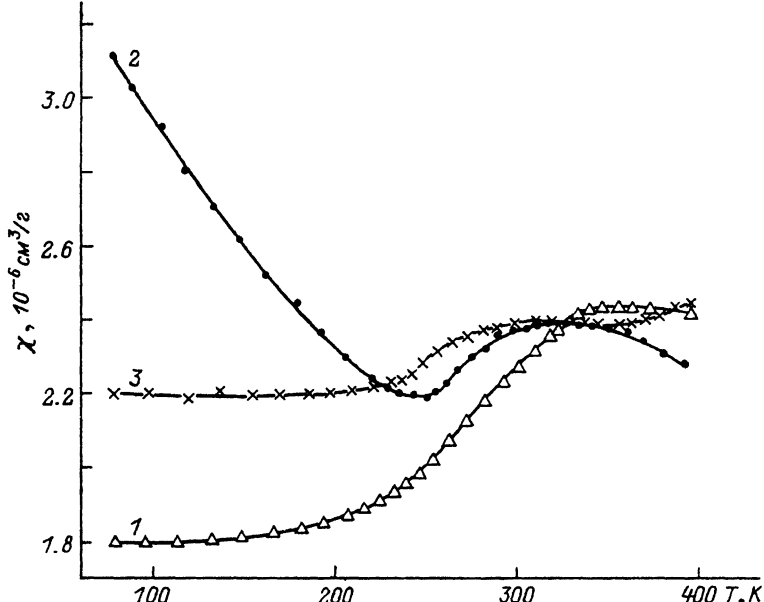


Рис. 2. Температурная зависимость МВ при охлаждении отожженного образца (1), после окисления на воздухе при 523 К (2), после отжига в вакууме (3).

с отрицательным значением Θ . Здесь $N_{\text{пр}}$, $\mu_{\text{эф}}$ — концентрация и магнитный момент молекул O_2 соответственно. При этом $\mu_{\text{эф}}^2 = \mu_B^2 g^2 S(S+1)$, μ_B — магнетон Бора, $S=1$ — спин, $g=2$ — фактор Ланде. По нашим оценкам, концентрация парамагнитных центров лежит в пределах $\sim 10^{20} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$. При низких температурах наблюдается отклонение от закона Кюри, что может быть объяснено частичной обратимой ассоциацией молекул O_2 в диамагнитные молекулы O_4 [9].
 Нами проведен локальный микроанализ серии образцов TiNi с помощью двухканального масс-спектрометра, позволяющего осуществить одновременно анализ элементного состава и газосодержание с точностью $\sim 10^{-4}$ ат.%. Для неотож-

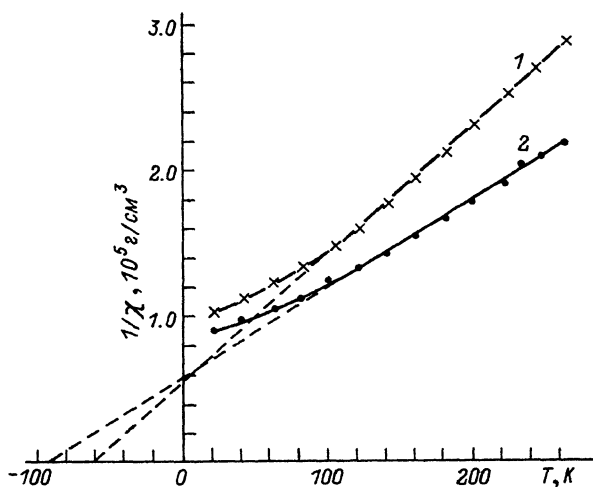


Рис. 3. Зависимость обратной величины магнитной восприимчивости от температуры образцов TiNi, окисленных на воздухе при температуре 523 К в течение 2 (1) и 30 мин (2).

женных материалов значительное количество кислорода обнаружено как на поверхности, так и в объеме образцов, где его концентрация, по нашим оценкам, составляет $\sim 10^{20}$ см⁻³. Напротив, в отожженных материалах кислород содержится лишь на поверхности в слое $1 \div 1.5$ мкм и отсутствует в объеме. Это связано с удалением кислорода из объема при отжиге.

Следует отметить, что авторы работы [10] связывают ориентационный парамагнетизм в *3d*-переходных металлах LaNi₃, TiFe, Mg₂Ni с образованием в поверхностном слое ферромагнитных кластеров Ni или Fe при окислении другого компонента интерметаллида. Мы не обнаружили ферромагнитных включений в интерметаллиде TiNi и считаем, что основной вклад в температурную зависимость МВ TiNi дает примесь кислорода.

Список литературы

- [1] Мартынова И. Ф., Солонин С. М., Фридман Г. Р. // Порошковая металлургия. 1985. № 1. С. 13—17.
- [2] Мартынова И. Ф., Скороход В. В., Солонин С. М. // Порошковая металлургия. 1981. № 12. С. 41—46.
- [3] Солонин С. М., Мартынова И. Ф., Скороход В. В., Клименко Н. В. // Порошковая металлургия. 1988. № 8. С. 26—30.
- [4] Shabalovskaya S. A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 132. N 2. P. 327—344.
- [5] Lashkarev G. V., Migley D. F., Shevchenko A. D., Toostyuk K. D. // Phys. Stat. Sol. (b). 1974. V. 63. N 4. P. 663—666.
- [6] Скороход В. В., Солонин С. М., Мартынова И. Ф., Клименко Н. В. // Порошковая металлургия. 1990. № 4. С. 17—21.
- [7] Nevitt G. // Trans. of Met. Soc. of A. J. M. E. 1960. V. 218. N 2. P. 320—331.
- [8] Корнилов И. И., Белоусов О. К., Кагур Е. В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти. М.: Наука, 1977. 180 с.
- [9] Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 126—127.
- [10] Tucki F. S., Schlopbach L. // J. the Less-Comm. Met. 1980. V. 17. N 1. P. 143—151.

Институт проблем материаловедения
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
28 октября 1991 г.
В окончательной редакции
10 января 1992 г.