

05,11

Особенности электронных свойств сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ с эффектом памяти формы

© Н.И. Коуров¹, А.В. Королёв¹, Н.Н. Куранова¹, В.Г. Пушин^{1,2}¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 13 октября 2015 г.)

В интервале температур 2–500 К проведены измерения магнитной восприимчивости, электросопротивления и термоэдс в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ с концентрацией меди $x \leq 25$ at.%. Рассматривается изменение электронной зонной структуры вблизи уровня Ферми при термоупругих мартенситных превращениях типа $B2 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ и $B2 \leftrightarrow B19$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-12-10014).

1. Введение

Известно (см., например, [1, 2]), что в интерметаллическом соединении Ti–Ni вблизи комнатной температуры реализуется высокообратимое бездиффузионное термоупругое мартенситное превращение (ТМП) кубическая $B2$ -фаза \leftrightarrow моноклинный $B19'$ -мартенсит, сопровождающееся эффектами памяти формы (ЭПФ). Добавление в бинарный сплав Ti–Ni третьего компонента, в частности элементов $3d$ -ряда таблицы Менделеева, приводит к усложнению ТМП по типу $B2 \leftrightarrow (R \text{ или } B19)^1 \leftrightarrow B19'$ и $B2 \leftrightarrow (R \text{ или } B19)$ и его полному исчезновению при достаточно высоких концентрациях легирующего элемента [2–7]. В тройных квазибинарных сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Me}_x$ (где Me — $3d$ -металл) при $x > 10$ at.%, как правило, ТМП и, следовательно, ЭПФ отсутствуют. Существенное влияние на ТМП сплавов на основе Ti–Ni оказывает также способ их получения при термообработке в различных состояниях: предельно упорядоченном или частично разупорядоченном (например, после закалки в твердой $B2$ -фазе или после сверхбыстрой закалки из расплава при скорости охлаждения 10^6 K/s). Это видно из сравнения результатов измерений электросопротивления $\rho(T)$, магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и термоэдс $S(T)$, приведенных [1–7].

Экспериментальные исследования электронных свойств сплавов с ЭПФ на основе интерметаллида Ti–Ni с добавками третьего магнитоактивного компонента $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Me}_x$ свидетельствуют о значительной перестройке их электронной зонной структуры вблизи уровня Ферми при ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ [3–6]. Это согласуется с результатами расчетов электронной зонной структуры сплавов Ti–Ni (см., например, [8–10]). Однако поведение электронных свойств при ТМП типа $B2 \leftrightarrow R$ и $R \leftrightarrow B19'$ менее однозначно.

Представляет интерес постановка исследований по дальнейшему изучению электронных свойств в зависимости от способа синтеза образцов и степени легирования интерметаллида Ti–Ni другими $3d$ -металлами, в частности немагнитной медью с достаточно широкой областью полной растворимости в $B2$ -твердом растворе аустенита квазибинарных сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ (по разным данным вплоть до 25 at.% Cu [1,7,11]). Такие исследования важны также по той причине, что эти сплавы уже сейчас находят широкое практическое применение. Поэтому желательно заранее прогнозировать их эксплуатационные характеристики. В $B2$ -сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ в зависимости от содержания меди ТМП реализуются с образованием мартенситных фаз с иными структурой и их последовательностью ($B2 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ или $B2 \leftrightarrow B19$), чем при введении в никелид титана третьего магнитоактивного компонента [3–5].

В настоящей работе анализируются результаты измерений при температурах 2–500 К магнитной восприимчивости $\chi(T)$, термоэдс $S(T)$ и удельного электросопротивления $\rho(T)$ поликристаллических сплавов квазибинарной системы $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ с $x = 0, 2, 5, 10, 12, 15, 20$ и 25 at.%. Влияние степени упорядочения обсуждается на примере сплава Ti–Ni при сравнении экспериментальных данных для атомно-упорядоченного и частично разупорядоченных нестехиометрического и стехиометрического бинарных сплавов.

Сплавы $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ получены электродуговой плавкой из высокочистых Ti (чистотой 99.8%), Ni и Cu (99.99%) в атмосфере очищенного гелия. Для гомогенизации отобранные по химическому составу (с отклонением $x < 0.1$ at.% от целочисленных значений) сплавы подвергались многократным переплавам (не менее трех раз), горячей осадке под прессом на 3–5%, последующему длительному отжигу в аргоне при 1073 К. Это обеспечило в сплавах однородное распределение

¹ R — ромбоэдрическая, а $B19$ — орторомбическая фаза.

зерен по размеру (50–70 μm) и химическому составу и исключило эффект ликвации после выплавки.

Структура и мартенситные превращения изучались с помощью методов рентгеновского фазового и структурного анализа и электронной микроскопии (трансмиссионной и сканирующей). Рентгенодифрактометрический анализ $\theta/2\theta$ проводился на аппаратах Bruker D8 Advance и ДРОН-3М в излучении $CuK\alpha$, монохроматизированном монокристаллом графита. Электронно-микроскопические исследования выполнялись на трансмиссионных электронных микроскопах JEM-200 CX (максимальное ускоряющее напряжение 200 kV) и Теснаі G^2 30 (максимальное ускоряющее напряжение 300 kV), сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 (ускоряющее напряжение до 30 kV), оснащенный системой Pegasus, которая позволяет проводить структурный, элементный и текстурный микроанализ. Были выполнены необходимые температурные измерения электрического сопротивления и магнитной восприимчивости в широком интервале температур (2–500 К). Способы измерений $\chi(T)$, $S(T)$ и $\rho(T)$, а также их погрешности указаны в [3–6]. Электронно-микроскопические и магнитные исследования проводились в ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН, рентгеновский анализ осуществлялся на аппарате Bruker D8 Advance в УрФУ.

2. Экспериментальные данные и их обсуждение

2.1. Магнитная восприимчивость. Известно [12], что в парамагнитных сплавах, к которым относится рассматриваемая система интерметаллических соединений $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$, магнитная восприимчивость является характеристикой, наиболее чувствительной к особенностям электронной зонной структуры вблизи уровня Ферми E_F . На рис. 1 приведены результаты измерений $\chi(T)$ сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ с $x = 0, 5, 12$ и 25 at.%. Видно, что вне области ТМП χ в основном слабо зависит от температуры. Обычно диамагнетизм электронов проводимости и ионный диамагнетизм в переходных металлах играют слабую роль. Поэтому экспериментально полученную восприимчивость $\chi(T)$ естественно связать с паулевской парамагнитной восприимчивостью, которую можно записать в виде [12]

$$\chi_0 = 2\mu_B^2 n(E_F) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{6} \left[\left(\frac{n'(E_F)}{n(E_F)} \right)^2 - \frac{n''(E_F)}{n(E_F)} \right] k^2 T^2 \right\}, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, k — константа Больцмана, $n(E_F) = n_s + n_d$ — суммарная плотность электронных состояний на уровне Ферми, включающая плотности состояний s - и d -зон; $n'(E_F)$ и $n''(E_F)$ — первая и вторая производные от функции плотности состояний в точке $E = E_F$.

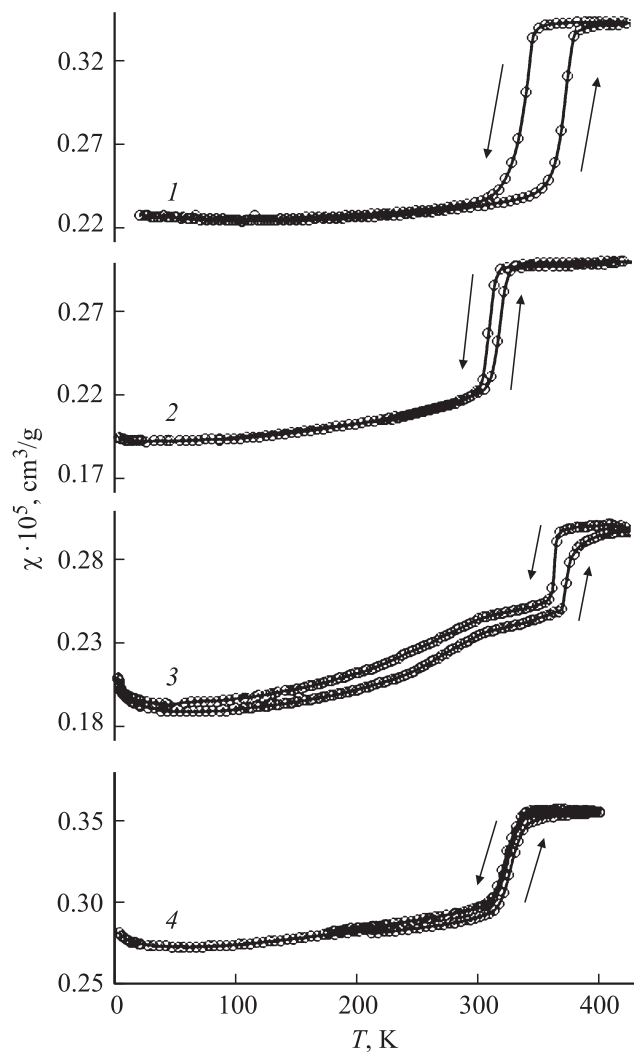


Рис. 1. Магнитная восприимчивость сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$: $x = 0$ (1), 5 (2), 12 (3) и 25 at.% (4). Стрелки указывают направление изменения температуры.

Только при самых низких температурах ($T < 50$ К) на температурных зависимостях магнитной восприимчивости обнаруживается дополнительная незначительная по величине добавка типа Кюри–Вейсса $\chi_P(T) = C/(T - \Theta_P)$, где C — константа Кюри, а Θ_P — парамагнитная температура Кюри. Объяснить происхождение кюри-вейссовской составляющей восприимчивости в рассматриваемых немагнитных сплавах довольно трудно. Скорее всего, она связана с присутствием в образцах незначительного числа примесных магнитных атомов. Это может быть вызвано недостаточной чистотой исходных сплавляемых материалов (в лигатуре чистота иодидного титана составляла 99.8%, а никеля и меди — 99.99%) или появлением локализованных магнитных моментов на структурных неоднородностях в сплавах (имеются в виду дислокации, границы зерен и т.д.).

Из эксперимента следует (см. кривую 1 на рис. 1), что при ТМП из аустенитной $B2$ - в мартенситную $B19'$ -фазу

в интерметаллиде $Ti_{50}Ni_{50}$ происходит резкое падение величины χ_0 примерно на 35%. Согласно выражению (1), при таком ТМП практически так же должна изменяться и плотность электронных состояний на уровне Ферми $n(E_F)$, что согласуется с результатами некоторых зонных расчетов (см., например, работы [8,9] и ссылки в них). Наличие значительного температурного гистерезиса $\chi_0(T)$ при прямом и обратном ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ в процессе охлаждения и последующего нагрева указывает на осуществление фазового перехода первого рода. Процесс легирования интерметаллида $Ti_{50}Ni_{50}$ немагнитной медью при замещении никеля сопровождается уменьшением как величины скачка χ_0 , а следовательно, и $n(E_F)$, так и ширины гистерезиса в области ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ (ср. кривые 1 и 2 на рис. 1).

Известно [1,2,7,11], что в исследованных сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ с $x \geq 10$ at.% при температурах 300–350 К реализуется ТМП из аустенитной кубической $B2$ - в мартенситную орторомбическую $B19$ -фазу. Из вида температурных зависимостей магнитной восприимчивости в таких сплавах следует (см., например, кривые 3, 4 на рис. 1), что ТМП типа $B2 \leftrightarrow B19$ также сопровождается скачком составляющей χ_0 , а значит, и величины $n(E_F)$. Для наиболее концентрированного сплава с содержанием меди $x = 25$ at.%, где единственное ТМП $B2 \leftrightarrow B19$ осуществляется в наиболее „чистом“ виде, изменение этих величин в области перехода составляет $\sim 25\%$. Поведение магнитной восприимчивости в области ТМП $B2 \leftrightarrow B19$ аналогично имеющему место при ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ и характеризует его как фазовый переход первого рода с существенным изменением электронного спектра вблизи E_F . Следует отметить, что в исследованном сплаве с $x = 12$ at.% второе ТМП $B19 \leftrightarrow B19'$, которое реализуется при более низких температурах, чем ТМП $B2 \leftrightarrow B19$, на кривых $\chi(T)$ выявляется весьма слабо (кривая 3 на рис. 1). В этой области температур наблюдается только незначительный гистерезис зависимостей $\chi(T)$, измеренных при охлаждении и нагреве образцов (ср. кривые 1–4 на рис. 1).

2.2. Термоэдс. Другой характеристикой, чувствительной к особенностям электронного спектра на уровне Ферми E_F в металлах, является термоэдс $S(T)$. Результаты измерений зависимостей $S(T)$ в интервале температур 80–400 К, в котором сплавы системы $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ испытывают ТМП, представлены на рис. 2. Видно, что в двухфазной, или так называемой межкритической, области температур реализации интересующих нас ТМП имеют место особенности $S(T)$, по своему характеру подобные наблюдаемым на зависимостях $\chi(T)$, которые приведены на рис. 1 для тех же сплавов идентичных химических составов.

Термоэдс исследованных сплавов в рассматриваемом интервале температур имеет довольно высокие положительные значения, а вне области ТМП наблюдается практически линейная зависимость $S(T)$. Это дает основания считать, что измеренная термоэдс в основном

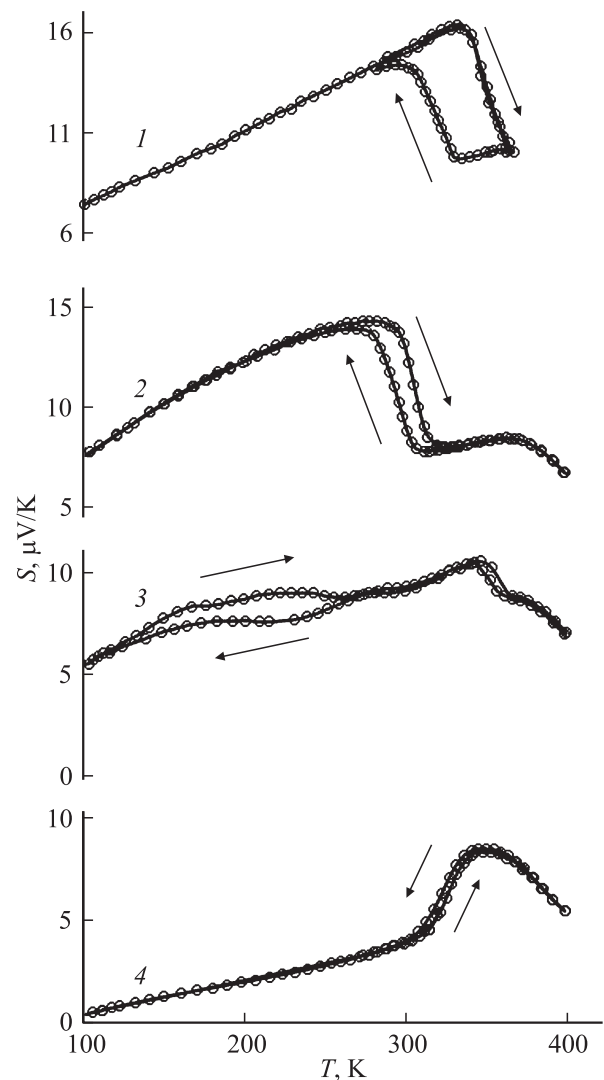


Рис. 2. Термоэдс сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$: $x = 0$ (1), 5 (2), 12 (3) и 25 at.% (4). Стрелки указывают направление изменения температуры.

определяется диффузионной абсолютной дифференциальной составляющей и в двухзонной модели Мотта может быть записана в виде [13]

$$S_d = -(\pi^2 k^2 T / 3 |e|) \left[3 / 2 E_F - \frac{n'(E_F)}{n(E_F)} \right], \quad (2)$$

где обозначения те же, что в формуле (1). При этом измеренная термоэдс в основном определяется вторым членом в (2), а ее знак зависит от знака производной $n'(E_F)$.

Используя выражение (2), при анализе результатов измерений термоэдс можно сделать заключение, что в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ уровень Ферми находится на левом склоне высокоэнергетического пика кривой плотности состояний $n(E)$. Согласно зонным расчетам (см., например, [8,9]), этот пик $n(E)$, определяющий устойчивость $B2$ -структуры в сплавах на основе Ti–Ni,

обусловлен главным образом $3d$ -состояниями титана. При переходе из аустенитной $B2$ - в мартенситную $B19'$ -фазу возрастание величины S_d (см. кривую 1 на рис. 2) свидетельствует об уменьшении $n(E_F)$, что согласуется с заключением, которое следует из измерений магнитной восприимчивости. Однако в температурной области ТМП $B2 \leftrightarrow B19$ поведение $S_d(T)$ в сплавах с 12 и 25 at.% Cu менее однозначно. Как видно из рис. 2 (кривая 3), в сплаве с 12 at.% Cu при ТМП $B2 \leftrightarrow B19$ термоэдс, а следовательно, и величина $n(E_F)$ изменяются так же, как и при ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ (см. кривые 1–3 на рис. 2). В то же время в сплаве с $x = 25$ at.% корреляция в температурном поведении $\chi_0(T)$ и $S_d(T)$ отсутствует (кривые 4 на рис. 1 и 2). Этот эффект в данном сплаве, по-видимому, обусловлен значительным изменением величины производной n'_d , более важной для S_d , чем для χ_0 (ср. формулы (1) и (2)).

2.3. Электросопротивление. Электросопротивление является физическим свойством, величина которого практически в равной степени определяется как параметрами электронного спектра на уровне Ферми E_F , так и процессами рассеяния носителей заряда. Величина $\rho(T)$ отражает степень неоднородности сплавов. Поэтому по поведению электросопротивления удобно оценить изменение характеристик материала при отклонении состава сплава от стехиометрического $Ti_{50}Ni_{50}$, а также влияние примесей и способа приготовления образцов.

2.3.1. Сплавы вблизи стехиометрического состава Ti–Ni. На рис. 3 для примера приведены результаты измерений температурных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$ в предельно упорядоченном стехиометрическом сплаве $Ti_{50}Ni_{50}$, а также в сплаве $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ с отклонением от стехиометрического состава. Видно, что в исследованных образцах в области ТМП наблюдаются гистерезисные аномалии $\rho(T)$. В предельно упорядоченном сплаве $Ti_{50}Ni_{50}$ в процессе охлаждения при прямом ТМП $B2 \rightarrow B19'$, происходит уменьшение электросопротивления; в процессе нагрева при обратном ТМП $B19' \rightarrow B2$, напротив, наблюдается его возрастание с гистерезисом по температуре (кривая 1 на рис. 3). Такое поведение $\rho(T)$ характерно для стехиометрического соединения Ti–Ni и наблюдалось неоднократно [1].

Известно [13], что в двухзонной ($s-d$)-модели Мотта выражение для электросопротивления имеет вид

$$\rho = \rho(E_F) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [3(n'_d/n_d)^2 - (n''_d/n_d)] \right\}_{E_F}, \quad (3)$$

где $\rho(E_F) \sim n_d$; остальные обозначения те же, что в выражениях (1) и (2). Отсюда следует, что в полном согласии с экспериментальными данными по $\chi(T)$ и $S(T)$ поведение $\rho(T)$ свидетельствует об уменьшении плотности состояний $n(E_F)$ при ТМП $B2 \rightarrow B19'$ и, напротив, о росте плотности состояний на уровне Ферми E_F при обратном превращении $B19' \rightarrow B2$.

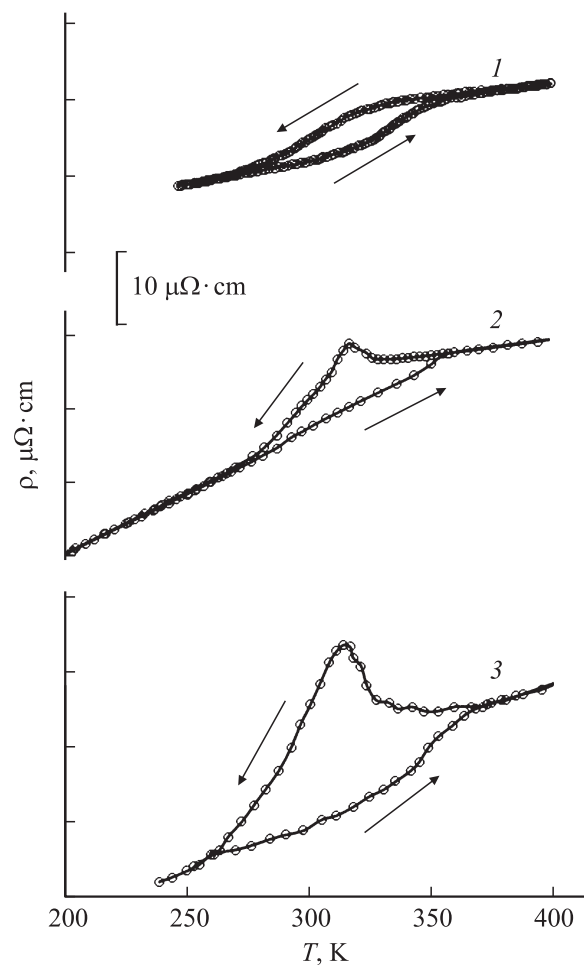


Рис. 3. Электросопротивление сплавов Ti–Ni. 1 — предельно упорядоченный отожженный сплав $Ti_{50}Ni_{50}$, 2 — закаленный нестехиометрический сплав $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$, 3 — быстроохлажденный из расплава сплав $Ti_{50}Ni_{50}$. Стрелки указывают направление изменения температуры.

Однако вид зависимости $\rho(T)$ в области ТМП существенно изменяется при незначительном отклонении химического состава сплавов от стехиометрического. В поликристаллическом закаленном сплаве $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ при прямом ТМП сначала происходит аномальное увеличение электросопротивления и только затем наблюдается его уменьшение, что приводит к аномалии $\rho(T)$ типа максимума (кривая 2 на рис. 3). Рост величины $\rho(T)$ при обратном ТМП в этом сплаве является обычным — таким же, как для упорядоченного сплава стехиометрического состава. Сильное разупорядочение сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ методом сверхбыстрой закалки из расплава сопровождается дальнейшим усилением аномалии электросопротивления в области ТМП, при этом возрастание $\rho(T)$ также наблюдается при обратном превращении $B19' \rightarrow B2$ (кривая 3 на рис. 3).

Отмеченные выше изменения поведения электросопротивления в области ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ в Ti–Ni при отклонении его химического состава от стехиометриче-

ского (химическом разупорядочении) и при структурном (топологическом) разупорядочении сплава, по-видимому, можно объяснить двумя способами. Согласно зонным расчетам [8,9], смещение состава сплава Ti–Ni в сторону увеличения концентрации атомов титана должно приводить к увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми $n(E_F)$. В свою очередь увеличение $n(E_F)$ должно сопровождаться возрастанием структурной неустойчивости B2-аустенита сплава. Поэтому наблюдаемое возрастание $\rho(T)$ в области ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ может быть обусловлено уменьшением длины свободного пробега носителей заряда из-за возникающей структурно-фазовой неоднородности сплава.

Можно предположить, что на начальном этапе ТМП идет по схеме $B2 \rightarrow R$ (или $B19$) [1,14]. Такое изменение характера превращения в сплавах, близких по составу к стехиометрическому $Ti_{50}Ni_{50}$, приведет к возрастанию электросопротивления, характерному для ТМП типа $B2 \rightarrow R$ или $B2 \rightarrow B19$. Дальнейшее атомно-структурное разупорядочение сплавов Ti–Ni методами закалки сопровождается возрастанием в образце локальных объемов, относительно разупорядоченных по титану и никелю, а следовательно, и увеличением максимума $\rho(T)$ в области ТМП.

Как видно из рис. 4, замена атомов никеля медью вызывает дальнейший рост аномалии в виде максимума на зависимостях $\rho(T)$ как при прямом, так и при обратном прохождении через температурный интервал ТМП. По-видимому, замещение атомами меди никеля в сплаве Ti–Ni также приводит к снижению упорядоченности структурного состояния B2-аустенита исследованных сплавов.

Следует отметить, что тонкая структура аустенита и мартенсита, типы и последовательность ТМП в сплавах на основе Ti–Ni являются объектом длительных исследований. Существует три основных точки зрения: 1) имеет место единственное ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$; 2) ТМП происходит по двухступенчатому варианту $B2 \leftrightarrow R$ (или $B19$) $\leftrightarrow B19'$; 3) единственному ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ предшествуют и его сопровождают так называемые предпереходные явления, наследуемые мартенситом в той или иной степени [1,14]. В [15] с помощью теории размытых фазовых переходов показано, что в зависимости от условий приготовления образцов границы отдельных этапов двухступенчатого ТМП $B2 \leftrightarrow R$ (или $B19$) $\leftrightarrow B19'$ могут сильно смещаться по температуре. Этот вывод согласуется с полученными нами результатами исследований $\rho(T)$, представленными на рис. 3 и 4.

2.3.2. Электросопротивление трехкомпонентных сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$. Результаты измерений температурных зависимостей электросопротивления трехкомпонентных квазибинарных сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ приведены на рис. 4. Видно, что добавление меди в интерметаллид Ti–Ni примерно до 10 at.% приводит к некоторому (до 50 К) понижению температуры начала и конца единственного ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$.

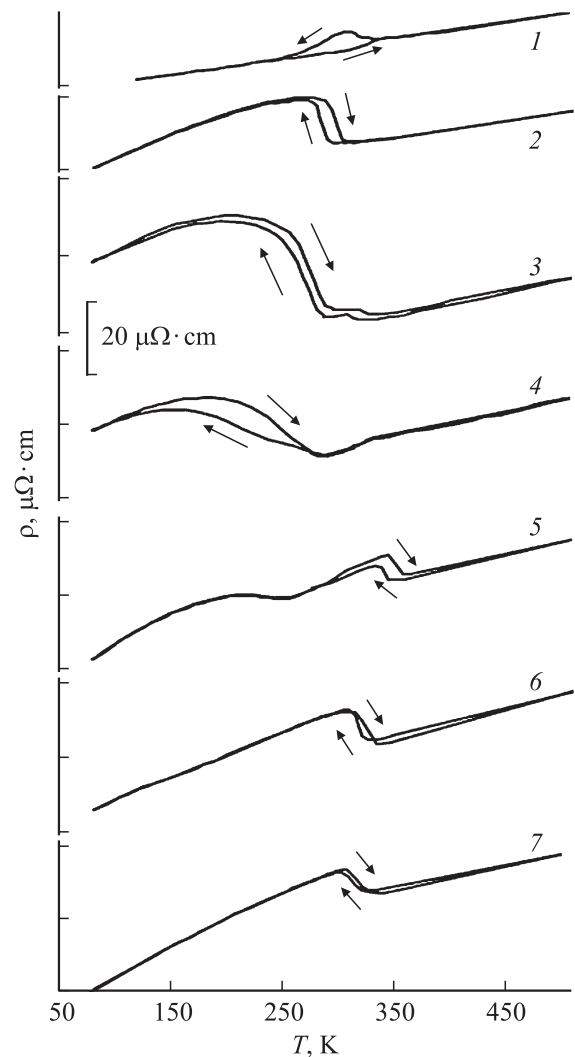


Рис. 4. Электросопротивление сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$: $x = 2$ (1), 5 (2), 10 (3), 12 (4), 15 (5), 20 (6) и 25 at.% (7). Стрелки указывают направление изменения температуры.

Необычными являются наблюдаемые при этом в сплавах, легированных медью, существенное увеличение скачка удельного сопротивления и уменьшение ширины петли температурного гистерезиса $\rho(T)$ при ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$. Это качественно аналогично наблюдаемым эффектам $\rho(T)$ на первой стадии ТМП в других малолегированных тройных сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Me_x$ ($Me = Mn, Fe$ и Co) [3–5], в которых формируется промежуточная мартенситная R-фаза, т.е. переход осуществляется по схеме $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$.

Из рис. 4 следует, что в системе $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ изменение величины $\rho(T)$ при образовании мартенсита достигает максимальных значений в сплавах с концентрацией меди ~ 10 at.%. Именно в этой области составов сплавы в мартенситном состоянии предельно неоднородны как в структурном отношении, так и по фазовому составу, поскольку в них практически совмещены в узком интервале температур оба ТМП: $B2 \leftrightarrow B19'$ и $B2 \leftrightarrow B19$.

Повышение содержания меди вплоть до 15 at.% сопровождается прогрессирующим разделением по температуре указанных ТМП. В данных сплавах при понижении температуры процессу образования моноклинного мартенсита $B19'$ отчетливо предшествует появление орторомбического мартенсита $B19$ [1,7,11]. Об этом свидетельствуют двухступенчатый ход температурных зависимостей электросопротивления в данной области концентраций (см. кривые 2–4 на рис. 4) и прямые структурные исследования [7]. При этом температуры второго ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ продолжают снижаться. Дальнейшее увеличение концентрации меди ($x \geq 17$ at.%) полностью подавляет ТМП $B19 \leftrightarrow B19'$. Необходимо отметить, что в исследованных сплавах (в интервале $10 < x \leq 25$ at.%) ТМП $B2 \leftrightarrow B19$ реализуется вблизи комнатной температуры [1,7,11].

Как видно из рис. 4 (кривые 6, 7), в тройных сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ТМП $B2 \leftrightarrow B19$ сопровождается аномалией $\rho(T)$, имеющей скачкообразный вид с гистерезисом, подобно тому, как это наблюдается при переходе $B2 \leftrightarrow B19'$ (см. кривую 3 на рис. 1, а также экспериментальные данные, приведенные в [1–4]). При этом гистерезисное поведение зависимостей $\rho(T)$ в цикле нагрев–охлаждение для сплавов в интервале концентраций меди $15 < x \leq 25$ at.% обнаруживается практически во всей исследованной области температур и выше точки ТМП $B2 \leftrightarrow B19$. Это может быть связано с тем, что соединение Ti–Cu не изоморфно Ti–Ni и обладает тетрагональной решеткой $B11$. Поэтому неполная обратимость $\rho(T)$ в данных сплавах, для которых выделение частиц фазы $B11$ в квазибинарном разрезе TiNi–TiCu определяется границей растворимости при содержании меди $x \approx 25$ at.%, может быть обусловлена появлением метастабильных, обогащенных избыточными элементами кластеров или дисперсных фаз вследствие узости области гомогенности $B2$ -твердого раствора относительно вариации их химического состава по титану и никелю или титану и меди [16,17].

3. Заключение

Измерения магнитной восприимчивости $\chi(T)$, абсолютной дифференциальной термоэдс $S(T)$ и электросопротивления $\rho(T)$ показывают, что ТМП в бинарном стехиометрическом сплаве Ti–Ni сопровождается уменьшением плотности электронных состояний на уровне Ферми E_F при переходе из кубической $B2$ -фазы в моноклинный $B19'$ -мартенсит. При этом уровень Ферми располагается на левом склоне пика на зависимости $n(E)$. Отклонение химического состава сплавов от стехиометрического, их атомно-структурное разупорядочение или легирование третьим компонентом приводят к усложнению ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$. В его преддверии появляются дисперсные зародыши R - или $B19$ -фаз или предмартенситные состояния, что сопровождается аномальным возрастанием $\rho(T)$. При легировании медью в тройных

сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ наблюдается ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ в области более низких температур. При этом аномальный скачок исследованных свойств в области ТМП возрастает, что свидетельствует об изменении формы высокоэнергетического (титанового, как это считается, например, в [8,9]) пика на кривой $n(E)$ вблизи E_F .

В сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ с концентрацией меди $10 \leq x \leq 15$ at.% происходит усложнение ТМП по типу $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$. Полученные результаты измерений электронных свойств показывают, что ТМП $B2 \leftrightarrow B19$ в указанных тройных сплавах реализуется в области температур несколько выше комнатной. Это ТМП сопровождается аномалиями в виде скачков на зависимостях $\chi(T)$, $S(T)$ и $\rho(T)$, аналогичных наблюдаемым при ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$. В то же время аномальных изменений исследованных электронных свойств при ТМП $B19 \leftrightarrow B19'$ нами не обнаружено, что, возможно, обусловлено его значительной близостью к фазовому переходу второго рода.

Список литературы

- [1] В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. Никелид титана. Структура и свойства. Наука, М. (1992). 161 с.
- [2] В.А. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В.Г. Пушин. ФММ **111**, 2, 169 (2011).
- [3] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королёв, В.В. Попов, Т.Э. Кунцевич. ФММ **87**, 4, 35 (1999).
- [4] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, Л.И. Юрченко, К.А. Юрченко. ФММ **94**, 3, 51 (2002).
- [5] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, Л.И. Юрченко. ФММ **95**, 5, 60 (2003).
- [6] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, Л.И. Юрченко. ФММ **95**, 5, 66 (2003).
- [7] В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, В.В. Макаров, А.В. Пушин, А.В. Королев, Н.И. Коуров. ФММ **116**, 12, 1281 (2015).
- [8] В.Е. Егорушкин, В.В. Кальчихин, С.Е. Кулькова. ФТТ **33**, 7, 2129 (1991).
- [9] С.Е. Кулькова, Д.В. Валуйский, И.Ю. Смолин. ФТТ **43**, 4, 706 (2001).
- [10] T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Houjoh, S. Shiraishi, T. Saburi. Mater. Sci. Eng. A **273–275**, 166 (1999).
- [11] Б.А. Алексахин, Е.Г. Герасимов, В.В. Кондратьев, А.В. Королев, Е.Ю. Медведев, В.Г. Пушин, В.В. Сериков, А.П. Танкеев. ФММ **95**, 3, 19 (2003).
- [12] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [13] F.J. Blatt. J. Phys. Chem. Solids **17**, 177 (1961).
- [14] В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. Предпереходные явления и мартенситные превращения. УрО РАН, Екатеринбург (1998). 368 с.
- [15] Г.А. Малыгин. ФТТ **45**, 9, 1700 (2003).
- [16] А.В. Пушин, А.А. Попов, В.Г. Пушин. ФММ **113**, 3, 299 (2012).
- [17] А.В. Пушин, А.А. Попов, В.Г. Пушин. ФММ **114**, 8, 753 (2013).