

плотности, самосогласованно, линейным методом присоединенных плоских волн [4]. Потенциал вычислялся по схеме Матхейса. Самосогласование, проводимое по электронной плотности, было достигнуто за 30 итераций. Основные уровни пересчитывались на каждой итерации. При разложении волновых функций учитывались орбитали до $l=9$ включительно.

В таблице приведены основные характеристики зонной структуры SrS (рис. 1): ширина валентной зоны E_v , ширина запрещенной зоны E_g , ширина запрещенной зоны в точке X E_g^X , в точке Γ E_g^Γ , разности энергии в Γ и X — экстремумах валентной зоны и минимумах зоны проводимости ($E_{v\Gamma-X}$ и $E_{c\Gamma-X}$ соответственно).

Как видно из таблицы, полученное в наших расчетах E_g значительно меньше экспериментального [5]. Это связано с тем, что мы пользовались приближением локальной плотности, а как известно, это приближение дает заниженное значение E_g [6]. Аналогичное занижение E_g отмечалось и в работе [3].

Из рис. 2 и 3, где представлены парциальные плотности состояний для атомов Sr и S, видно, что дно валентной зоны образовано s -состояниями серы, а потолок — p -состояниями. Дно зоны проводимости, расположенное в точке X_3 , образовано d -состояниями стронция.

Электронная плотность в SrS распределена следующим образом: внутри MT -сферы стронция сосредоточен заряд, равный 36,62 электрона, а внутри MT -сферы серы — 15,93 электрона. Заряд в межсферной области равен 1,45 электрона. Следовательно, валентные электроны распределены в основном в межсферной области и частично в MT -сфере серы.

Таким образом, соединение SrS не является чисто ионным. Характер связи здесь ионный с ковалентной составляющей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Левшин В. Л., Михайлин В. В., Низовцев В. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1966. 30. С. 1552. [2] Lehmann W., Ryan F. M. // J. Electrochem. Soc. 1971. 118. P. 477. [3] Hasegawa A., Yanase A. // J. Phys. C. 1980. 13. P. 1995. [4] Немошкаленко В. В., Антонов В. Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. Киев, 1985. [5] Бельский А. Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. (МГУ, физ. фак.). М., 1987. [6] Теория неоднородного электронного газа. М., 1987. [7] Pantelides S. // Phys. Rev. 1975. В 11, N 12. P. 5082.

Поступила в редакцию
28.09.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 1

УДК 669.24:669.25

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СТАРЕНИИ СПЛАВОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ВАНАДИЕМ

А. Г. Хунджуа, М. И. Захарова, Г. Н. Кокоев

(кафедра физики твердого тела)

Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов изучены мартенситные превращения в сплавах никелида титана с ванадием, протекающие в закаленном состоянии и после изотермического отпуска при 623 К.

На диаграмме состояний системы Ti—Ni область гомогенности ОЦК В2-твердого раствора на основе соединения TiNi в бинарной системе при 1273 К простирается от 50 до 55 ат. % никеля, а ниже 773 К

практически отсутствует [1]. При такой конфигурации линий фазового равновесия можно посредством закалки создавать пересыщенные твердые растворы, распадающиеся при последующем старении. В твердых растворах на основе TiNi при температурах ниже 350 К имеют место мартенситные превращения в структуры $B19'$ и R [2]. Старение закаленных из области гомогенности твердых растворов сопровождается изменением характеристик мартенситных превращений: температур начала и конца прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) превращений в структуру $B19'$, температуры T_R перехода $B2 \rightarrow R$, последовательности структурных превращений [3].

Целью настоящей работы было изучение старения твердых растворов TiNi—V и его влияния на мартенситные превращения. Выбор сплавов TiNi—V обусловлен тем, что в закаленном состоянии они испытывают мартенситные переходы с последовательностью превращений при охлаждении



отличной от последовательности превращений в нелегированном никелиде титана [4].

Методика изготовления монокристаллов сплавов и проведения структурных исследований в области температур 123—373 К подробно описана в работах [4, 5].

Результаты эксперимента и их обсуждение. В закаленном состоянии при 293 К сплавы $Ni_{50}Ti_{46}V_4$, $Ti_{50}Ni_{46}V_4$, $Ti_{48}Ni_{48}V_4$ представляют собой однофазные ОЦК $B2$ -твердые растворы, в сплаве $Ti_{48}Ni_{48}V_8$ обнаружено присутствие незначительного количества второй фазы.

В закаленном сплаве $Ni_{50}Ti_{46}V_4$ при охлаждении до 123 К мартенситные превращения не происходят. Старение при 623 К приводит к выделению X -фазы, характерные рефлексы которой [6] видны на лауэграмме после 2 ч старения. Выделение X -фазы сопровождается резким повышением точек M_s и T_R (рис. 1, а). Последовательность

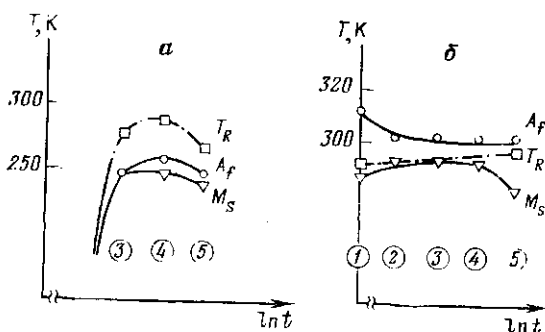


Рис. 1. Зависимость характеристических температур M_s , A_f , T_R от времени старения для сплавов $Ni_{50}Ti_{46}V_4$ (а) и $Ti_{48}Ni_{48}V_4$ (б); точки соответствуют временам старения 2 (2), 6 (3), 15 (4) и 40 ч (5); (1) — закаленное состояние.

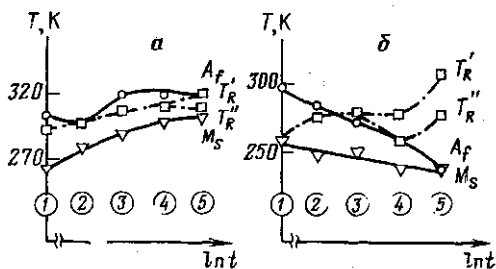
превращений при охлаждении для времен старения от 6 до 40 ч описывается схемой (1); последовательность превращений при нагреве имеет вид



Повышение точек M_s и T_R при выделении X -фазы, состав которой близок к $Ti_{11}Ni_{14}$ [7], связано с обеднением твердого раствора никелем. Известно, что в двухкомпонентных сплавах Ti—Ni [3] и в трехкомпонентных сплавах Ti—Ni—V [4] понижение содержания никеля приводит к повышению точек M_s и T_R .

Старение сплавов $Ti_{48}Ni_{148}V_4$ и $Ti_{50}Ni_{46}V_4$ при $T=623$ К в течение времени от 2 до 40 ч не приводит к изменениям кристаллической структуры и вызывает лишь монотонное повышение точки T_R (рис. 1, б и 2, а), которое, по-видимому, следует связать с уменьшением плотности дефектов кристаллической решетки. Последовательности превращений при охлаждении и нагреве как в закаленных, так и в состаренных сплавах $Ti_{50}Ni_{46}V_4$ и $Ti_{48}Ni_{48}V_4$ определяются соответственно схемами (1) и (2).

Рис. 2. Зависимость характеристических температур M_s , A_f , T_R от времени старения для сплавов $Ti_{50}Ni_{46}V_4$ (а) и $Ti_{46}Ni_{46}V_8$ (б)

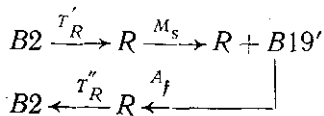


В сплаве $Ti_{46}Ni_{46}V_8$ на начальных стадиях старения при 623 К, точка M_s понижается (рис. 2, б). Последовательность превращений при охлаждении определяется схемой (1); последовательность превращений при нагреве в закаленном состоянии и после 2 ч старения описывается схемой (2); увеличение времени старения до 6 ч и более меняет последовательность превращений при нагреве на следующую:



Гистерезис превращения в структуру $B19'$ ($\Gamma_{B19'} = A_s - M_s$) достигает минимума в состаренных сплавах.

В сплавах $Ti_{46}Ni_{46}V_8$ и $Ti_{50}Ni_{46}V_4$ после времен старения при 623 К, превышающих соответственно 6 и 40 ч, при измерении точек перехода $B2 \rightleftharpoons R$ был зарегистрирован аномальный температурный гистерезис: температура перехода при охлаждении T_R' выше температуры перехода при нагреве T_R'' . Например, в сплаве $Ti_{46}Ni_{46}V_8$ после 6 ч старения при 623 К в первом цикле превращений



характеристические точки равны: $T_R' = 308$ К, $T_R'' = 278$ К, $M_s = 248$ К, $A_f = 273$ К. Во втором цикле T_R' снижается до 298 К, T_R'' не меняется, A_f снижается до 258 К, M_s повышается до 253 К. Последующее циклирование в том же температурном диапазоне 373 К $\leftrightarrow$ 223 К не меняет положения характеристических точек и аномальной гистерезисной петли перехода $B2 \rightarrow R$. Изменение температур M_s и A_f при циклировании «ниже $M_s \leftrightarrow$ выше A_f » наблюдалось во многих мартенситных сплавах и было связано с фазовым наклепом, однако в никелиде титана обычно наблюдалось понижение M_s . Превращение $B2 \rightarrow R$ в никелиде титана и его сплавах с железом принято считать безгистерезисным [8]. Незначительный ~ 5 К гистерезис превращения $B2 \rightarrow R$ с нормальной гистерезисной петлей $T_R' < T_R''$ наблюдался в сплавах системы Ti—Ni—Cu [9].

Обнаруженный в настоящей работе аномальный температурный гистерезис превращения $B2 \rightarrow R$ показывает, что в легированном никеле титана на определенных стадиях старения твердого раствора картина структурных превращений усложняется. Следует подчеркнуть, что возникновение аномального температурного гистерезиса в состаренных сплавах связано с изменениями на уровне тонкой кристаллической структуры ОЦК $B2$ -твердого раствора, т. е. выделения кристаллов второй фазы или расслоения твердого раствора на этой стадии старения выявлено не было.

Аномальный температурный гистерезис превращения $B2 \rightarrow R$ наблюдается только при охлаждении кристалла ниже M_s , т. е. он обусловлен изменениями в микроструктуре кристалла, возникающими при формировании мартенсита $B19'$ (фазовый наклеп). Если прервать охлаждение до формирования мартенсита $B19'$ при температуре T из интервала $T_R' > T > M_s$, а затем нагреть образец, то точка T_R'' обратного перехода $R \rightarrow B2$ совпадет с точкой прямого перехода T_R' . Другим важным моментом проявления аномального гистерезиса при термодуцировании является величина перегрева в $B2$ -области при $T > T_R''$. По окончании первого цикла при $T > T_R''$ кристалл имеет однофазную структуру и по лауэграмме не отличается от значительно перегретого ($\Delta T = T - T_R'' > 100$ K) кристалла. Однако повторное охлаждение приводит к различным результатам: в случае значительного перегрева величина T_R' будет приблизительно такой же, как и в предыдущем цикле, а в случае небольшого перегрева ($\Delta T \sim 10$ K) переход $B2 \rightarrow R$ не наблюдается вплоть до T_R'' .

Основные результаты и выводы:

1. В исследованных сплавах системы Ti—Ni—V старение приводит к повышению температур переходов в мартенсит $B19'$; гистерезис этого превращения достигает минимума в состаренных сплавах.
2. В исследованных сплавах температура перехода в R -мартенсит повышается в процессе старения при 623 K; в состаренных сплавах $Ti_{46}Ni_{46}V_8$ и $Ti_{50}Ni_{46}V_4$ обнаружен аномальный температурный гистерезис перехода $B2 \rightarrow R$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Wasilewski R. J., Buttler S. R., Hanlon J. E., Worden D. // *Met. Trans.* 1971. 32, N 2. P. 229. [2] Хачин В. Н., Паскаль Ю. Н., Гюнтер В. Э. и др. // *ФММ.* 1978. 46, № 3. С. 511. [3] Гришков В. Н., Лотков А. И. // *ФММ.* 1985. 60, № 2. С. 351. [4] Хунджуа А. Г., Захарова М. И. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 1987. 28, № 1. С. 74. [5] Хунджуа А. Г., Захарова М. И., Сорокин А. В. // *Металлофизика.* 1986. 8, № 2. С. 37. [6] Хунджуа А. Г., Захарова М. И., Сорокин А. В. // *ФММ.* 1986. 61, № 1. С. 109. [7] Nishida N., Wayman C. M., Noppa T. // *Scripta Metall.* 1985. 19, N 6. P. 983. [8] Hwang C. M., Meichle M., Salamon M. B., Wayman C. M. // *Phyl. Mag. A.* 1983. 47, N 1. P. 9. [9] Чернов Д. Б., Монасевич Л. А., Башанова Н. Н., Паскаль Ю. И. // *ФММ.* 1985. 59, № 6. С. 2226.

Поступила в редакцию
23.09.87