

И. И. КОРНИЛОВ, В. А. ЭРХИМ, О. К. БЕЛОУСОВ

**ОСОБЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛИДОВ AgCd и AgZn**

(Представлено академиком А. А. Бочваром 13 XI 1974)

Металлиды с особыми свойствами в последнее время привлекают большое внимание. Одним из необычных свойств подобных соединений является эффект «памяти», связанный с обратимым мартенситообразным превращением. Этот эффект впервые (в 1963 г.) был обнаружен на примере никелида титана TiNi и AuCd^(1, 2). Обзор последних работ в этом направлении приведен в⁽³⁾. Металлиды кристаллизуются о.ц.к. решеткой, упорядоченной по типу CsCl, и при охлаждении претерпевают превращение⁽⁴⁾. Эффект «памяти» заключается в следующем. Если материал из металлида TiNi пластически деформировать (например, свернуть прямую проволоку в спираль) ниже температуры превращения $T_{пр}$, то при нагреве выше $T_{пр}$ он возвратится в свою первоначальную форму, которая ему была задана выше $T_{пр}$ (в нашем примере проволока распрямится). Если проволоку свернуть в спираль при температуре выше $T_{пр}$, затем выпрямить ее при $T < T_{пр}$, то при повторном нагреве выше $T_{пр}$ проволока самопроизвольно свернется в спираль, т. е. «вспомнит» свою форму. Механизм этого явления еще полностью не объяснен, однако эффект заоминания формы находит использование в специальных конструкциях и температурных датчиках⁽⁵⁾.

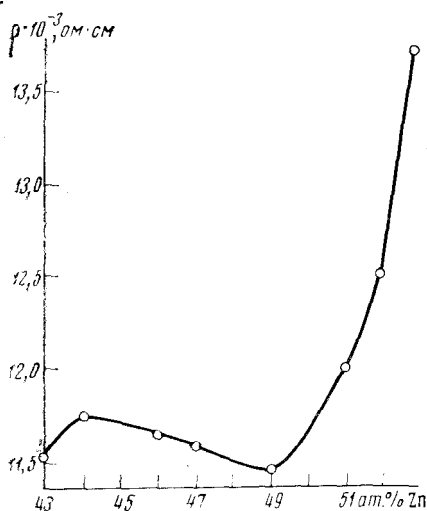


Рис. 1

В табл. 1 приводится список тех двойных систем с соединениями⁽⁴⁾, в которых можно ожидать наличие эффекта «памяти», или он уже известен.

В числе этих соединений приведены исследуемые нами металлиды AgCd и AgZn. Как видно из диаграмм состояния этих систем⁽⁴⁾, оба соединения имеют превращения при температуре 240° для AgCd и 274° C для AgZn. Нами в 1972 г. впервые экспериментально был обнаружен эффект «памяти» в металлиде AgCd. В опубликованных в 1973 г. работах^(6, 7) авторы обнаружили эффект превращения в этом соединении. Вторым объектом наших исследований в этом направлении был металлид AgZn и сплавы на его основе. Это соединение, так же как AgCd, имеет мартенситообразное превращение.

Таблица 1

Двойные системы с металлами, где следует ожидать проявления эффекта «памяти»

№№ п.п.	Системы	На основе каких металлов		Возможная температура начала эффекта, °С	Эффект памяти *
1	Ag—Al	В области	Ag ₃ Al	448	
2	Ag—Au	» »	AuAg	~ 835	
3	Ag—Cd	» »	AgCd	240	+
4	Ag—Ga	» »	Ag ₃ Ga	~ 375	
5	Ag—Zn	» »	AgZn	274	+
6	Ag—Mg	» »	Ag ₃ Mg	380	
7	Al—Cu	» »	Cu ₃ Al	450	+
8	Al—Fe	» »	Fe ₃ Al	550	
9	Al—Ni	» »	NiAl	?	+
10	Au—Cd	» »	AuCd	200	+
11	Au—Li	» »	LiAu	~ 400	
12	Au—Zn	» »	AuZn	20	
13	Au—Mn	» »	AuMn	615	
14	Mg—Cd	» »	MgCd	250	
15	Cu—Ti	» »	CuTi	955	
16	Cu—Zn	» »	CuZn	468	+
17	Fe—Ni	» »	FeNi	~ 503	
			и $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращения	360	+
18	Fe—Pd	» »	FePd	~ 650	
19	Fe—Pt	» »	Fe ₃ Pt	~ 850	+
20	Zn—Mg	На составах	Mg ₃ Zn	335	
			MgZn ₂	298	
21	Zn—Li	На составе	LiZn		
		и превращение	$\delta \rightleftharpoons \delta''$	177	
22	Mg—Zn	На составе	MgZn	349	
23	Mn—Ni	» »	MnNi	910—700	
24	Mn—Pd	» »	MnPd	540	
25	Mn—Pt	» »	MnPt	~ 980	
26	Ni—Zn	» »	NiZn	~ 700	
27	Os—Ti	» »	TiOs	?	
28	Pd—Ti	» »	TiPd	?	
29	Pd—Zn	» »	PdZn	1100	
30	Rh—Ti	» »	RhTi	?	
31	Ru—Ti	» »	RuTi		
32	Pt—Ti	» »	TiPt		
33	Co—Ni	» »	Co ₃ Ni	290—300	+
34	Mg—In	» »	Mg ₃ In	335	
35	In—Tl	—	—	~ 65	+
36	Ni—Ti	На составе	NiTi	60—120	+

* + — эффект «памяти» обнаружен.

Сплавы системы AgZn были приготовлены плавлением смеси серебра и цинка в кварцевых ампулах специальной формы. Серебро имело чистоту 99,999%, а цинк 99,99%. После расплавления при температуре большей температуры плавления сплава (по диаграмме состояния) и перемешивания, сплавы охлаждались вместе с чехью. Литые образцы сплавов получались в виде цилиндров $d=4$ мм, длиной 50—55 мм. Они были подвергнуты гомогенизационному отжигу по режиму: нагрев до 600°, выдержка 25 час.; охлаждение до 400°, выдержка 50 час., охлаждение до 200°, выдержка 100 час., с последующим охлаждением в печи.

На выплавленных составах сплавов после отжига были изучены удельное электросопротивление и другие свойства. На рис. 1 приведена кривая зависимости электросопротивления от состава сплавов. Как видно, она имеет пологий минимум в области AgZn.

При изучении режимов термообработки этих сплавов нами обнаружен интересный эффект изменения цвета сплавов AgZn. При нагреве этого соединения выше температуры превращения $T_{пр}$ и последующей закалке сплав приобретает красный цвет. При дальнейшем отжиге окраска исчезает, сплав приобретает обычный металлический блеск. Чтобы исключить возможное образование окислов на поверхности, мы проделали этот эксперимент в вакууме (в откачанной кварцевой ампуле) и он повторился. Эффект обратим при многократных термообработках. Подобный эффект изменения цвета наблюдался на сплавах Ni-Zn (β -фаза) ⁽⁸⁾, где при электронном переходе образуется средняя электронная конфигурация на атом, отвечающая строению атома меди, т. е. $3d^{10}4s^1$ ⁽⁸⁾. Объяснение же цвета металлов I подгруппы (Cu, Au) можно найти в ⁽⁹⁾. Обнаруженный эффект на сплавах металлов (интерметаллидов), по-видимому, характерен для некоторых соединений металлов VIII, IV и IIV групп, но число таких сплавов, известных в настоящее время, чрезвычайно мало. Эти вопросы, с точки зрения электронного строения металлидов, подлежат дальнейшим исследованиям.

Для исследования эффекта «памяти» сплавов на основе соединения AgZn образцы после термообработки были приготовлены в виде пластинок путем прокатки в нагретом (до 600°) состоянии. Для снятия возможных внутренних напряжений пластинки были дополнительно нагреты в печи до 600° с последующим охлаждением вместе с печью. Эффект «памяти» исследовался на составах сплавов на основе AgZn, содержащих от 43 до 53 ат. % Zn.

В сплавах с содержанием 43 и 44 ат. % Zn эффект «памяти» не был обнаружен. Наиболее значительное проявление эффекта «памяти» было установлено на составе 49 ат. % Ag. На других составах сплавов наблюдалось очень слабое проявление этого эффекта. Таким образом, наибольший эффект «памяти» обнаружен на сплавах, которые близки к стехиометрическому составу (AgZn). Эффект «памяти» в металлиде AgZn и в сплавах на его основе проявлялся в следующем: выше температуры превращения пластинке сплава придавали плоскую форму, после этого при температуре жидкого азота -196° пластинку изгибали и при повторном нагреве выше температуры превращения пластинка самопроизвольно принимала плоскую форму. На тех же образцах эффект «памяти» проявлялся и при обратном переходе.

Таким образом, дополнительно к известным соединениям с эффектом «памяти» экспериментально было показано наличие его в соединениях AgCd и AgZn. Эти данные подтверждают наши предположения о существовании эффекта «памяти» многих металлидов, имеющих мартенситообразные и полиморфные превращения. Наряду с эффектом «памяти» на составе соединения AgZn нами впервые открыт новый эффект окрашивания металлида в красный цвет, связанный, по-видимому, с перераспределением электронов в атомах решетки AgZn. Эти вопросы подлежат дополнительному исследованию. Число соединений и сплавов, в которых наблюдается подобный эффект, весьма мало ^(8, 9).

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. E. Wang, W. J. Buehler, S. J. Pickart, J. Appl. Phys., v. 36, 3232 (1965).
² L. C. Chang, T. A. Read, Trans. AIME, v. 191, 47 (1951). ³ A. Nagasawa, J. Phys. Soc. Japan, v. 31, № 1, 136 (1971). ⁴ M. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, 1962. ⁵ F. Rogen Neil, H. Russell, U. S. Pat., cl. 73-339 (GOIK) № 3483748, 1969. ⁶ H. C. Tong, C. M. Wayman, Scripta Metallurgica, v. 7, № 2, 1973, p. 215.
⁷ R. V. Krishnan, L. C. Brown, Metallurgical Transactions, v. 4, № 2, 1973, p. 423.
⁸ У. Деллингер, Теоретическое металловедение, М., 1960, стр. 152. ⁹ Р. Вейсс, Физика твердого тела, М., 1968.