

УДК 537.301.3

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Ti_{67}Al_{33}$ В СТАБИЛИЗИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2022 г. М. Э. Исхаков^{1, *}, Р. М. Эмиров¹, М. Х. Рабаданов¹,
Ж. Х. Мурлиева^{1, 2}, Д. К. Палчаев¹, П. В. Попов³

¹Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства, Махачкала, Россия

³Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Москва, Россия

*E-mail: isemarat@mail.ru

Поступила в редакцию 14.09.2021 г.

После доработки 09.01.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Представлены температурные зависимости электросопротивления интерметаллида $Ti_{67}Al_{33}$ в интервале температур 300–1000 К, демонстрирующего смену типа проводимости в данном интервале температур. Обнаружена его способность к возвращению в одно из равновесных состояний после различных типов термообработки, заключающихся в остывании от высоких температур со скоростями от 1000 до 0.2°/мин. Показано, что сплав $Ti_{67}Al_{33}$ обладает свойством “памяти сопротивления”.

DOI: 10.31857/S0040364422020211

ВВЕДЕНИЕ

Для интерметаллидов характерны различные типы связей, которые сменяются при изменении состава, что обеспечивает возможность создания материалов с заданными свойствами. Теоретическая интерпретация удельного электросопротивления ρ (далее – сопротивление) проводников, в том числе интерметаллидов, пока не позволяет проводить количественные расчеты с приемлемой для практических целей точностью [1]. Поэтому результаты экспериментальных исследований остаются пока единственным способом оценки сопротивления. Для создания высокотехнологической продукции в рамках инновационных разработок, требующих прецизионных инженерных расчетов, необходимы достоверные данные по свойствам материалов. Критерием достоверности, обеспечивающим реализацию традиционного статистического метода расчета и обработки экспериментальных данных, должны быть фундаментальные знания природы формирования соответствующих свойств.

Интерметаллиды занимают промежуточное положение между твердыми растворами и химическими соединениями. Они представляют собой электронные соединения (фазы Юм–Розери), возникающие при определенном числе валентных электронов, приходящихся на один атом. Фазы Юм–Розери являются твердыми растворами, обладающими сверхструктурой, в которых атомы одного компонента в определенном порядке занимают позиции атомов в решетке другого. При

некоторой температуре происходит фазовый переход (второго рода) из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Интерметаллиды на основе Ti могут обладать сверхструктурами во всем интервале температур существования, а также широкими областями гомогенности [2], т.е. существуют нестехиометрические соединения, в которых при изменении состава сохраняется тип их кристаллической структуры. Нарушение стехиометрии происходит в результате отсутствия (сплавы вычитания) в узлах решетки стехиометрического состава атомов одного из элементов. Если число электронов, приходящихся на один атом, близко к четырем, то возможны переходы от металлического типа проводимости к полупроводниковому и обратно. В монокристаллических интерметаллидах при низких температурах проводимость, как правило, полупроводниковая [3, 4]. Это свидетельствует о преобладании в них ковалентных (направленных и насыщенных) межатомных связей. В поликристаллических образцах наличие межзеренных границ снижает эффект направленности и насыщенности этих связей. В свою очередь ослабление межатомных связей способствует возникновению зернограничной диффузии, которая возрастает с повышением температуры. С ростом температуры при наличии высокой концентрации вакансий существенно активизируется и внутризерновая диффузия. Все это приводит к диффузионным фазовым переходам [5, 6] и искажению исходной решетки в результате перераспределения атомов по ее узлам без изменения типа решетки. В отличие от мартенситных переходов,

эти переходы завершаются тем, что упорядоченная фаза твердого раствора переходит в неупорядоченное состояние (фазовый переход второго рода), а затем распадается на два раствора, или упорядоченная фаза сохраняется до распада на два раствора, как в сплаве Ti_3Al [2].

Согласно фазовой диаграмме, интерметаллид $Ti_{67}Al_{33}$ обладает упорядоченной плотноупакованной структурой [2] типа $D0_{19}$ (ГПУ-структура α_2-Ti_3Al). В нем число электронов на атом – 3.67 (14.68/4), в то время как для стехиометрического состава ($Ti_{75}Al_{25}$) оно равно 3.75 (15/4), т.е. вклад ковалентного типа связи в сплаве $Ti_{67}Al_{33}$ меньше. В ряду сплавов вычитания со структурой фазы $\alpha_2-Ti_{75}Al_{25}$ соединение со стехиометрией $Ti_{67}Al_{33}$ обладает наибольшим числом вакантных узлов атомов титана. Наличие вакансий Ti повышает вероятность внутризерновой миграции атомов Al в решетке соединения и снижает сверхструктурное упорядочение, характерное для сплавов этой фазы. Тем не менее, как следует из [3, 4], в монокристаллическом состоянии $Ti_{67}Al_{33}$ сохраняет полупроводниковый тип проводимости, но температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и его абсолютные значения снижаются относительно величин для $Ti_{71.3}Al_{28.7}$ [4]. Гистерезис на температурных зависимостях сопротивления (и теплового расширения) термообработанных поликристаллических образцов $Ti_{67}Al_{33}$, обусловленный переходом от метастабильного к стабилизированному состоянию, исчезает после нескольких циклов измерений [7, 8]. В каждом из этих состояний наряду с полупроводниковым характером проводимости проявляется металлический. Это, видимо, связано с диффузионными процессами, повышающими вероятность разбиения системы на кластеры с упорядоченным и неупорядоченным расположением атомов. С ростом температуры изменение соотношения между количеством кластеров, различающихся между собой по структуре, может привести к особенностям на температурных зависимостях сопротивления. Попытка объяснения природы формирования проводимости в $Ti_{67}Al_{33}$, проявляющей в интервале 300–1000 К полупроводниковый и металлический характер, представлена в [5, 6, 9]. Оно основано на связи сопротивления с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Достоверность и обоснованность описания природы формирования проводимости обеспечиваются результатами экспериментальных исследований (*in situ*) двух этих свойств на одном и том же образце, а также тем, что в квазистатическом процессе сопротивления однозначно определяется [10] работой по изменению объема, совершаемой системой в электрическом поле. На это указывает наличие корреляций температурных зависимостей электросопротивления и произведения коэффициента теплового рас-

ширения на температуру для чистых металлов и других фаз Юм–Розери [8].

В настоящей работе приводятся результаты исследований, указывающие на проявление интерметаллидом $Ti_{67}Al_{33}$ способности к возвращению к одному из равновесных состояний после различных типов термообработки. Особенности на зависимостях $\rho(T)$, связанные с сосуществованием различных типов проводимости, а также эффект возвращения системы в стабилизированное состояние (память сопротивления) могут быть востребованы на практике для создания материалов и компонентов функциональной электроники. Уточнен метод изготовления исследуемого образца и описаны методы его термической обработки.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллический интерметаллид состава: 67 ат. % Ti –33 ат. % Al изготовлен из чистых титана (99.8%) и алюминия (99.995%) в медном тигле, охлаждаемом водой, методом аргонодуговой плавки расходного электрода. Придание образцу формы параллелепипеда размерами $80 \times 5 \times 5$ мм³ осуществлялось электроискровой резкой с использованием латунной проволоки. После резки образец помещался в смесь плавиковой, соляной и азотной кислот для травливания налипшего на его поверхность материала электрода. Предварительным послойным травлением и полярографическим анализом полученных растворов установлено, что в объеме исследуемого образца примесь не превышала количества примеси в титане. Измерения сопротивления $Ti_{67}Al_{33}$ в интервале от 300 до ~1000 К проводились четырехзондовым методом на постоянном токе с коммутацией. Исследования температурной зависимости сопротивления проводились на аттестованной установке [11] при прямом и обратном ходе (цикл нагрев–охлаждение). Суммарная стандартная неопределенность измерения значений ρ составила 0.5%.

Выполнены исследования на образце в исходном состоянии (образец 1Т), для которого термообработка заключалась в резком охлаждении слитка при получении и после его последующих термообработок. При следующей термообработке (2Т) образец помещался в кварцевую вакуумированную ампулу, которая нагревалась 3 ч до 1100°C, затем охлаждалась от этой температуры помещением в воду при комнатной температуре. После исследования образец подвергался следующей термообработке (образец 3Т): нагрев в течение 10 ч до 1100°C, выдержка 10 мин, затем снижение температуры на 100°C каждые 4.5 ч и выдержка по 10 мин. После достижения 500°C образец охлаждался 8.5 ч до 100°C, а затем остывал до комнатной температуры. Следующая термообработка (образец 4Т): нагрев в течение 3 ч до 1200°C, затем охлаждение

в жидком азоте (77 К). После каждого типа термообработки (перед измерениями) тонкий слой окислов на образце удалялся смесью кислот. Обнаружено, что абсолютные значения $\rho(T)$ и ТКРЛ для образца 4Т близки к значениям для образцов 1Т, 3Т, но отличаются от значений для образца 2Т как в метастабильном, так и стабилизированном состояниях. Причем данные результаты воспроизводились на другом образце, вырезанном из того же слитка. Значения $\rho(T)$ для образца 2Т приводятся (рис. 1) с целью иллюстрации возможности варьирования абсолютных значений свойств путем выбора режима термообработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе [8] представлены значения $\rho(T)$ исходного образца $Ti_{67}Al_{33}$ при многократных (четырёх) нагреваниях и охлаждениях, в [7] приведены предварительные результаты исследования исходного образца 1Т и образцов 2Т, 3Т. Показано, что после соответствующих типов термообработки, в первом цикле нагрева и охлаждения, образцы 1Т, 3Т возвращались к одному из равновесных состояний, а образец 2Т — к другому. Резкое уменьшение гистерезисов $\rho(T)$ и ТКРЛ, а также полное его исчезновение в четвертом цикле указывают на стабилизацию структуры в результате перехода образца в равновесное состояние.

На рис. 1 приведены зависимости сопротивления $\rho(T)$ четырех образцов при первом нагреве (неравновесное состояние) и последнем охлаждении после многих серий измерений (равновесное состояние). Температурные зависимости электросопротивления всех образцов в метастабильном и стабилизированном состояниях сходны (рис. 1 и 2). На вставке рис. 2 приведены значения ТКС для образцов 1Т, 3Т и 4Т с целью разрешения их особенностей в исследованном интервале температур. От 293 до 400 К и выше 925 К проводимость преимущественно металлического типа. В интервале от 400 до 666 К происходит переход от металлической к полупроводниковому типу проводимости с максимумом при 530 К, где сравниваются их вклады. В области от 666 до 825 К наблюдается проводимость полупроводникового типа с инверсией знака температурного коэффициента электросопротивления при температуре 773 К. В области температур от 825 до 925 К происходит переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому. На те же интервалы температур приходится особенности изменения характера температурных зависимостей теплового расширения [8]. Поскольку в ходе измерений для всех образцов гистерезисы на температурных зависимостях электросопротивления и теплового расширения практически исчезают, то стабилизированные состояния (рис. 1 и 2) можно считать равновесными. Как видно из рис. 1 (см. для

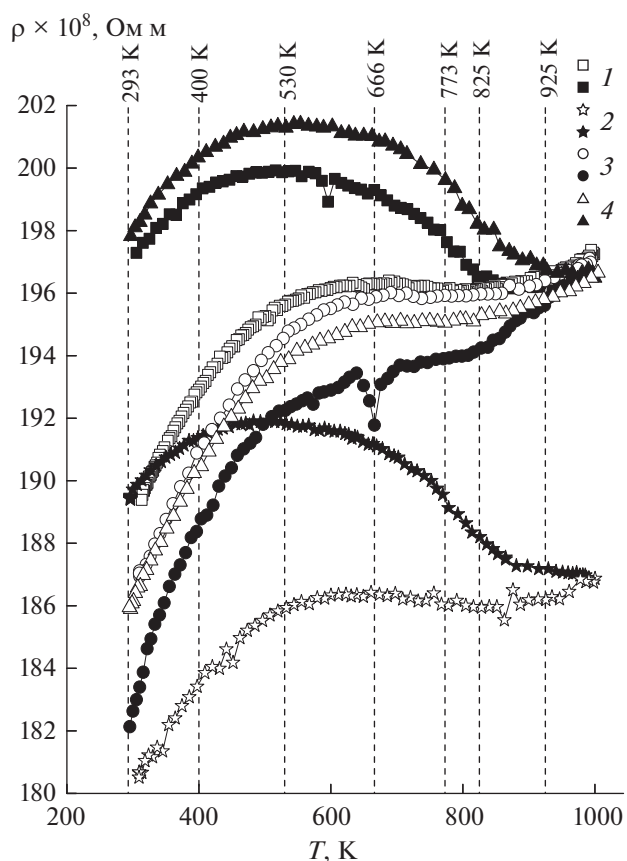


Рис. 1. Значения $\rho(T)$ образцов $Ti_{67}Al_{33}$ после различных типов термообработки: 1 — 1Т, 2 — 2Т, 3 — 3Т, 4 — 4Т; нагрев — темные символы, охлаждение — светлые.

образцов 1Т, 3Т, 4Т и 2Т), исследуемый интерметаллид может иметь стабилизированные (равновесные) состояния с различными абсолютными значениями электросопротивления.

Абсолютные значения ρ образца 2Т ниже на $\sim 10 \times 10^{-8}$ Ом м, чем образца 1Т во всем интервале температур, несмотря на сложный характер их температурных зависимостей. При повышении длительности охлаждения (примерно на три порядка) абсолютные значения сопротивления образца 3Т хорошо согласуются со значением ρ образца 1Т в стабилизированном состоянии. В цикле первого нагрева образца 3Т от 300 до 1000 К его электросопротивление резко повышается до значений, соответствующих ρ в стабилизированном образце 1Т в цикле охлаждения. Причем в первом цикле охлаждения образца 3Т наблюдается (рис. 1) гистерезис с увеличением сопротивления, в отличие от образца 1Т.

Как видно, повторяется ход зависимости сопротивления от температуры, характерный для образца 1Т, но с большим размахом гистерезиса. Образец 4Т после третьего цикла “нагрев—охлаждение” достигал стабилизированного состояния.

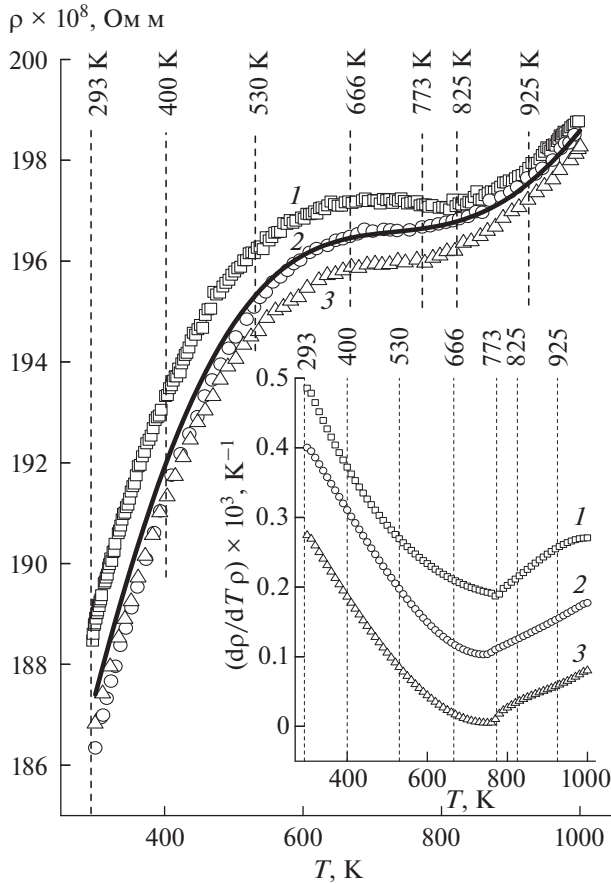


Рис. 2. Экспериментальные значения $\rho(T)$ в стабилизированном состоянии для трех образцов: 1 – 1Т, 2 – 3Т, 3 – 4Т; сплошная линия – средние значения; на вставке ТКС для образцов 1Т, 3Т, 4Т; значения для 1Т, 3Т повышены относительно 4Т на 2×10^{-4} и 10^{-4} соответственно.

Экспериментальные точки для этого состояния ложатся близко к значениям для стабилизированных состояний исходного образца 1Т и образца 3Т. Разброс значений ρ по абсолютной величине (данные из таблицы) на температурных зависимостях сопротивления всех трех образцов (рис. 2) не превышает примерно $\pm 0.4\%$, что практически находится на уровне погрешности измерения ρ во всем интервале температур, несмотря на сложный характер зависимостей.

При исследованиях структур интерметаллидов методами просвечивающей электронной микроскопии после различных типов термообработки обычно обнаруживается [12–16] распад упорядоченных фаз за счет диффузионных фазовых переходов. Новым фазам, рождаемым в результате термообработки, характерна высокая дисперсность, поэтому они не идентифицируются рентгеновской дифрактометрией. В связи с чем заметное преобразование от микроструктур с упорядоченной фазой к твердым растворам в работе [17]

Экспериментальные значения ρ в равновесном состоянии после различных типов термообработки

T, K	1Т	3Т	4Т	Средние значения
	$\rho \times 10^8, \text{ Ом м}$			
300	188.834	186.472	186.905	187.404
350	191.339	189.018	189.216	189.858
400	193.280	191.250	191.213	191.914
450	194.730	193.077	192.828	193.545
500	195.761	194.471	194.044	194.759
550	196.445	195.450	194.890	195.595
600	196.854	196.068	195.422	196.115
650	197.061	196.410	195.723	196.398
700	197.138	196.572	195.886	196.532
750	197.157	196.658	196.007	196.607
800	197.189	196.767	196.175	196.710
850	197.309	196.982	196.459	196.916
900	197.586	197.357	196.902	197.282
950	198.095	197.912	197.510	197.839
1000	198.906	198.616	198.239	198.587

названо фазовым переходом “упорядочение–расслоение фазы”. Подобный тип фазового перехода обусловлен сменой знака энергии взаимодействия между атомами при изменении электронной структуры системы в соответствующих температурных областях.

Эти представления хорошо согласуются с результатами настоящих исследований сопротивления вещества $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{33}$, которое является фазой интерметаллида с широкой областью гомогенности $\alpha\text{-Ti}_3\text{Al}$ переменного состава со сверхструктурами типа Ti_nAl_m при $n > m$. При этом корреляция знаков ТКС и ТКЛР [10] указывает на то, что эффект изменения типа проводимости обусловлен изменением электронной структуры взаимодействующих атомов. Разницу абсолютных значений сопротивления в стабилизированных состояниях можно объяснить процессами самопроизвольной эволюции неравновесных состояний, заданных соответствующим типом термообработки, к различным равновесным состояниям в результате диффузионных фазовых переходов типа “упорядочение–расслоение фазы”. Причем различные варианты термообработки, представляющие собой нагрев до высоких температур и остывание (с различными скоростями от 1000 до $0.2^\circ\text{C}/\text{мин}$), приводят к одному и тому же равновесному состоянию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие вакансий Ti в решетке α_2 -фазы микрористаллического интерметаллида $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{33}$, а так-

же искажений на границах между кристаллитами способствует разупорядочению атомов при высоких температурах, приводящему к снижению сверхструктурного упорядочения. У данного интерметаллида в метастабильном состоянии (сразу после термообработки) в диапазоне температур 300–1000 К наблюдается явное изменение типа проводимости от металлического к полупроводниковому и обратно. Помимо двух температур, при которых происходит такое изменение, существует температура инверсии знака температурного коэффициента сопротивления. В стабилизированном состоянии (в диапазоне температур от ~650 до ~800 К) вклады конкурирующих типов проводимости сравниваются. Кроме изменения типа проводимости, сплав $Ti_{67}Al_{33}$ обладает еще одним замечательным свойством. Он “помнит” одно из равновесных состояний, к которому возвращается после различных типов термообработки, т.е. проявляет свойство памяти сопротивления.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ № FZNZ-2020-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. М.: Физматлит, 2013. 288 с.
2. Клопотов А.А., Потехаев А.И., Козлов Э.В. и др. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля. Томск: Изд-во ТПУ, 2011. С. 312.
3. Mooij J.H. Electrical Conduction in Concentrated Disordered Transition Metal Alloys // Phys. Stat. Sol. (a). 1973. V. 17. № 2. P. 521.
4. Li J.G., Wei B.C., Pan M.X. et al. The Relationship between Resistivity and Temperature in Ordered α_2 - Ti_3Al and γ - $TiAl$ Intermetallic Compounds Single Crystals // Mater. Sci. Eng. 1999. V. 268. P. 193.
5. Устиновщиков Ю.И. Диффузионные фазовые превращения в сплавах // УФН. 2014. Т. 184. № 7. С. 723.
6. Разумов И.К., Горностырев Ю.Н., Ермаков А.Е. Неравновесные диффузионные фазовые превращения в сплавах, обусловленные миграцией границ зерен и дислокаций // ФТТ. 2019. Т. 61. № 2. С. 346.
7. Murlieva Zh.Kh., Palchayev D.K., Iskhakov M.E., Rabadanov M.Kh. Correlation between the Electrical Resistivity and Thermal Expansion of Intermetallide Ti_3Al // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. 012017.
8. Мурлиева Ж.Х., Палчаев Д.К., Исхаков М.Э., Рабаданов М.Х. и др. Тепловое расширение и электросопротивление интерметаллида $Ti_{67}Al_{33}$ // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 203.
9. Мурлиева Ж.Х., Исхаков М.Э., Рабаданов М.Х. и др. Особенности температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения титан-алюминиевого интерметаллида // Вестн. ДГУ. Сер. 1. Естественные науки. 2019. Т. 34. Вып. 3. С. 37.
10. Palchayev D.K., Murlieva Zh.Kh., Rabadanov M.Kh. et al. Relationship between Electrical Resistance and Thermal Expansion Coefficient in YBCO and $Ti_{67}Al_{33}$ // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1686. 012051.
11. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Исхаков М.Э. и др. Методика экспериментального определения электросопротивления и теплового расширения твердых тел в диапазоне температур от 80 К до 1000 К. Методика ГСССД МЭ 241-2015. Деп. ФГУП “Стандартинформ” 25.09.2015. № 234а–2015 кк.
12. Chevalier J.-P.A.A., Stobbs W.M. An Electron Diffraction Study of Short-range Order in Quenched Ni_4Mo Alloy // Acta Metallurgica. 1976. V. 24. P. 535.
13. Phillips V.A., Tanner L.E. High Resolution Electron Microscope Observations on G.P. Zones in an Aged Cu–1.97 wt % Be Crystal // Acta Metallurgica. 1973. V. 21. P. 441.
14. Laughlin D.E., Cahn J.W. Spinodal Decomposition in Age Hardening Copper-titanium Alloys // Acta Metallurgica. 1975. V. 23. P. 329.
15. Higgins J., Nicholson R.B., Wilkes P. Precipitation in the Iron–Beryllium System // Acta Metallurgica. 1974. V. 22. P. 329.
16. Oki K., Matsumura S., Eguchi T. Phase Separation and Domain Structure of Iron-based Ordering Alloys // Phase Transitions. 1987. V. 10. № 4. P. 257.
17. Ustinovshikov Y. Chemical Bonds in Metallic Alloys // Int. J. Mater. Res. Sci. Tech. 2020. V. 1. P. 35. <https://dx.doi.org/10.47890/IJMRST/2020/YUstinovshikov/14205435>