

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЇ СТАБІЛЬНОСТІ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ НИЗЬКОЧАСТОТНОГО ВНУТРІШНЬОГО ТЕРТЯ

Проаналізовані результати найважливіших досліджень, виконаних автором за останні п'ятнадцять років у лабораторії релаксаційних явищ кафедри фізики твердого тіла ЧДУ.

Results of the most important researches, which was carried out by author in relaxation phenomenon laboratory of the solid state physics department last fifteen years, was analyzed in this paper.

Для вивчення дефектної структури матеріалів та її зміни під дією різних чинників (зовнішніх чи внутрішніх полів – магнітних, електричних, механічних та температурних; зовнішнього середовища різного складу; опромінення, фазових перетворень і таке інше) широко використовують метод низькочастотного внутрішнього тертя (НВТ). Ефективність методу ВТ пояснюється його високою чутливістю до дуже малих структурних змін у зразках, а також можливістю проводити вимірювання, що не призводять до незворотних змін у структурі досліджуваних кристалів.

Дослідження, виконані методом НВТ у комплексі з іншими фізичними методами, дають можливість вивчати доволі широке коло матеріалознавчих задач. Так, наприклад, дослідження поглинання пружної енергії в комплексі з вимірюванням ефективного модуля зсуву $G_{\text{еф}}$, мікротвердості, диференційно-термічним та рентгеноструктурним аналізами, що проводились у лабораторії релаксаційних явищ кафедри ФТТ ЧДУ, дозволили вивчити, зокрема:

а) зміну структури та механічних властивостей приповерхневих шарів матеріалів під дією рідких і твердих покриттів [1];

б) вплив поверхні на затяжні фазові перетворення в деяких матеріалах [2,3];

в) вплив типу ближнього порядку в розплавах на характер і повноту поліморфних фазових перетворень у твердому стані [3,4];

г) особливості протікання різних типів поліморфних перетворень (по типу зсуву в Sn, "впорядкування - розупорядкування" у сендасті та інші) під дією зовнішніх чинників [3,5];

д) корозійну стійкість матеріалів та зміну їх дефектної структури в процесі корозії [6];

е) вплив опромінення на стабільність дефектної структури в металах [7] та інші.

При цьому розв'язок певного типу задач приводив до виявлення абсолютно нових можливостей низькочастотного ВТ, які втілювались у нові методики дослідження.

Так, вивчення особливостей поглинання пружної енергії в твердих тілах при нанесенні на них покриття у вигляді твердої чи рідкої фази показало, що в температурних спектрах таких складних зразків присутні як ефекти поглинання, властиві матриці, так і ефекти, зумовлені процесами у матеріалі покриття. Наявність покриття різко збільшувала рівень поглинання зразка як у випадку рідких, так і для твердих покриттів. При цьому при переході з твердого у рідкий стан спостерігали особливі "передплавильні" максимуми, природу яких можна пов'язати із зростанням кількості дефектів та посиленням нестабільності ґратки матеріалу покриття при температурах $\sim 0,8-0,9 T_{\text{пл}}$. Коли ж покриття наносили на індиферентну матрицю, тобто таку, що при низькому рівні ВТ не мала особливостей поглинання пружної енергії в досліджуваній області температур, а також не утворювала з матеріалом покриття жодних з'єднань, то в спектрі поглинання таких зразків спостерігали лише максимуми ВТ, зумовлені зміною структури шарів покриття. Цей експериментальний факт дозволив нам запропонувати одразу декілька методик дослідження низькочастотного ВТ у специфічних об'єктах – тонких шарах [3,4], які значно розширили коло прикладних задач матеріалознавства, що можна розв'язати за допомогою внутрішнього тертя:

а) методику дослідження поглинання пружної

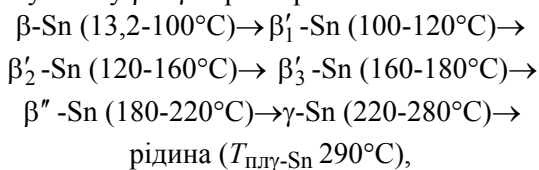
енергії в матеріалах з високим рівнем демфування, за яким, як правило, маскуються (губляться) всі тонкі ефекти, пов'язані зі зміною структури в масивних зразках;

б) методику систематичного вивчення впливу ближнього порядку в розплавах, що визначається температурою, на кристалічну структуру в твердому стані;

в) методику дослідження властивостей легкоплавких кристалічних матеріалів у околі температури плавлення (вище та нижче $T_{пл}$).

На основі запропонованих методик нам вдалось ініціювати й дослідити високотемпературне $\beta \rightarrow \gamma$ – поліморфне перетворення в олові, яке в об'ємному металі спостерігається лише після кількасотгодинної витримки при 160°C або не спостерігається зовсім [2-4], оскільки, змінюючи товщину та зернистість шарів (за рахунок зміни в технології нанесення), ми отримали можливість вивчати різного роду "особливі" фазові перетворення, які потребують активації за рахунок поверхневої енергії і в об'ємних зразках протікають лише за певних, специфічних умов, або відсутні взагалі.

Ми вперше вивчили складний характер цього високотемпературного перетворення і показали, що воно є ланцюжком незвичайних фазових перетворень змішаного типу, в результаті яких виникає ряд метастабільних модифікацій, деякі з яких є неспіврозмірними надструктурами. В процесі досліджень були виміряні параметри ґратки однієї з цих метастабільних модифікацій, що утворюється при 180°C, визначена температура її плавлення, а також зафіксована температура плавлення високотемпературної γ -модифікації олова. При цьому виявили, що в залежності від стабілізації того чи іншого ближнього порядку у розплаві олова, це перетворення може протікати або ступінчасто, з утворенням ряду метастабільних фаз, або безпосередньо з β в γ -модифікацію. Отже, завдяки застосуванню методики систематичного дослідження впливу ближнього порядку в розплаві на кристалічну структуру та властивості металів нам вдалось представити повну схему $\beta \rightarrow \gamma$ перетворення в олові:



і показати, що шари олова за певних умов можуть знаходитись у твердому стані при температурах,

що значно перевищують 232°C [4].

Дослідження впливу розплаву на тверде тіло наштовхнуло нас на ідею створення методики оцінки корозійної стійкості матеріалів за даними ВТ на інфразвукових частотах та ефективного модуля зсуву [6], використання якої дозволяє отримувати інформацію про мало вивчену на сьогодні зміну дефектної структури зразків у процесі корозії, визначати швидкість корозії, а також вивчати вплив циклічної деформації на характер протікання та зміну механізмів корозії. Показано, що корозія армко-заліза в 3% розчині NaCl (імітатор морської води) відбувається в дві стадії. На першій стадії (протягом 75 годин) дефектна структура зразка змінюється слабо, тільки дещо зростає дислокаційна рухливість за рахунок ослаблення зв'язку між дислокаціями та дислокаційними стопорами. На другій стадії спостерігається значне зміцнення зразків: G_{ef} значно зростає з ростом величини знакозмінної деформації, що свідчить про перезакріплення дислокацій в залізі через блокування дислокацій скупченнями водню (водневими кластерами), що утворились за перший період, а не за рахунок створення нових дислокацій, як вважалось раніше. Більше того, нам вдалось дослідити вплив низькочастотного циклювання на швидкість корозії і показати, що воно не тільки вдвічі збільшує швидкість корозії, але й прискорює початок водневого розтріскування за рахунок більш інтенсивного скупчення водню біля вершин тріщин [6].

Висока чутливість методу ВТ до найменших змін у структурі зразка дозволяє фіксувати і такі слабо диференційовані процеси, як початок поліморфних фазових переходів на самих ранніх стадіях, які складно відслідкувати іншими структурно чутливими методами, особливо, коли мова йде про так звані "розмиті фазові перетворення", які, як правило, значно розтягнуті в часі та протікають в деякому інтервалі температур.

Надзвичайно інформативним метод НВТ стає у поєднанні з дослідженнями поведінки з температурою G_{ef} та диференційним термічним аналізом [5]. Так, дослідження низькочастотного ВТ, G_{ef} та диференційний термічний аналіз сендасту в широкому інтервалі температур (20-800°C), показали, що складні процеси перетворення DO₃-впорядкованої структури у B2-впорядковану модифікацію, яка володіє високим рівнем магнітних властивостей, розпочинається задовго до температури Курнакова (460°C) зі зміни ближнього порядку атомів Al при 100°C,

і протікає у декілька етапів, тобто має чітко виражений ступінчастий характер [5].

Комплексні вимірювання поглинання пружної енергії та $G_{\text{еф}}$, які вдало доповнюють один одного, оскільки чутливо реагують як на зміну густини дислокацій, так і на зменшення чи збільшення їх рухливості, дозволили нам досліджувати структурні зміни в такому складному для експериментатора об'єкті як полікристалічний берилій. Тонкі ефекти в зміні структурного стану Ве, що виникають в полікристалічному конденсаті при зміні температури (нагадаємо, що гексагональний берилій характеризується особливою сигароподібною поверхнею Фермі, великою різницею коефіцієнтів термічного розширення (α) в напрямку осі a та c , а також суттєвою анізотропією інших фізичних властивостей) і супроводжуються змінами в ступені дислокаційної податливості, ми запропонували досліджувати шляхом вивчення кінетичних залежностей пружних модулів, оскільки вони більш чутливі до такого роду структурних процесів, та й точність вимірювання $G_{\text{еф}}$ на порядок вища за точність вимірювання Q^{-1} . Для дослідження властивостей берилію у широкому інтервалі температур була розроблена спеціальна методика вивчення нерівноважних процесів за кінетичними залежностями $G_{\text{еф}}(t)$ [8]. Напруги, що виникають у берилієвому конденсаті при зміні температури на один градус, сягають 0,35-0,49 МПа і можуть досить сильно впливати на стабільність дислокаційно-домішкової структури (ддс) Ве [9]. Аналіз отриманих залежностей $G_{\text{еф}}(t)$ проводили за формулами (1) та (2):

$$\frac{\Delta G_{\text{еф}}}{G_{\text{еф}}} = 1 - \exp(-K_1 t^n), \quad (1)$$

$$\frac{\Delta G_{\text{еф}}}{G_{\text{еф}}} = 3(\pi/2)^{1/3} n_0 \lambda (AD_{\text{К-Б}} t / kT)^{2/3} \quad (2)$$

у рамках уявлень Коттрелла-Білбі та Харпера (на пізніх стадіях "старіння") [10].

Було показано, що рухливість атомів С у Ве при досліджуваних температурах значно вища їх високотемпературної рухливості. Очевидно, домішки, що зриваються термічними напругами в процесі зміни температури, знаходяться недалеко від дислокацій, і в момент зупинки процесу нагрівання лавиноподібно зміщуються у сторону останніх, утворюючи атмосфери Коттрелла. Те, що вказаний процес описується рівнянням Коттрелла-Білбі, свідчить про дрейфовий характер поведінки домішок. Про це ж свідчать параметри

дифузії, які не являються "об'ємними", бо збільшуються на другій стадії старіння.

Отже, запропонована методика вивчення нерівноважних систем шляхом дослідження кінетичних залежностей пружних модулів, виявилась достатньо чутливою, та дозволила нам виявити аномальну поведінку вуглецю у берилії при низьких температурах.

Вивчення низькочастотного внутрішнього тертя у Ве на частотах порядку 1Гц допомогло нам наблизитись до розуміння деяких інших аномалій у поглинанні пружної енергії у цьому металі, наприклад, пояснити аномальний характер зміни амплітудних залежностей НВТ з температурою [11]. Запропонована нами модель механізму розсіювання у Ве, яка базується на уявленнях про заміну типу твердого розчину вуглецю з розчину втілення на заміщення при підвищенні температури та дислокаційно-домішковий характер поглинання пружної енергії в цій області температур, доволі точно описує отримані нами та попередніми дослідниками результати [11]. Відповідно до цієї моделі, $\gamma_{\text{кр1}}$, що розраховувалось за формулою:

$$\gamma_{\text{кр1}} = (Q_k - T\Delta S_k) c_0 \left[(1 - n_s) \exp\left(\frac{Q_i}{kT}\right) \times \right. \\ \left. \times \left(\exp\left(-\frac{\Delta S_i}{k}\right) + n_s \exp\left(\frac{Q_s}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_s}{k}\right) \right] / Eb^3 \quad (3)$$

при низьких та високих температурах веде себе класично: з ростом температури зменшується за експоненціальним законом, але з різними швидкостями. При проміжних значеннях температури, коли одна частина вуглецю в берилії знаходиться у позиціях заміщення, а друга – в позиціях втілення, зміна $\gamma_{\text{кр1}}$ ростом температури відбувається аномально: величина $\gamma_{\text{кр1}}$ спочатку різко збільшується, потім росте з меншою швидкістю, досягає максимума і лише потім починає зменшуватись за експоненціальним законом [11].

Більше того, температурно-кінетичні дослідження поглинання пружної енергії та $G_{\text{еф}}$ в Ве в області крихко-пластичного перетворення дозволили нам вперше отримати новий "інверсний" структурний стан берилію, що характеризується наявністю дзеркальних, по відношенню до звичайно спостережуваних, температурних залежностей $G_{\text{еф}}$, значним (~20-25%) розм'якшуванням ефективного модуля зсуву при відносно низьких (~260-300°C) температурах, та дослідити поведінку дислокаційно-домішкової системи у Ве в "інверсному" стані. Дослідження проводили

комплексно: одночасно вимірювали температурні залежності ВТ та $G_{\text{еф}}$ до певних температур (вказані на рисунку в дужках), стабілізували температуру (з точністю 5%), та вимірювали амплітудні, а відтак часові залежності ВТ і модуля зсуву (рис.1).

У результаті проведених досліджень було показано, що атмосфера домішкових атомів у Ве знаходиться в метастабільному стані і легко виводиться з нього термічною або механічною дією; зміна стану дда відбувається шляхом перерозподілу домішкових атомів між дислокаційними трубками та об'ємом, при цьому атоми в дислокаційних трубках не закріплюють дислокації жорстко, як атоми вуглецю дислокації в залізі, наприклад; роль дислокаційно-домішкової структури в температурному інтервалі різкого "розм'якшування" ефективного модуля (250-350°C) мала, що вказує на фундаментальний характер змін властивостей Ве в цьому інтервалі температур.

Можна сподіватися, що властивості берилію в "інверсному" стані в найближчий час знайдуть

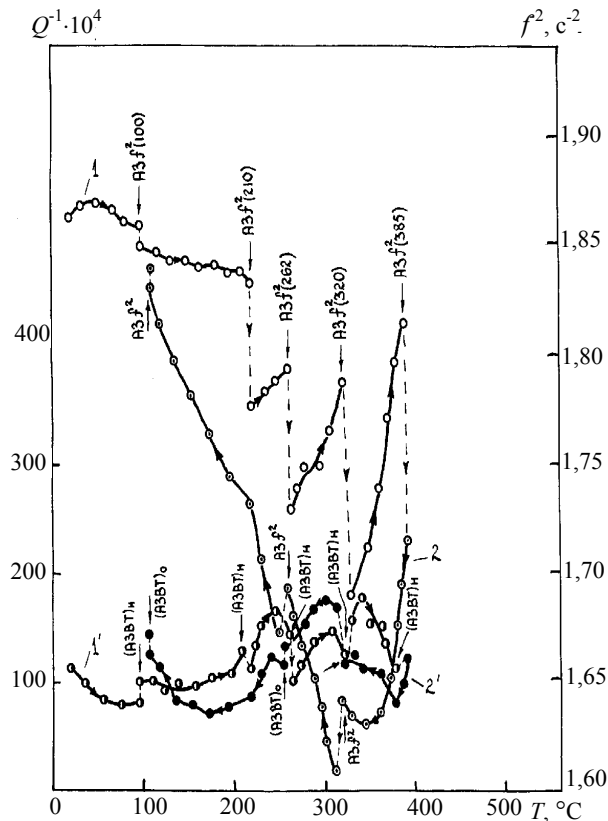


Рис.1. Температурні залежності ефективного модуля зсуву (1,2) та внутрішнього тертя (1',2') у Ве в "інверсному" стані при нагріванні (1,1') та охолодженні (2,2') з ізотермічними витримками (відмічені стрілками) для вимірювань амплітудних та часових залежностей.

своє застосування на практиці, оскільки проблема крихкості берилію ще не розв'язана, а сфера використання цього унікального металу рік від року зростає [12].

Цікавими з цієї точки зору є результати вивчення впливу опромінення електронами високих енергій на дислокаційно-домішкову структуру берилію [7]. Нам вдалось показати, що опромінення магністермічного берилієвого конденсату різними дозами ($\Phi_e=1-5 \cdot 10^{-17}$ ел/см²) призводить до руйнування домішкових атмосфер навколо дислокацій та аномального зростання рухливості останніх при невеликих значеннях прикладених зовнішніх напруг, що свідчить про те, що налітаючі електрони "розганяють" атоми домішок від дислокацій на відстані, що не перевищують сотні ангстрем.

При цьому на часових залежностях внутрішнього тертя спостерігаються строго періодичні залежності ВТ від часу з періодом осциляцій ~8-12 хвилин. Водночас ефективний модуль зсуву, що вимірювався синхронно до НВТ, не залежав від часу в усіх областях деформацій. Це дозволило нам припустити, що осцилюючий характер часових залежностей низькочастотного внутрішнього тертя визначається періодичним рухом атомів домішок уздовж дислокаційних трубок, а не коливним рухом дислокацій у площині ковзання. Очевидно, "квасизвільнені" опроміненням дислокації рухаючись під дією зовнішніх знакозмінних напруг, зустрічаються з атомами домішок, розкиданих високоенергетичними електронами, і захоплюють їх у дислокаційні ядра. Це приводить до виходу кривої $Q^{-1}(\gamma)$ на насичення, за рахунок закріплення дислокацій на домішкових атмосферах. Було показано, що такий стан дислокаційно-домішкової атмосфери являється нестабільним, так що після зняття зовнішньої напруги під дією лінійних сил натягу дислокації починають скорочуватись. При цьому самоорганізація домішкової атмосфери вздовж дислокаційних трубок приводить до осцилюючого характеру часових залежностей низькочастотного внутрішнього тертя.

Значна дестабілізація дефектної структури Ве при опроміненні дозволяє сподіватись, що перетворення в "інверсний" стан в опроміненому металі відбуватиметься значно легше, ніж у звичайному. Попередні дослідження показали, що "інверсний стан" у таких зразках утворюється при значно нижчих температурах (~90-100°C), однак детальне вивчення властивостей Ве в цьому напрямку ще попереду.

Звичайно, автор розуміє, що дослідження такого широкого кола питань у різних галузях матеріалознавства було б не можливе без кропіткої роботи цілого колективу науковців високого класу, і висловлює щирю подяку всім, хто брав участь в експериментальних дослідженнях та обговореннях отриманих результатів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Копылов В.И., Стронгин Б.Г., Варвус И.А., Олейнич А.В. Влияние твердых и жидких металлических покрытий на микропроцессы в поверхностных слоях твердых тел // Физико-химическая механика материалов. - 1983. - №6. - С.7-11.
2. Стронгин Б.Г., Олейнич А.В., Варвус И.А. Особенности высокотемпературного спектра внутреннего трения в Sn // Изв. Вузов. Физика. - 1987. - №3. - С.81-86.
3. Олейнич А.В., Стронгин Б.Г. Высокотемпературный полиморфизм олова // Изв. Вузов. Физика. - 1989. - №3. - С.10-15.
4. Олейнич А.В., Стронгин Б.Г. О корреляции структурных состояний жидкого и твердого олова // Расплавы. - 1989. - №3. - С.15-21.
5. Стронгин Б.Г., Олейнич А.В., Сахненко А.В. Эффекты поглощения упругой энергии в сендасте // ФММ. - 1993. - 76, №4. - С.114-117.
6. Стронгин Б.Г., Олейнич А.В. К вопросу о дефектообразовании в материалах под воздействием агрессивных сред // Физико-химическая механика материалов. - 1994. - №1. - С.132-134.
7. Олейнич А.В., Стронгин Б.Г., Раранский Н.Д., Лисюк В.В., Маслюк В.Т. Эффективный модуль сдвига и внутреннее трение в Ве, облученном электронами высоких энергий // Металлофизика и новейшие технологии. - 1997. - 19, №1. - С.62-66.
8. Стронгин Б.Г., Ткаченко В.Г., Олейнич А.В., Лащук Н.К. Температурный гистерезис эффективного модуля сдвига и внутреннего трения в бериллии // ФММ. - 1990. - №11. - С.187-192.
9. Олейнич А.В., Стронгин Б.Г., Ткаченко В.Г. Особенности спектра поглощения упругой энергии в бериллии // Изв. Российской АН. Сер. Физическая. - 1993. - 57, №11. - С.74-78.
10. Стронгин Б.Г., Олейнич А.В., Ткаченко В.Г., Лащук Н.К. К вопросу о применении уравнений Авраами-Коттрелла-Билби и Харпера для интерпретации физической природы неравновесных процессов / Дефекты кристаллической решетки и свойства металлов и сплавов. - Тула: ТулПИ, 1992. - С.33-36.
11. Олейнич А.В., Раранский Н.Д., Стронгин Б.Г. Исследование аномалий дислокационно-примесного взаимодействия в Ве // Металлофизика и новейшие технологии. - 1994. - 16, №4. - С.47-51.
12. Олейнич А.В., Раранский Н.Д., Стронгин Б.Г. Поведение эффективного модуля сдвига и внутреннего трения при образовании инверсного состояния в бериллии // Металлофизика и новейшие технологии. - 1996. - 18, №4. - С.58-62.