

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛА РАЗНОЙ ЧИСТОТЫ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 4,2...300 К

*В.М. Ажжажа, Я.Д. Стародубов, Л.А. Чиркина, В.А. Еленский,
Н.Н. Пилипенко, П.Н. Вьюгов, В.С. Оковит*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина, azhazha@kfti.kharkov.ua, тел. 0572-35-65-02*

Проведены исследования механических свойств, температурной зависимости модуля сдвига и амплитудной зависимости внутреннего трения моно- и поликристаллов тантала разной чистоты в области температур 4,2...300 К. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии аномального изменения предела текучести, модуля сдвига и стартовых напряжений движения дислокаций тантала при низких температурах. Обсуждаются физические модели, объясняющие аномальное уменьшение силовых параметров микро- и макротекучести ниже 100 К.

Свойства металлических материалов, помимо природы, определяются содержанием примесей и кристаллических дефектов, а также их структурным состоянием. Поэтому представляет несомненный интерес изучение структурных параметров и механических свойств моно- и поликристаллов тантала различной чистоты и структурного состояния. Интерес к низкотемпературным исследованиям обусловлен, прежде всего, общими соображениями о малости тепловых колебаний кристаллической решетки и, следовательно, о возможности изучения механических свойств в наиболее чистом виде. В ранее проводившихся исследованиях механических свойств тантала использовался либо металл сравнительно невысокой степени чистоты [1,2], либо исследования проводились в основном при комнатной температуре [3,4]. В настоящей работе представлены результаты исследований механических свойств на сжатие, температурной зависимости модуля сдвига и амплитудной зависимости внутреннего трения моно- и поликристаллов тантала различной чистоты в области 4,2...300 К.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Для исследования использовали монокристаллы тантала, полученные методом бестигельной зонной плавки [5,6], с величиной относительного остаточного сопротивления $R_{ост} = R(300K)/R(4,5 K) = 140$ и поликристаллический тантал после отжига в вакууме $3 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре ~ 2500 К в течение 3 ч с величиной $R_{ост} = 60$ (пруток) и $R_{ост} = 22$ (проволока). Монокристаллы выращивались в направлении $\langle 011 \rangle$ при плавке со скоростью движения зоны 4,5 мм/мин и числом проходов 4. Размеры зерен поликристаллов 2...4 мм. Электроискровым способом были вырезаны образцы размерами 2,4x2,4x3 мм для

исследования механических свойств и 1,2x1,2x22 мм для измерения внутреннего трения. Для удаления деформированного поверхностного слоя использовали механическую полировку поверхности с последующим ее электролитическим травлением на глубину $\sim 70...100$ мкм в растворе, состоящем из $HNO_3 + HF + H_2SO_4 + H_2O$. Анализ примесного состава образцов осуществлялся масс-спектрометрическим методом. Суммарное содержание металлических элементов в монокристаллах тантала составляло $2 \cdot 10^{-3}$ мас.%, содержание азота 10^{-3} мас.%, кислорода $< 3 \cdot 10^{-3}$ мас.% и углерода $4 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Исходные танталовые прутки и проволока содержали азота и углерода 0,01 и 0,015 мас.%, кислорода 0,01 и 0,02 мас.% соответственно, а металлических примесей $\sim 8 \cdot 10^{-3}$ мас.%.

Тантал является весьма активным геттером, способным адсорбировать газы, и только отжиг танталовых образцов при температурах выше 1900 К приводит к их дегазации [7]. Из одинаковых условий отжига поликристаллических образцов следует, что в проволочных образцах, содержащих до отжига большее количество примесей внедрения, чем в прутках, таких примесей больше и после отжига.

Предел текучести $\sigma_{0,2}$ поликристаллического тантала определялся при сжатии со скоростью $3 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ в области 4,2...300 К. Температура от 300 до 200 К достигалась охлаждением авиационного бензина жидким азотом. Изменения микроструктуры после деформации осуществляли на микроскопе МИМ-8. Температурная зависимость модуля сдвига $G(T)$ тантала в интервале 4,2...300 К определялась на установке для измерения внутреннего трения типа обратного крутильного маятника [5]. Измерения $G(T)$ проводились в области амплитудонезависимого внутреннего трения на частоте 0,7 Гц и при амплитуде крутильных затухающих колебаний

$5 \cdot 10^{-5}$. Для оценки параметров микротекучести и дислокационной структуры тантала измерялась амплитудная зависимость внутреннего трения (а.з.в.т.) при фиксированных температурах 4,2; 77; 150; 220 и 300 К.

Из данных измерения а.з.в.т. определялись силовые (стартовые напряжения движения дислокаций, эквивалентные критической амплитуде отрыва дислокаций от точек закрепления $\gamma_{кр}$) и геометрические (длины подвижных дислокационных сегментов L_c) параметры дислокационной структуры поли- и монокристаллов тантала в области температур 4,2... 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование микроструктуры тантала показало, что ростовая структура монокристаллов представляет собой сочетание ступенчатой и ячеистой структур. Микроструктура плоскости (011), параллельной плоскости кристаллизации, носит ступенчатый характер, между ступеньками выявлены цепочки ямок травления, которые, по всей вероятности, являются результатом захвата примесей фронтом кристаллизации и характеризуют степень распределения углерода в кристаллах. Средняя плотность ямок травления для исследуемых монокристаллов составляла $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, для отожженных поликристаллов $8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (пруток) и $2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ (проволока). У монокристаллов тантала была выявлена ориентационная зависимость микротвердости. Более высокие значения микротвердости на плоскости (110), совпадающей с фронтом кристаллизации, по сравнению с микротвердостью на плоскостях, параллельных оси роста кристалла, свидетельствуют о более высокой адсорбционной способности плоскости (011) и анизотропном распределении примесей в кристалле. Коэффициент анизотропии микротвердости (сравнение значений микротвердости разных граней одного кристаллографического пояса) составляет 1,14.

На рис.1 приведены результаты измерения температурной зависимости предела текучести поликристаллического тантала с $R_{oct}=60$ и 22. Обращает на себя внимание немонотонный ход кривых $\sigma_{0.2}(T)$. При понижении температуры ниже 77 К наблюдается уменьшение $\sigma_{0.2}$. Анализ микроструктуры деформированных образцов Та показал, что пластическая деформация при 300, 200 и 77 К осуществляется образованием полос скольжения, а при 4,2 К происходит возникновение и развитие широких двойниковых прослоек во всем объеме образца, т.е. происходит смена вида деформации – переход от скольжения к двойникованию при понижении температуры от 77 до 4,2 К. На рис.2 приведены машинные диаграммы деформации сжатием поликристаллических образцов тантала с $R_{oct}=60$ при температуре 300, 77 и 4,2 К. Видно, что пластическая деформация тантала при 4,2 К начинается при более низких

нагрузках (размеры образцов одинаковы) и развивается преимущественно двойникованием.

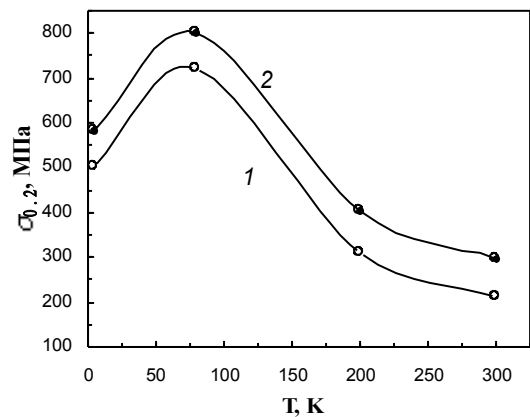


Рис.1. Температурная зависимость предела текучести поликристаллического тантала с $R_{oct}=60$ (1) и $R_{oct}=22$ (2)

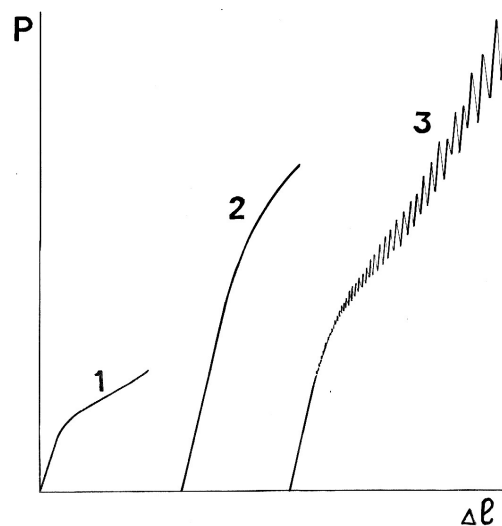


Рис.2. Машинные диаграммы сжатия поликристаллического тантала с $R_{oct}=60$ при 300 (1), 77 (2) и 4,2 К (3)

Характерно, что температурные зависимости модуля сдвига моно- и поликристаллических образцов тантала разной чистоты так же, как и зависимость $\sigma_{0.2}(T)$ обнаруживают немонотонность в области 4,2... 300 К (рис.3). Для монокристаллов ориентации $\langle 011 \rangle$ с $R_{oct}=140$ модуль сдвига линейно растет при понижении температуры в области 300...50 К, а в интервале 50...4,2 К – не зависит от температуры (см. рис.3, кривая 1). Для поликристаллических образцов Та с $R_{oct}=22$ (см. рис. 3, кривая 2) и $R_{oct}=60$ (см. рис. 3, кривая 3), так же как и для монокристаллов с $R_{oct}=140$, характерно наличие независимости $G(T)$ в области температур ниже 110 К. Важно отметить, что ширина области независимости модуля сдвига от температуры не зависит от чистоты тантала: наиболее широкая (4,2...110 К) область наблюдается у поликристаллов с $R_{oct}=60$, а наиболее узкая (4,2...25 К) – с $R_{oct}=22$.

В отличие от монокристаллов для поликристаллов Ta, кроме области независимости $G(T)$, характерно появление двух дефектов модуля ($\Delta G = G_{T1} - G_{T2}$). Температурные области их проявления для более грязного Ta незначительно сдвинуты в область низких температур и фиксируются в интервалах 25...130 и 200...230 К, тогда как для Ta с $R_{ост}=60$ дефекты модуля наблюдаются в областях 110...160 и 240...280 К.

Поскольку исследуемые образцы Ta отличаются не только количеством примесей внедрения (С, О, N), но и плотностью дислокаций ($8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ для более чистого поликристалла и $2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ для поликристалла с $R_{ост}=22$), то можно предположить, что обнаруженные в данной работе дефекты модуля сдвига в низкотемпературной области кривых $G(T)$ являются результатом развития релаксационного процесса, соответствующего перестройке дислокационной структуры под действием внешних знакопеременных напряжений.

Рассмотрим, как с температурой меняются микроскопические параметры дислокационной структуры поли- и монокристаллических образцов тантала ($\gamma_{кр}(T)$, $L_c(T)$) и существует ли подобие в температурных зависимостях микро- и макротекучести тантала.

Результаты измерения амплитудной зависимости внутреннего трения моно- и поликристаллических образцов тантала, обработанные по модели Гранато-Люкке (перестройка данных а.з.в.т. $\delta=f(\gamma)$ в координаты $\ln(\delta \cdot \gamma) = f(1/\gamma)$), позволили получить значения критической амплитуды отрыва дислокаций от точек закрепления $\gamma_{кр}$ и длину подвижного дислокаци-

онного сегмента L_c . Температурные зависимости этих параметров для монокристалла и поликристалла Ta с $R_{ост}=60$ приведены на рис.4. Силовые параметры микротекучести (критическая амплитуда отрыва дислокаций от точек закрепления $\gamma_{кр}$) для поли- и монокристалла (см. рис. 4, кривые 1 и 3), так же как и прочностные параметры макротекучести ($\sigma_{0.2}$) поликристаллического тантала (см. рис.1), претерпевают уменьшение в области температур ниже 150 К. В отличие от предела текучести (см. рис.1) стартовые напряжения движения дислокаций, эквивалентные $\gamma_{кр}$, начинают уменьшаться при более высокой температуре (при 150 против 77 К для $\sigma_{0.2}$) (см. рис.4, кривые 1 и 3). Причем для поликристаллов (кривая 1) абсолютные значения критической амплитуды отрыва дислокаций от точек закрепления заметно больше (кроме значений $\gamma_{кр}$ при 300 К), и зависимость $\gamma_{кр}(T)$ существенно более резкая, чем для монокристаллов (см. рис. 4, кривая 3).

Поскольку в области низких температур основными причинами рассеяния энергии крутильных колебаний при измерении внутреннего трения являются дислокации и точечные дефекты с низкой энергией миграции [9], то границы зерен при анализе кривых а.з.в.т. в области $T < 300$ К рассматриваться не будут. Корректность такого решения подтверждается хорошо известным фактом, что резкая температурная зависимость предела текучести в ОЦК-металлах в области криогенных температур определяется не напряжениями преодоления границ раздела, а сопротивлением кристаллической решетки при данной концентрации линейных и точечных дефектов [10].

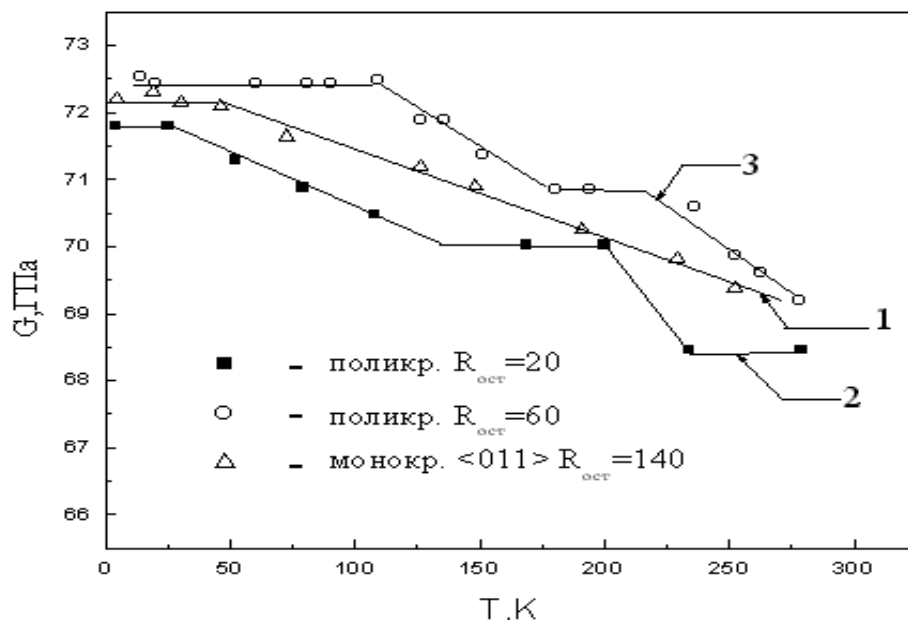


Рис.3. Температурная зависимость модуля сдвига монокристаллического (кривая 1) и поликристаллических образцов Ta с $R_{ост}=22$ (кривая 2) и $R_{ост}=60$ (кривая 3)

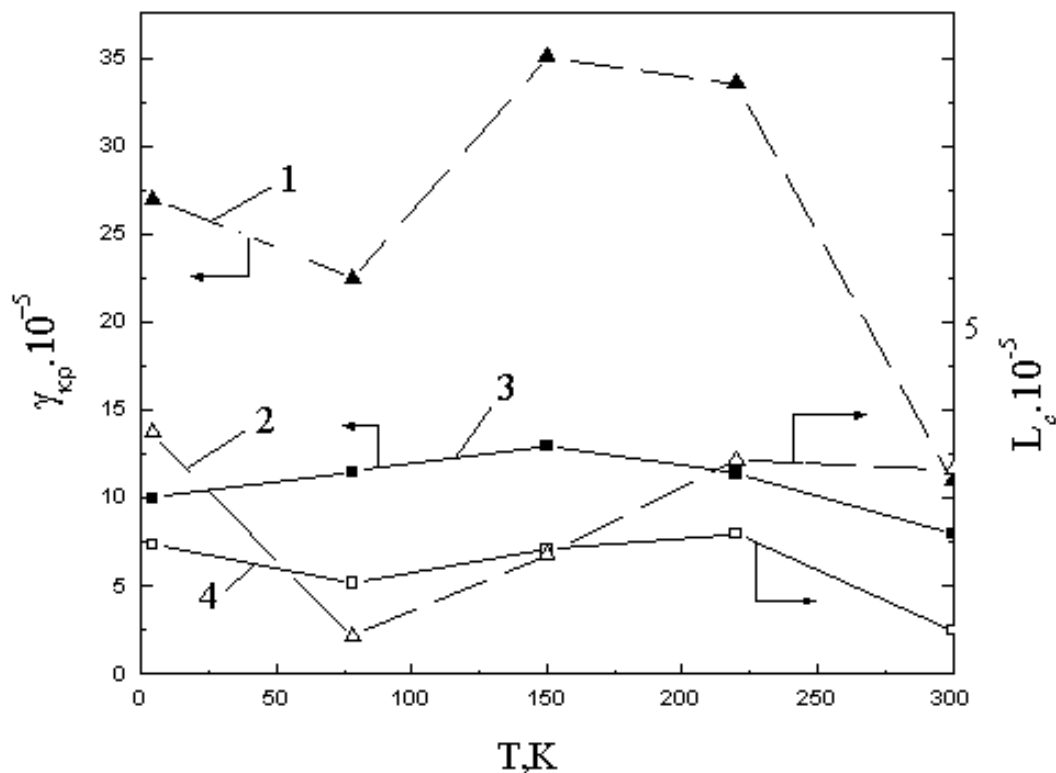


Рис. 4. Температурная зависимость критической амплитуды отрыва дислокаций от “мягких” точек закрепления $\gamma_{кр}$ (кривые 1 и 3) и длины подвижного дислокационного сегмента L_c (кривые 2 и 4) для поликристаллического с $R_{отт}=60$ (кривые 1,2) и монокристаллического с $R=140$ (кривые 3,4) тантала

Как описывалось выше, рассматриваемые моно- и поликристаллические образцы тантала отличаются как по плотности дислокаций, так и по содержанию примесей внедрения (C, O, N). Однако исходя из атомных радиусов углерода, кислорода и азота наибольшие искажения в октаэдрических и тетраэдрических позициях, которые занимают эти атомы внедрения в кристаллической решетке тантала, должны вызывать атомы углерода. Следовательно, и максимальное закрепление дислокаций должно определяться концентрацией атомов углерода.

Учитывая, что величина $\gamma_{кр}$ определяется размером подвижной дислокационной петли L_c , силой связи дислокаций в местах закрепления точечными дефектами или их комплексами и типом дислокаций [9, 11] и сопоставляя зависимости $\gamma_{кр}(T)$ и $L_c(T)$, видим, что в области 300...150 К увеличение $\gamma_{кр}$ обусловлено уменьшением L_c как для более грязного (поликристаллы), так и для более чистого (монокристалл) тантала. Однако при $T < 150$ К такая зависимость (уменьшению $\gamma_{кр}$ соответствует увеличение L_c), хотя и очень слабая, характерна только для монокристалла. Можно предположить, что в случае невысокой плотности дислокаций ($5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$) и низкой концентрации атомов внедрения ($10^{-3} \dots 10^{-4} \text{ мас.}\%$) основной причиной, определяющей уровень стартовых напряжений и их температурную зависимость в области 4,2...300 К, является геометрический фактор сформированной дислокационной структуры – рас-

стояние между “мягкими” центрами закрепления дислокаций.

Для поликристалла (см. рис.4, кривые 1 и 2) при $T < 150$ К характер зависимости $\gamma_{кр}(T)$ и $L_c(T)$ одинаков, т.е. в этом диапазоне температур величину и вид температурной зависимости стартовых напряжений движения дислокаций определяют не геометрические параметры дислокаций, а сила взаимодействия дислокаций с атомами внедрения (в первую очередь с атомами углерода) или переход от скользящих к частичным двойнивающим дислокациям. Второй механизм, определяющий микро- и макротекучесть тантала с высоким содержанием атомов внедрения, представляется предпочтительным, так как увеличение степени закрепления дислокаций при понижении температуры до 4,2 К (см. рис.4, кривая 1) должно инициировать развитие двойникования при более низких напряжениях, чем скольжение в процессе активного нагружения в результате диссоциации винтовых дислокаций $1/2 \langle 111 \rangle$ по схеме [12]: $1/2 [1\bar{1}1] \rightarrow 1/6 [1\bar{1}1] + 1/6 [\bar{1}11] + 1/6 [1\bar{1}\bar{1}]$ или $1/2 [1\bar{1}\bar{1}] \rightarrow 1/3 [\bar{1}\bar{1}1] + 1/6 [1\bar{1}1]$. Действительно при сжатии поликристаллического тантала при 4,2 К пластическая деформация образца осуществлялась главным образом двойникованием (см. рис.2).

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии аномального изменения предела текучести, модуля сдвига и стартовых напряжений движения дислокаций танта-

ла разной степени чистоты при низких температурах.

В литературе описан немонотонный ход зависимости предела текучести от температуры для многих металлов с ОЦК [10,13,14] и ГПУ [15] решетками. Аномалия $\sigma_{0.2}(T)$ в монокристаллах рения (ГПУ-решетка) наблюдалась при $T < 77$ К только для призматического скольжения по системам $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ как в случае особо чистого рения ($R_{\text{ост}} > 20000$), так и для чистого рения ($R_{\text{ост}} \sim 1000$) [15].

Для металлов с ОЦК-решеткой возможными причинами аномалии $\sigma_{0.2}(T)$ при $T < 77$ К могут быть локальные разогревы при активном деформировании, квантово-механическое туннелирование дислокаций через барьеры, переход в сверхпроводящее состояние, смена механизма деформации от скольжения к двойникованию [10,13], немонотонное изменение энергии дефекта упаковки (или модуля сдвига) [14].

К настоящему времени утвердилось мнение, что в области 4,2...300 К пластическая деформация ОЦК-металлов контролируется разными механизмами [10,16]. В области 77...300 К преимущественными механизмами, определяющими зависимость $\sigma_{0.2}(T)$, являются термически активируемое движение винтовых дислокаций, геометрия движения винтовых скользящих дислокаций и атомы внедрения как центры торможения дислокаций.

В диапазоне 4,2...77 К ответственными за температурную зависимость термоактивируемой части предела текучести ОЦК-металлов являются напряжения Пайерлса-Набарро. При $T < 77$ К поперечное скольжение винтовых дислокаций по плоскостям $\{112\}$ и $\{110\}$, наблюдаемое при комнатной температуре, вырождается и переходит в скольжение винтовых дислокаций только по плоскостям $\{110\}$ [17]. Однако в ряде случаев температурно-зависящая часть напряжения, определяемая близкодествующими силами, оказывается меньше для частичных двойникующих дислокаций, чем для скользящих [18]. Это возможно из-за меньшей величины вектора Бюргерса двойникующей дислокации по сравнению со скользящей [12, 18], либо из-за большей равновесной ширины перегиба на двойникующих дислокациях.

Поскольку напряжение диссоциации винтовой дислокации σ_d с образованием частичной двойникующей дислокации равно $\sigma_d = \gamma^*/3b$, а $\gamma^* = Gb^2/2\pi\omega$, то $\sigma_d = Gb/6\pi\omega$, где γ^* - энергия дефекта упаковки; b - вектор Бюргерса частичной двойникующей дислокации; ω - равновесная ширина расщепленной двойникующей дислокации.

Как показано в данной работе, в области аномалии предела текучести (4,2...77 К) модуль сдвига тантала также проявляет аномалию в виде плато на температурной зависимости в области 4,2...110 К для поликристалла с $R_{\text{ост}} = 60$. Следовательно, напряжение диссоциации винтовой дислокации с образованием частичных двойникующих дислокаций будет развиваться интенсивно при более низких

напряжениях, что и наблюдается в эксперименте (см. рис.1 и 2).

Таким образом, можно сделать заключение, что одной из возможных причин аномального уменьшения предела текучести и силовых параметров микротекучести является немонотонное изменение модуля сдвига (энергии дефекта упаковки), что обуславливает переход от скольжения к развитому двойникованию тантала при $T < 100$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.М.Савицкий, Г.С.Бурханов *Металловедение тугоплавких металлов и сплавов*. М.: "Наука", 1967, 323 с.
2. *Тугоплавкие металлы и сплавы*. Под ред. Бурханова Г.С. и Ефимова Ю.В. М.: "Металлургия", 1986, 352 с.
3. Е.В.Оттенберг, А.Н.Мироничева, П.С.Максудов и др. Получение, структура и механические свойства монокристаллов тантала // *Высокочистые и монокристаллические металлические материалы*. М.: "Наука", 1987, с.57-61.
4. Г.С.Бурханов, Е.В.Оттенберг, А.Н.Мироничева. Структура и свойства монокристаллов тантала, полученных различными способами // *Высокочистые вещества*, 1993, №4, с.20-25.
5. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, В.А.Еленский и др. Получение монокристаллов тантала зонной перекристаллизацией // *ВАНТ. Серия: «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 1998, вып.1(2), с.63-71.
6. В.М. Ажажа, В.А. Еленский, З.Г. Карлина, Н.Н. Пилипенко. Особенности микроструктуры монокристаллов рения и тантала при выращивании их зонной перекристаллизацией // *ВАНТ. Серия: «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2000, №5, с.12-18.
7. В.М.Ажажа, Ю.П.Бобров, П.Н.Вьюгов и др. Взаимодействие тантала с остаточными газами при нагреве в вакууме // *ВАНТ. Серия: «Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)»*. 1994, вып.1(27), с.3-6.
8. Гиндин И.А., Коваленко В.И., Оковит В.С. и др. // *Заводская лаборатория*. 1970, №11, с.1397-1399.
9. *Ультразвуковые методы исследования дислокаций*. М.: ИИЛ, 1963, с.27-56.
10. В.И.Старцев, В.Я.Ильичев, В.В.Пустовалов. *Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах*. М.: «Металлургия», 1975, 328с.
11. C.F.Burdett // *Phil.Mag*, 1971, v.24, p 1459-1464.
12. A.W.Sleeswyk // *Phil.Mag*. 1963, v.8, №93, p.1467-1486.

13. И.А.Гиндин, Я.Д.Стародубов // *ФММ*. 1963, т.15, вып.5, с.736-747.
14. И.А. Гиндин, Л.А. Чиркина, В.С. Оковит, Б.А. Хинкис // *Металлофизика*. 1984, т.6, №4, с.83-85.
15. И.А.Гиндин, Л.А.Чиркина, В.С.Оковит и др. // *ВАНТ, Серия: Общая и ядерная физика*. 1983, вып.1(2), с.95-96.
16. И.А.Гиндин, Л.А.Чиркина // *ФММ*. 1977, т.43, вып.1, с.180-187.
17. В.Г.Курдюмов. *Физические процессы пластической деформации при низких температурах*. Киев: "Наукова думка", 1974, 107 с.
18. V.F.Moiseev, V.I.Trefilov // *Phys.stat.sol.* 1966, v.18, p.881.

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ ПОЛІ- І МОНОКРИСТАЛІЧНОГО ТАНТАЛУ РІЗНОЇ ЧИСТОТИ В ОБЛАСТІ ТЕМПЕРАТУР 4,2...300 К

*В.М. Ажжа, Я.Д. Стародубов, Л.А. Чиркіна, В.А. Єленський,
М.М. Пилипенко, П.Н. В'югов, В.С. Оковит*

*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»,
м. Харків, Україна, azhazha@kipt.kharkov.ua, тел. 0572-35-65-02*

Проведено дослідження механічних властивостей, температурної залежності модуля зрушення й амплітудної залежності внутрішнього тертя моно- і полікристалів танталу різної чистоти в області температур 4,2...300 К. Отримані експериментальні дані свідчать про наявність аномальної зміни границі текучості, модуля зрушення і стартових напруг руху дислокацій танталу при низьких температурах. Обговорюються фізичні моделі, що пояснюють аномальне зменшення силових параметрів мікро- і макротекучості нижче 100К.

MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURAL PARAMETERS OF POLY- AND SINGLECRYSTAL OF TANTALUM OF DIFFERENT PURITY AT THE TEMPERATURES OF 4,2... 300 K

*V.M.Azhazha, Ya.D.Starodubov, L.A.Chirkina, V.A.Elensky,
M.M.Pylypenko, P.N.V'yugov, V.S.Okovit*

*National Science Center "Kharkov institute of physics and technology",
Kharkov, Ukraine, azhazha@kipt.kharkov.ua, тел. 0572-35-65-02*

The researches of mechanical properties, temperature dependence of shear modulus and amplitude dependence of internal friction single- and polycrystals of tantalum of different purity are conducted at the temperatures of 4,2... 300 K. The obtained experimental data show anomalous change of yield strength, shear modulus and starting stresses of motion dislocations of tantalum at low temperatures. The physical analogs, which are explaining anomalous decreasing of power parameters of micro and macro yielding, lower than 100 K are discussing.