

Краткие сообщения

Влияние α – β -перехода на ползучесть твердого азота

Л.А. Алексеева, М.А. Стржемечный

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина,
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: alekseeva@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 24 декабря 2011 г., после переработки 16 февраля 2012 г.

Измерены параметры ползучести твердого азота в области температур 32,1–39,9 К, содержащей точку $T_{\alpha\beta} = 35,61$ К полиморфного превращения. Обнаружено существенное увеличение скорости установившейся ползучести образцов при переходе из низкотемпературной кубической α -фазы в высокотемпературную гексагональную β -фазу. Этот эффект объясняется тем, что, несмотря на уменьшение числа плоскостей скольжения (что могло бы привести к росту жесткости кристалла), в β -фазе играют важную роль два фактора, определяющих ее повышенную пластичность. Одним из этих факторов является исчезновение ориентационного порядка, что сказывается на пластификации материала; другим фактором, также связанным с отсутствием ориентационного порядка, является существенное различие в структуре и подвижности дислокаций.

Виміряно параметри повзучості твердого азоту в області температур 32,1–39,9 К, яка вміщує точку поліморфного перетворення $T_{\alpha\beta} = 35,61$ К. Виявлено суттєве збільшення швидкості повзучості зразків, що встановилася, при переході з низькотемпературної кубічної α -фази до високотемпературної гексагональної β -фази. Цей ефект пояснюється тим, що, незважаючи на зменшення кількості площин ковзання (що могло б привести до зростання жорсткості кристалу), у β -фазі грають важливу роль два фактори, які визначають її підвищену пластичність. Одним з цих факторів є зникнення орієнтаційного упорядкування, що позначається на пластифікації матеріалу; іншим фактором, також пов'язаним з відсутністю орієнтаційного порядку, є суттєва відмінність у структурі та рухливості дислокацій.

PACS: 62.20.F– Деформация и пластичность;
64.60.Cn Переходы порядок–беспорядок;
62.20.Hg Ползучесть.

Ключевые слова: кубическая α -фаза, гексагональная β -фаза, твердый азот, ползучесть, подвижность дислокаций.

1. Введение

В связи с развитием планетарной науки в последнее время возобновился интерес к реологическим [1] и прочностным свойствам криокисталлов, в том числе к твердому азоту, который может быть образующим материалом таких планет, как Тритон, спутник Нептуна, и сам Нептун. Это было обнаружено при анализе данных космического зонда Voyager, полученных в 1989 г. Это обстоятельство было одним из мотивационных стимулов для нашего намерения исследовать пластичность твердого азота.

Твердый азот при $T_{\alpha\beta} = 35,61$ К претерпевает структурный фазовый переход, связанный с изменением упорядоченности ориентационной подсистемы [2]. При этом кристаллическая структура N_2 из гранецентрированной кубической $Pa3$, в которой оси молекул ориентированы вдоль четырех пространственных диагоналей куба, переходит в гексагональную $P6_3/mmc$. В точке $T_{\alpha\beta}$, естественно, испытывают скачок все физические величины твердого азота, но что для нас важно, происходит скачок молярного объема, относительная величина которого составляет [3] 0,75%. Для β -фазы характерно ориентационное разупорядочение. Влияние этого фазового превращения на пластичность

твердого азота не было изучено, хотя его возможность ранее обсуждалась [4]. Значительное различие скорости ползучести ниже и выше точки структурного превращения было обнаружено в твердом метане [5] и приписано влиянию фазового перехода. Основной задачей настоящего исследования было установить, как изменяется пластичность твердого азота при переходе через точку фазового превращения, и предложить разумное объяснение с учетом роли присутствующего (или отсутствующего) ориентационного порядка, который в твердом азоте сильно зависит от температуры [6,7] даже в упорядоченной фазе (в отличие от таких трехатомных кристаллов, как CO_2 [8]).

2. Методика эксперимента

Образцы твердого азота (цилиндры длиной 30 мм, диаметром около 5–6 мм с утолщениями до 20 мм на концах, в которые вмораживались «захваты») выращивали из жидкой фазы N_2 в стеклянной, охлаждаемой холодными парами ^4He ампуле проточного криостата. Специальное устройство с высоким регулируемым теплосоппротивлением, помещенное на входе в криостат, позволяло избежать переохлаждения ампулы. При скоростях роста 0,2–0,5 мм/мин были получены достаточно прозрачные крупнокристаллические (размером зерен 2,5–3 мм) образцы. Освобожденные от стенок ампулы азотные кристаллы примерно 30–40 мин отжигались вблизи точки плавления и после охлаждения столько же времени выдерживались при выбранной температуре. Диаметр образцов измеряли с помощью длиннофокусного микроскопа МБС-2, приращение их длины — с помощью индуктивного датчика перемещений с точностью 10^{-5} см. Температуру кристаллов измеряли на обоих торцах полупроводниковыми термометрами с точностью 0,02 К. Нагрузку к образцам прикладывали с помощью рычажных весов типа «коромысло», одно из плеч которого было заведено в ампулу для их выращивания и связано с растягивающим штоком. Зависимости $\epsilon(t)$ относительного удлинения образцов в результате приложения постоянного напряжения σ непрерывно регистрировали потенциометром КСП-4.

Экспериментальная процедура состояла в следующем. Начальную температуру выбирали достаточно близкой к точке фазового перехода, и при этой температуре производили измерение зависимости $\epsilon(t)$. Напряжение σ для первых экспериментов выбиралось достаточным для того, чтобы точность определения величины деформации была высокой, но такой, чтобы образец был далек от режима его разрушения в процессе двух последовательных нагружений — ниже и выше $T_{\alpha\beta}$. После завершения измерений ниже точки перехода положение коромысла жестко фиксировали. Затем температура повышалась немного выше перехода, и при той же нагрузке образец испытывался в β -фазе. При

этом при расчете начальной деформации в β -фазе учитывалось увеличение длины образца, вызванное как скачком молярного объема на переходе, так и тепловым расширением.

3. Результаты и их обсуждение

Температуры образца составляли $T_\alpha = 35,5$ К в α -фазе и $T_\beta = 37,9$ К в β -фазе. На рис. 1 показана зависимость деформации растяжения N_2 в режиме ползучести в обеих фазах при постоянном напряжении $\sigma = 88,2$ кПа.

При анализе кривой ползучести в β -фазе были учтены как скачок объема на переходе, так и вклад теплового расширения в результате нагрева на 2,4 К. По данным рентгеновских измерений [3] коэффициент объемного расширения в окрестности перехода составляет величину $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а скачок объема 0,75%. В результате получено, что приращение длины образца, не вызванного нагрузкой, равно 0,41%. Эту величину следует прибавить к значению удлинения сразу после установления нового теплового равновесия после нагрева и высвобождения коромысла. Кстати, увеличение площади сечения образца в результате переходных процедур составляет 0,82%. Это означает, что реальное напряжение в β -фазе будет на соответствующую величину ниже номинального значения в предположении фиксированных размеров образца.

На рис. 1 видно, что для выбранного напряжения реализуются две стадии ползучести. Первая стадия неустановившейся ползучести характеризуется непрерывным уменьшением скорости деформации $d\epsilon/dt$. С ростом времени возникает явно выраженный переход к стадии установившейся ползучести, для которой характерно соотношение $\epsilon = At + \text{const}$ и постоянство величины скорости деформации ($d\epsilon/dt = A$). Видно также, что скорость ползучести $d\epsilon/dt$ претерпевает существенное изменение при пересечении критической

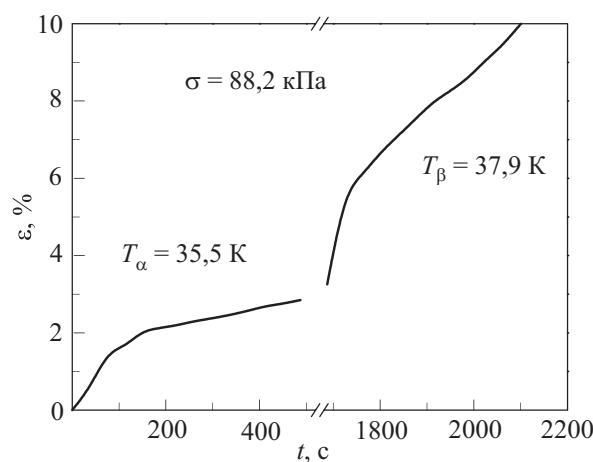


Рис. 1. Кривые ползучести твердого азота выше и ниже температуры фазового перехода $T_{\alpha\beta}$.

температуры $T_{\alpha\beta}$, что свидетельствует о завершении фазового превращения в кристалле при температурах между стартовой и конечной.

Для описания зависимости $\varepsilon(t)$ переходных стадий использовали две функции: степенную $\varepsilon(t) = at^b$ и логарифмическую

$$\varepsilon(t) = \alpha \ln(\beta t + 1). \quad (1)$$

Логарифмическая зависимость соответствует чисто дислокационному режиму, а степенная предполагает заметное влияние вакансий на подвижность дислокаций. Подгонка показала, что фактор соответствия у логарифмической функции заметно выше, чем у степенной, причем это более ярко выражено в α -фазе ($R^2 \simeq 0,98$ против 0,93). Заметим, что энергия связи на частицу азота в кристалле составляет величину около 1000 К [2], концентрация вакансий $n_{vac} \propto \exp(-H/kT)$ при температурах в районе 35 К должна быть очень малой, что делает вклад термодинамически равновесных вакансий несущественным. Для логарифмической функции (1) подгонка (см. рис. 2) дала следующие значения параметров $\alpha = (2,24 \pm 0,34)\%$; $\beta = (0,010 \pm 0,002) \text{ с}^{-1}$. Величина $1/\beta = 100 \text{ с}$.

На рис. 3 приведена кривая ползучести в β -фазе; время отсчитывается с момента высвобождения коромысла; при построении графика учтены изменения длины, вызванные скачком объема на переходе и тепловым расширением. Подгонка для логарифмического закона дала следующие значения параметров: $\alpha = (2,75 \pm 0,23)\%$; $\beta = (0,027 \pm 0,003) \text{ с}^{-1}$. Величина характеристического времени $1/\beta$ составила 36,6 с.

Сравнивая кривые ползучести на рис. 1, отметим два факта. Первый факт состоит в том, что установившаяся скорость ползучести $\dot{\varepsilon}$ при фиксированной нагрузке в β -фазе (0,64 %/мин) существенно выше (в 4,6 раза), чем в α -фазе (0,14 %/мин). На первый взгляд, такое соотношение может показаться странным, поскольку (если проигнорировать возможное более ак-

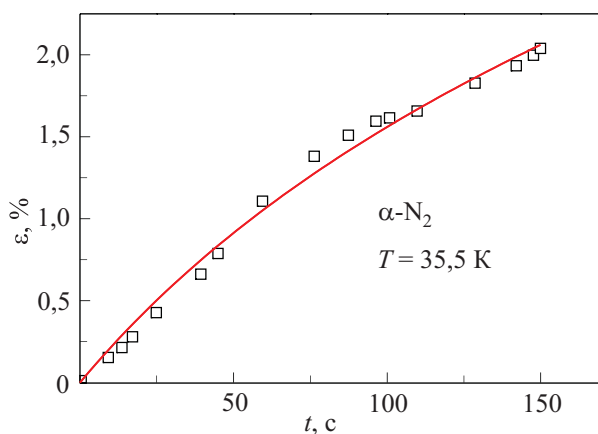


Рис. 2. Ползучесть α -азота на неустановившейся стадии. Кривая: подгонка в предположении логарифмического закона.

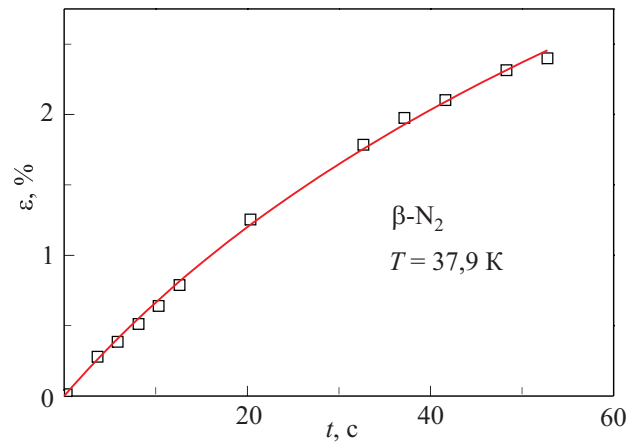


Рис. 3. Ползучесть β -азота на неустановившейся стадии. Кривая: подгонка в предположении логарифмического закона.

тивное деформационное упрочнение в ГЦК фазе) в гексагональной β -фазе имеется только одна плоскость легкого скольжения, тогда как в кубической α -фазе — четыре. Однако следует учесть следующие два обстоятельства, которые сильно облегчают продвижение дислокаций в β -фазе. Во-первых, поскольку в β -фазе молекулы вращаются в режиме, близком к свободному, сильные квадрупольные взаимодействия в значительной мере исчезают в результате усреднения по времени, что делает кристалл азота значительно менее жестким, т.е. рельеф Пайерлса заметно понижается. Во-вторых, в ориентационно упорядоченной α -фазе дислокации расщеплены и при своем движении должны создавать антифазную границу [9], что оказывается сильным тормозящим фактором. В β -фазе все молекулы идентичны, и указанное обстоятельство отсутствует. Вторым фактом, достойным внимания, является существенное ускорение (примерно в 3 раза) релаксации при переходе к установившейся стадии ползучести. Этот факт также свидетельствует о более легком преодолении барьеров движущимися дислокациями.

4. Выводы

1. Исследована ползучесть кристаллов азота при фиксированной нагрузке выше и ниже точки ориентационного фазового перехода при 35,6 К. Обнаружено, что установившаяся скорость ползучести в гексагональной β -фазе примерно в 4,6 раза выше, чем в кубической α -фазе.

2. Значительное увеличение скорости ползучести в высокотемпературной фазе связывается с двумя факторами: с «исчезновением» квадрупольных сил, которое обязано почти свободному вращению молекул, и с увеличенной подвижностью дислокаций в β -фазе, которая обязана отсутствию сдерживающего влияния ориентационного порядка, присутствующего в α -фазе.

Авторы признательны Ю.Е. Стеценко за разработку дополнительного устройства к криостату, В.Д. Нацкику за полезное обсуждение результатов, Н.Г. Бурме за модификацию системы измерения температуры, Э.И. Индану за помощь в проведении экспериментов и Н.Н. Гальцову за помощь в техническом оформлении.

1. Ya. Yamashita, M. Kato, and M. Arakawa, *Icarus* **207**, 972 (2010).
2. *The Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), AIP Press, Woodbury (1997).
3. И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, А.И. Эренбург, *ФНТ* **1**, 359 (1975) [*Low Temp. Phys.* **1**, 178 (1975)].
4. А.В. Леонтьева, Ю.С. Строилов, И.Н. Крупский, в сб.: *Физика конденсированного состояния* (1971), XIV, с. 81.
5. В.А. Романуша, А.В. Леонтьева, А.Ю. Прохоров, *ФНТ* **12**, 545 (1986) [*Low Temp. Phys.* **12**, 309 (1986)].
6. J.R. Brookeman, M.M. McEnnan, and T.A. Scott, *Phys. Rev.* **B4**, 3661 (1971).
7. Н.Н. Гальцов, О.А. Кленова, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **28**, 517 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 365 (2002)].
8. В.В. Данчук, А.А. Солодовник, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **33**, 783 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1600 (2007)].
9. M.A. Strzhemechny and R.S. Ruoff, *Effect of Orientational Ordering on Plasticity of C₆₀ vs. Other Molecular Crystals*, in: *Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes*, K. Kadish and R. Ruoff (eds.), Electrochemical Soc., Pennington (1995), Vol. 2, p. 973.

Effect of α - β transition on the creep of solid nitrogen

L.A. Alekseeva and M.A. Strzhemechny

The creep parameters of solid nitrogen within the temperature range containing the point $T_{\alpha\beta} = 35.61$ K of polymorphic transformation have been measured. An appreciable increase of the steady-state creep rate has been documented when going from the low-temperature cubic α phase to the high-temperature hexagonal β phase. This phenomenon is explained by the fact that, in spite of the fewer slip planes (which could entail hardening) two other factors play a decisive role. One of them is the disappearance of the orientational ordering, which results in a plastification of the material; the other factor, which is also related to the orientational ordering, is a significant difference in the structure and mobility of dislocations in the two phases.

PACS: 62.20.F— Deformation and plasticity;
64.60.Cn Order-disorder transformations;
62.20.Hg Creep.

Keywords: cubic α phase, hexagonal β phase, solid nitrogen, creep, mobility of dislocations.